

UNIVERSIDADE FEDERAL DE JUIZ DE FORA
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Alysson Miranda de Freitas

**Estudo dos Parâmetros de Emissão Laser de
Vidros Fosfatos Dopados com Nanocristais
de ZnTe e Co-dopados com Íons de Yb^{3+}**

Juiz de Fora
4 de agosto de 2015

Alysson Miranda de Freitas

Estudo dos Parâmetros de Emissão Laser de Vidros Fosfatos Dopados com Nanocristais de ZnTe e Co-dopados com Íons de Yb³⁺

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Física da Universidade Federal de Juiz de Fora, como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Física.

Orientador: Prof. Dr. Virgílio de Carvalho dos Anjos

Juiz de Fora

4 de agosto de 2015

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus por sempre ter me abençoado.

Aos meus pais, Carlos Roberto e Maria Aparecida, à minha irmã Gláucia, e à minha noiva Fernanda, pelo apoio e incentivo nesta árdua caminhada, e por tudo o que fizeram por mim.

Ao meu orientador professor Virgílio de Carvalho dos Anjos, pela amizade, por sua paciência, dedicação, e pelos ensinamentos a mim transmitidos, pelos quais sou profundamente grato.

A todos os professores e funcionários do Departamento de Física da UFJF, em especial à professora Maria José Valenzuela Bell pela grande colaboração para a realização deste trabalho e ao secretário da pós-graduação, Domingos.

Aos amigos do Grupo de Espectroscopia e Engenharia de Materiais, em especial ao Alexandre Pinheiro, Alexandre Peixoto, Geraldo, Rodrigo Falci e Luiz Paulo, pela assistência e disponibilidade em me ajudar.

Ao professor Noelio de Oliveira Dantas do LNMIS da UFU, pelo fornecimento das amostras estudadas neste trabalho e pela produtiva parceria.

Aos amigos da pós-graduação, que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho, e pela grande e eterna amizade que construímos.

Aos meus familiares e amigos, que sempre me apoiaram e incentivaram em meus estudos.

À CAPES e à FAPEMIG, pelo suporte financeiro, e à UFJF pela infraestrutura.

*A mente que se abre
a uma nova idéia
nunca voltará ao seu
tamanho original.
Albert Einstein*

RESUMO

Neste trabalho, propomos uma nova matriz vítrea, denominada de PZABP, de composição nominal $60P_2O_5 \cdot 15ZnO \cdot 5Al_2O_3 \cdot 10BaO \cdot 10PbO$, em mol %, nanoestruturada com nanocristais de ZnTe e dopada com íons de Yb^{3+} e avaliamos a viabilidade de utilização deste material para aplicações em dispositivos fotônicos, tais como, lasers de alta potência, fibras ópticas lasers, lasers de pulsos ultra-curtos e lasers sintonizáveis na região do infravermelho. As amostras foram produzidas através do método de fusão-resfriamento, sendo confeccionado dois conjuntos. Um deles, PZABP + xYb, foi dopado apenas com íons de Yb^{3+} em concentrações que variam de 0% a 10%, em wt%, com acréscimos de 1%. Outro conjunto, PZABP + 1ZnTe + xYb, foi dopado com 1% de nanocristais semicondutores de ZnTe e íons de Yb^{3+} em concentrações que variam de 0% a 5%, em wt%. As propriedades ópticas das amostras e as interações entre os íons de Yb^{3+} vizinhos e entre os nanocristais de ZnTe e os íons Yb^{3+} foram estudadas através das técnicas de Absorção Óptica, Fotoluminescência e Fotoluminescência Resolvida no Tempo. A Espectroscopia de Lente Térmica e a técnica de Capacidade Térmica Volumétrica, também conhecida como ρc , foram utilizadas para caracterizar as propriedades térmicas das amostras. Alguns dos principais parâmetros que analisam o desempenho e o limiar de ação laser do material foram estimados a partir da determinação das seções de choque de absorção e emissão dos íons de Yb^{3+} quando inseridos nessa matriz. De forma geral, a matriz vítrea PZABP demonstrou-se um excelente material hospedeiro para os íons de Yb^{3+} por apresentar uma ampla janela óptica, ser tolerante a altas concentrações de dopantes e não formar aglomerados de íons de Yb^{3+} , garantindo assim uma boa qualidade óptica para aplicações em fotônica. Parâmetros importantes como o tempo de vida e a eficiência quântica do material apresentaram valores comparáveis aos encontrados na literatura. Foi verificado que a presença dos nanocristais de ZnTe intensificou a emissão dos íons de Yb^{3+} , indicando que houve transferência de energia entre os nanocristais e os íons. Com relação a análise térmica, foram encontrados valores desejáveis para aplicações que envolvem ambientes superaquecidos. A alta difusividade e condutividade térmica das amostras as permitem dissipar calor rapidamente e a baixa variação do caminho óptico com a temperatura (ds/dT) indica que o feixe não sofre desvios muito acentuados no interior da cavidade óptica. Os parâmetros de emissão laser encontrados estão comparáveis aos de outras matrizes vítreas já estudadas, embora a presença dos nanocristais de ZnTe pareça prejudicar esses parâmetros. Portanto, de acordo com os resultados encontrados e com base nas possíveis melhoras que podem ser realizadas, concluímos que a matriz vítrea PZABP nanoestruturada com nanocristais semicondutores de ZnTe e dopada com íons de Yb^{3+} é um material viável para aplicações em dispositivos fotônicos de alta potência.

Palavras chaves: Vidros fosfatos. Nanopartículas semicondutoras. Íons terras-raras. Luminescência. Lente Térmica. Parâmetros de emissão laser.

ABSTRACT

In this work, we have proposed a new glass matrix, called PZABP, with nominal composition $60P_2O_5 \cdot 15ZnO \cdot 5Al_2O_3 \cdot 10BaO \cdot 10PbO$, in mol %, nanostructured with ZnTe semiconductor nanocrystals and doped with Yb^{3+} ions, then, we analyzed its availability to photonics devices application like high power lasers, optical fiber lasers, ultra-short pulses lasers and tunable lasers in the infrared region. The samples were produced by fusion method, being made two sets. One, PZABP + xYb, was doped with Yb^{3+} ions at various concentrations from 0% to 10%, in wt%. The other one, PZABP + 1ZnTe + xYb, was doped with semiconductors nanocrystals of ZnTe and Yb^{3+} ions at concentrations from 0% to 5%, in wt%. The optical properties of the samples and the interactions between neighbors Yb^{3+} ions and between semiconductors nanocrystals of ZnTe and Yb^{3+} ions were studied by Optical Absorption, Photoluminescence and Time Resolved Photoluminescence techniques. Thermal Lens Spectroscopy and Heat Volumetric Capacity, also known as ρc , were used to characterize the thermal properties of the samples. The main parameters that avail the performance laser and the threshold action laser were estimated by the determination of absorption and emission cross section of the Yb^{3+} ions when they are inserted in this matrix. The PZABP glass matrix showed to be an excellent host material to Yb^{3+} ions because it presents a large optical window, it is tolerant to high dopants concentration and not showed Yb^{3+} clusters. Important parameters like lifetime and quantum efficiency showed values comparable to others found in the literature. It was verified that the presence of ZnTe nanocrystals had enhanced the emission of the Yb^{3+} ions, indicating that have occurred energy transfer between ZnTe nanocrystals and Yb^{3+} ions. Thermal properties have presented interesting values to applications that involved superheated environment. The high thermal diffusivity and high thermal conductivity allow the sample to dissipate the heat quickly. The low variation of the optical path with the temperature (ds/dT) indicate that the laser beam not strongly deviates into the optical cavity. The laser performance parameters obtained are comparable to the other glass matrix found in the literature, although the presence of the ZnTe nanocrystals seems to prejudice these parameters. According with the results found and the improvement that could be done, we have conclude that the glass matrix PZABP nanostructured with semiconductores nanocrystals of ZnTe and doped with Yb^{3+} ions is a viable material to application in high power photonics devices materials.

Keywords: Phosphate Glasses. Semiconductors nanocrystals. Rare-earth ions. Photoluminescence. Thermal Lens. Laser performance parameters.

LISTA DE FIGURAS

| | | |
|-------------|--|----|
| Figura 1.1 | – Representação bidimensional (a) do arranjo cristalino simétrico e periódico de um cristal de composição A_2O_3 ; (b) da rede do vidro de mesma composição, na qual fica caracterizada a ausência de simetria e de periodicidade (3). | 19 |
| Figura 1.2 | – Variação do volume específico de um vidro e de um cristal em função da temperatura (6). | 20 |
| Figura 1.3 | – Variação da temperatura de transição vítrea (T_g) com a taxa de resfriamento (β), onde $\beta_3 > \beta_2 > \beta_1$ (6). | 21 |
| Figura 1.4 | – Distribuição de dopantes no interior de uma matriz vítrea (7). | 22 |
| Figura 1.5 | – Distribuição dos níveis de energia do íon entre as bandas de condução e de valência do vidro (7). | 23 |
| Figura 1.6 | – Unidades tetraédricas com conectividades $Q^{(3)}$, $Q^{(2)}$, $Q^{(1)}$ e $Q^{(0)}$, respectivamente. Os átomos de Oxigênio, na cor magenta, são conectados aos átomos de Fósforo, na coloração azul, por meio de uma ponte de Oxigênio O - P - O (7). | 24 |
| Figura 1.7 | – Distribuição de carga nos orbitais $4f$, $5s$, $5p$ e $6s$ do íon Gd^{3+} (12). | 26 |
| Figura 1.8 | – Níveis de energia dos íons terras-raras e algumas possíveis emissões desses íons. Os comprimentos de onda das emissões estão em μm (9). | 27 |
| Figura 1.9 | – Estrutura de níveis de energia do íon Yb^{3+} . | 28 |
| Figura 1.10 | – Esquema para a oscilação plasmônica de uma esfera, mostrando o deslocamento da nuvem de elétrons de condução em relação ao núcleo. | 29 |
| Figura 1.11 | – Representação da densidade de estados em função do tamanho das nanopartículas devido ao efeito de confinamento quântico. | 30 |
| Figura 1.12 | – Emissão das nanopartículas semicondutoras de CdSe e ZnS de diferentes tamanhos. | 31 |
| Figura 2.1 | – Interação da radiação eletromagnética com a matéria, onde I_0 , I , I_E , I_R , I'_E , I_A são as intensidades da radiação incidente, transmitida, espalhada, refletida, emitida e absorvida, respectivamente (7). | 35 |
| Figura 2.2 | – Diagrama dos mecanismos de espalhamento Raman e Rayleigh. | 38 |
| Figura 2.3 | – Representação do espalhamentos Rayleigh, Raman Stokes e anti-Stokes para o Tetracloreto de Carbono (30). | 40 |
| Figura 2.4 | – Ilustração do estado inicial e final do sistema "átomo + radiação". No estado inicial o átomo está no estado $ a_i\rangle$ e a radiação possui $n_{\vec{k}\sigma}$ fótons. No estado final, o átomo está no estado $ a_f\rangle$ e a radiação possui $n_{\vec{k}\sigma} + 1$ fótons. | 43 |
| Figura 2.5 | – Ilustração do estado inicial e final do sistema "átomo + radiação". No estado inicial o átomo está no estado $ a_i\rangle$ e a radiação possui $n_{\vec{k}\sigma}$ fótons. No estado final, o átomo está no estado $ a_f\rangle$ e a radiação possui $n_{\vec{k}\sigma} - 1$ fótons. | 44 |
| Figura 2.6 | – Sistema de coordenadas esféricas utilizadas no cálculo da integral 2.1.49 | 46 |
| Figura 2.7 | – Representação do decaimento do nível de maior (2) para o de menor energia (1) via processos multifôtons. | 51 |

| | | |
|-------------|---|----|
| Figura 2.8 | – Transferência de energia radiativa ressonante. | 52 |
| Figura 2.9 | – Transferência de energia não radiativa ressonante. | 52 |
| Figura 2.10 | – Transferência de energia assistida por fônons. | 53 |
| Figura 2.11 | – Efeito de lente térmica convergente.(43) | 54 |
| Figura 2.12 | – Efeito de lente térmica divergente.(43) | 55 |
| Figura 2.13 | – Esquema da posição geométrica dos feixes na configuração de feixe duplo no modo descasado. | 55 |
| Figura 3.1 | – Imagens das amostras (a) Conjunto de amostras PZABO + xYb. (b) Conjunto de amostras PZABP + 1ZnTe + xYb. | 60 |
| Figura 3.2 | – Esquema do princípio de funcionamento básico de um espectrômetro. | 61 |
| Figura 3.3 | – Espectrômetro <i>Shimadzu</i> , modelo UV - 2550. | 61 |
| Figura 3.4 | – Espectrômetro MPA FT - NIR da <i>Bruker</i> | 62 |
| Figura 3.5 | – Espectrômetro T64000 da <i>Horiba Jobin Yvon</i> equipado com um detector de carga acoplada (CCD) e um microscópio confocal BX41 da <i>Olympus</i> | 63 |
| Figura 3.6 | – (a) Circuito óptico do espectrômetro <i>Horiba Jobin Yvon</i> T64000. (b) Esquema de fendas e redes de difração do modo duplo subtrativo. | 64 |
| Figura 3.7 | – Montagem experimental da técnica de Fotoluminescência. | 65 |
| Figura 3.8 | – Montagem experimental da técnica de Fotoluminescência Resolvida no Tempo. | 66 |
| Figura 3.9 | – Adaptação da montagem para a redução da incerteza nos resultados (43). | 67 |
| Figura 3.10 | – Montagem experimental da técnica de Lente Térmica (43). | 68 |
| Figura 3.11 | – Sinal de lente térmica obtido no osciloscópio. A curva em azul representa o sinal do laser de excitação que é utilizado como trigger, iniciando o processo de aquisição de dados. A curva em amarelo é a intensidade do feixe de prova, que é o sinal de lente. | 71 |
| Figura 3.12 | – Sinal de lente térmica para a amostra PZABP + [1Te + 4Yb]. | 72 |
| Figura 3.13 | – Gráfico de θ em função de P_e para a amostra PZABP + [1Te + 2Yb], mostrando que as medidas estão nos limites de validade da formulação teórica. | 73 |
| Figura 3.14 | – Montagem experimental da técnica de Lente Térmica a baixa temperatura (43). | 74 |
| Figura 3.15 | – Montagem experimental da técnica de Capacidade Térmica Volumétrica (43). | 75 |
| Figura 3.16 | – Curvas de aquecimento e resfriamento da matriz PZABP. | 77 |
| Figura 4.1 | – Espectro de absorção óptica das amostras PZABP + xYb na região do UV - Vis. As amostras não apresentam bandas de absorção nessa região. | 80 |
| Figura 4.2 | – Espectros de absorção óptica das amostras PZABP + xYb na região do NIR. As amostras apresentam uma banda de absorção óptica centrada em 975 nm. | 80 |
| Figura 4.3 | – Área sob a forma de linha do espectro de absorção óptica em função da concentração de Yb^{3+} nas amostras PZABP + xYb. | 81 |

| | | |
|-------------|---|-----|
| Figura 4.4 | – Espectros de absorção óptica das amostras PZABP + 1ZnTe + xYb na região do UV - Vis. Observa-se que a matriz PZABP não absorve nessa região, porém as amostras PZABP + 1ZnTe + xYb apresentaram duas bandas em torno de 390 nm e 535 nm características dos nanocristais de ZnTe com propriedades de <i>quantum dots</i> e <i>bulk</i> , respectivamente. | 82 |
| Figura 4.5 | – Decomposição da forma de linha do espectro de absorção da amostra PZABP + 1ZnTe + 0Yb em gaussianas centralizadas nos picos de absorção. | 83 |
| Figura 4.6 | – Imagens de AFM da amostra PZABP + 1ZnTe + 0Yb. A imagem a esquerda ilustra a morfologia da superfície e mostra regiões onde os nanocristais de ZnTe possuem propriedades de <i>bulk</i> , e a imagem a direita, mostra que os QDs de ZnTe crescidos na matriz apresentaram um raio médio de 2,15 nm. | 85 |
| Figura 4.7 | – Espectros de absorção óptica das amostras PZABP + 1ZnTe + xYb na região do NIR. Observa-se que a matriz PZABP não absorve nessa região, porém as amostras PZABP + 1ZnTe + xYb apresentaram uma banda em torno de 975 nm característica do íon Yb ³⁺ | 86 |
| Figura 4.8 | – Área sob a forma de linha do espectro de absorção óptica em função da concentração de Yb ³⁺ nas amostras PZABP + 1ZnTe + xYb. | 87 |
| Figura 4.9 | – Espectro Raman das amostras PZABP + 0Yb e PZABP + 4Yb. Os espectros acima foram deslocados para permitir uma melhor visualização. | 88 |
| Figura 4.10 | – Espectro Raman das amostras PZABP + 0Yb e PZABP + 4Yb. | 89 |
| Figura 4.11 | – Espectro Raman das amostras PZABP + 0Yb e PZABP + 4Yb. | 89 |
| Figura 4.12 | – Espectro Raman das amostras PZABP + 0Yb e PZABP + 4Yb. | 90 |
| Figura 4.13 | – Espectro Raman das amostras PZABP + 1ZnTe + xYb. | 91 |
| Figura 4.14 | – Espectro de fotoluminescência das amostras PZABP + xYb. | 92 |
| Figura 4.15 | – Espectro de fotoluminescência das amostras PZABP + xYb. | 93 |
| Figura 4.16 | – Dependência da área da banda de emissão com a concentração de Yb ³⁺ para as amostras PZABP + xYb. | 94 |
| Figura 4.17 | – Esquema dos níveis de energia para o efeito de luminescência cooperativa entre os íons A e B. | 95 |
| Figura 4.18 | – Espectro de fotoluminescência das amostras PZABP + 1ZnTe + xYb usando um laser de excitação com 808 nm. | 96 |
| Figura 4.19 | – Esquema do mecanismo de absorção de dois fótons pela nanopartícula de ZnTe. | 97 |
| Figura 4.20 | – Dependência da área da banda de emissão com a concentração de Yb ³⁺ para as amostras PZABP + 1ZnTe + xYb. | 98 |
| Figura 4.21 | – Comparação da banda de emissão do íon Yb ³⁺ para as amostras PZABP + 3Yb e PZABP + 1ZnTe + 3Yb. | 99 |
| Figura 4.22 | – Superposição das bandas de absorção do íon Yb ³⁺ e emissão dos nanocristais de ZnTe. | 99 |
| Figura 4.23 | – Espectros de emissão dos conjuntos de amostras PZABP + xYb e PZABP + 1ZnTe + xYb, com x variando de 1% a 5%, utilizando-se o laser de excitação de 532 nm. | 101 |

| | | |
|-------------|--|-----|
| Figura 4.24 | – Dependência da área da banda de emissão com a concentração de Yb^{3+} para os conjuntos PZABP + xYb e PZABP + 1ZnTe + xYb, com x variando de 1% a 5%, utilizando-se o laser de excitação de 532 nm. | 101 |
| Figura 4.25 | – Curva de decaimento radiativo do nível $^2F_{5/2}$ com o ajuste exponencial da amostra PZABP + 10Yb. | 103 |
| Figura 4.26 | – Dependência do tempo de vida experimental e da distância interiônica média com a concentração de Yb^{3+} para as amostras do conjunto PZABP + xYb. | 105 |
| Figura 4.27 | – Dependência do tempo de vida experimental e da distância interiônica média com a concentração de Yb^{3+} para as amostras do conjunto PZABP + 1ZnTe + xYb. | 106 |
| Figura 4.28 | – Espectro de transmitância por transformada de Fourier na região do infravermelho da matriz PZABP. | 107 |
| Figura 4.29 | – Comparação do tempo de vida experimental dos conjuntos PZABP + xYb e PZABP + 1ZnTe + xYb. | 108 |
| Figura 4.30 | – Comparação da eficiência quântica dos conjuntos PZABP + xYb e PZABP + 1ZnTe + xYb. | 108 |
| Figura 4.31 | – Espectros das seções de choque de absorção e de emissão do conjunto PZABP + xYb. | 111 |
| Figura 4.32 | – Espectros das seções de choque de absorção e de emissão do conjunto PZABP + 1ZnTe + xYb. | 111 |
| Figura 4.33 | – Diagrama de níveis de energia de diversos sistemas laser. | 116 |
| Figura 4.34 | – Diagrama de níveis de energia de para um possível laser de Yb^{3+} produzido com as amostras PZABP + xYb. | 118 |
| Figura 4.35 | – Diagrama de níveis de energia de para um possível laser produzido com as amostras PZABP + 1 ZnTe + xYb. | 119 |
| Figura 4.36 | – Sinal de lente térmica do conjunto de amostras PZABP + [1ZnTe + xYb]. | 119 |
| Figura 4.37 | – Diferença de fase (θ) em função da potência do laser de excitação (P_e) para o conjunto de amostras PZABP + [1Te + xYb]. | 120 |
| Figura 4.38 | – Variação da temperatura em função do tempo das amostras PZABP + 1ZnTe + xYb (Curva de aquecimento). | 121 |
| Figura 4.39 | – Variação da difusividade e condutividade térmica em função da concentração de Yb^{3+} nas amostras PZABP + 1ZnTe + xYb. | 122 |
| Figura 4.40 | – Sinal de lente térmica das amostras PZABP + 1ZnTe + 0Yb e PZABP + 1ZnTe + 5Yb, a temperatura de 55 K. | 126 |
| Figura 4.41 | – Comportamento da difusividade térmica das amostras PZABP + 1ZnTe + 0Yb e PZABP + 1ZnTe + 5Yb em função da temperatura. | 126 |
| Figura 4.42 | – Diferença de fase (θ) em função da potência do laser de excitação (P_e) da amostra PZABP + 1ZnTe + 0Yb a temperatura de 15 K. | 128 |

LISTA DE TABELAS

| | | | |
|-------------|---|--|-----|
| Tabela 1.1 | – | Períodos e regiões onde foram desenvolvidas importantes inovações na arte vidreira antiga (3). | 18 |
| Tabela 1.2 | – | Configuração eletrônica dos elementos terras raras (11). | 25 |
| Tabela 1.3 | – | Parâmetros do semicondutor ZnTe. | 33 |
| Tabela 3.1 | – | Parâmetros geométricos do arranjo experimental de Lente Térmica. | 70 |
| Tabela 4.1 | – | Valores encontrados para a espessura, coeficiente de absorção e seção de choque de absorção integrados para as amostras PZABP + xYb na região do NIR. | 82 |
| Tabela 4.2 | – | Raios médios estimados dos QDs de ZnTe nas amostras PZABP + 1ZnTe + xYb. | 84 |
| Tabela 4.3 | – | Valores encontrados para a espessura, coeficiente de absorção e seção de choque de absorção integrados para as amostras PZABP + 1ZnTe + xYb na região do UV - Vis. | 87 |
| Tabela 4.4 | – | Valores dos tempos de vida, experimental e calculado, eficiência quântica e distância interiônica do conjunto PZABP + xYb. | 104 |
| Tabela 4.5 | – | Valores dos tempos de vida, experimental e calculado, eficiência quântica e distância interiônica do conjunto PZABP + 1ZnTe + xYb. | 105 |
| Tabela 4.6 | – | Propriedades espectroscópicas do íon Yb ³⁺ inserido em diferentes sistemas vítreos. | 109 |
| Tabela 4.7 | – | Seções de choque de absorção e emissão das amostras PZABP + xYb. | 113 |
| Tabela 4.8 | – | Seções de choque de absorção e emissão das amostras PZABP + 1ZnTe + xYb. | 113 |
| Tabela 4.9 | – | Parâmetros de emissão laser das amostras PZABP + xYb. | 114 |
| Tabela 4.10 | – | Parâmetros de emissão laser das amostras PZABP + 1ZnTe + xYb. | 114 |
| Tabela 4.11 | – | Parâmetros de emissão laser do íon Yb ³⁺ em outros sistemas vítreos. | 116 |
| Tabela 4.12 | – | Propriedades térmicas das amostras PZABP + 1ZnTe + xYb, obtidas com as técnicas de Espectroscopia de Lente Térmica e Capacidade Térmica Volumétrica. | 122 |
| Tabela 4.13 | – | Propriedades térmicas de matrizes vítreas conhecidas. | 125 |

SUMÁRIO

| | | |
|----------|--|-----------|
| 1 | Aplicações de Vidros Fosfatos Dopados com Íons de Yb³⁺ | 14 |
| 1.1 | Introdução | 15 |
| 1.2 | Vidros | 17 |
| 1.2.1 | Estrutura dos Vidros | 18 |
| 1.2.2 | Transição Vítreá | 20 |
| 1.2.3 | Os Vidros como Matrizes Hospedeiras | 21 |
| 1.2.4 | Vidros Fosfatos | 23 |
| 1.3 | Os Íons Terras-Raras | 24 |
| 1.3.1 | O Íon de Itérbio (Yb ³⁺) | 27 |
| 1.4 | Nanocristais Semicondutores de ZnTe | 29 |
| 2 | Fundamentos Teóricos | 34 |
| 2.1 | Interação da Radiação com a Matéria | 35 |
| 2.1.1 | A Lei de Lambert-Beer | 35 |
| 2.1.2 | Espalhamento Raman | 37 |
| 2.1.3 | Taxa de Transição Radioativa | 40 |
| 2.1.4 | Tempo de Vida Radiativo e Eficiência Quântica | 49 |
| 2.2 | Mecanismos de Relaxação e Transferência de Energia | 50 |
| 2.2.1 | Relaxação via processos multifônons | 51 |
| 2.2.2 | Transferência de energia ressonante | 52 |
| 2.2.3 | Transferência de energia não ressonante | 53 |
| 2.3 | Teoria de Lente Térmica | 53 |
| 2.4 | Capacidade Técnica Volumétrica | 56 |
| 3 | Montagens Experimentais | 58 |
| 3.1 | Preparação das amostras | 59 |
| 3.2 | Absorção Óptica | 60 |
| 3.2.1 | Absorção Óptica nas Regiões do Ultravioleta e do Visível | 61 |
| 3.2.2 | Absorção Óptica na Região do Infravermelho Próximo | 62 |
| 3.3 | Espectroscopia Raman | 62 |
| 3.4 | Fotoluminescência | 64 |
| 3.5 | Fotoluminescência Resolvida no Tempo | 66 |
| 3.6 | Espectroscopia de Lente Térmica | 68 |
| 3.6.1 | Montagem de Lente Térmica | 68 |
| 3.6.2 | Espectroscopia de Lente Térmica a Baixa Temperatura | 73 |
| 3.7 | Técnica da Capacidade Térmica Volumétrica | 74 |
| 4 | Resultados e Discussões | 78 |

| | | |
|----------|---|------------|
| 4.1 | Espectros de Absorção Óptica | 79 |
| 4.2 | Espectros de Espalhamento Raman | 88 |
| 4.3 | Espectros de Fotoluminescência | 92 |
| 4.4 | Tempo de Vida e Eficiência Quântica | 102 |
| 4.5 | Parâmetros de Emissão Laser | 109 |
| 4.5.1 | Sistema de Níveis de Energia dos Lasers de Yb^{3+} | 116 |
| 4.6 | Lente Térmica e Capacidade Térmica Volumétrica | 119 |
| 5 | Conclusões e Perspectivas Futuras | 129 |
| | Referências | 133 |
| | APÊNDICE A Trabalhos Desenvolvidos | 140 |
| A.1 | Trabalho publicado durante o doutorado | 140 |
| A.2 | Artigos submetidos ou a submeter | 141 |

CAPÍTULO 1

**Aplicações de Vidros Fosfatos
Dopados com Íons de Yb³⁺**

1.1 Introdução

Materiais vítreos dopados com íons terras-raras apresentam propriedades termo-ópticas que são de grande interesse devido à sua aplicabilidade no desenvolvimento de dispositivos fotônicos, tais como a fotoluminescência, absorção óptica, difusividade térmica, entre outras. Além disso, essas propriedades podem ser convenientemente alteradas na presença de nanoestruturas, tornando-os mais eficientes para determinadas aplicações.

Entre uma grande variedade de materiais, os vidros fosfatos dopados com Itérbio (Yb^{3+}) têm sido amplamente estudados por apresentarem um conjunto de propriedades espectroscópicas adequadas para aplicações em lasers de alta potência, amplificadores ópticos, lasers de pulsos ultra curtos e lasers sintonizáveis na região do infravermelho de 920 nm a 1060 nm (1). A inserção de nanoestruturas na matriz hospedeira pode intensificar suas propriedades ópticas, como a fotoluminescência e a eficiência quântica, e também suas propriedades térmicas, como a condutividade e difusividade térmica, as quais são essenciais para essas aplicações. Dessa forma, o grande desafio no estudo de novos materiais é encontrar a melhor combinação de elementos dopantes, e em proporções adequadas, que possibilite a elaboração de dispositivos fotônicos mais eficientes e mais resistentes às condições hostis das aplicações para as quais eles são propostos.

Os vidros fosfatos dopados com Yb^{3+} são materiais promissores para a utilização em meios ativos de lasers de alta potência por demonstrarem propriedades muito atrativas para essas aplicações. Esses materiais têm uma estrutura de níveis de energia relativamente simples na qual sua principal transição ocorre entre o estado fundamental $^2F_{7/2}$ e o estado excitado $^2F_{5/2}$. Consequentemente, esses materiais apresentam poucos defeitos quânticos e, além disso, vários efeitos indesejáveis como a relaxação cruzada e absorção de um estado excitado são minimizados. Isto resulta em uma baixa produção de calor por íon excitado, aumentando o ganho do meio ativo. A transição eletrônica $^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$ devido ao íon de Yb^{3+} introduz uma banda de absorção óptica centrada em torno de 975 nm. Sua posição privilegiada no espectro associada com sua alta seção de choque de absorção, tornam possível o bombeio dos íons de Yb^{3+} por lasers de diodo. Devido ao fato de sua seção de choque ser consideravelmente elevada, o íon de Yb^{3+} também é muitas vezes utilizado com um sensibilizador, absorvendo radiação de um sistema de bombeio e transferindo para outro íon emissor, sendo um dos co-dopantes mais utilizados em aplicações fotônicas (2). O tempo de vida do estado excitado $^2F_{5/2}$ é razoavelmente longo, sendo da ordem de milisegundos, o que permite ao material armazenar mais energia e produzir uma emissão laser mais intensa. A transição eletrônica $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$ apresenta um larga banda de emissão da ordem de centenas de nanômetros com picos centrados em aproximadamente 980 nm e 1001 nm devido aos efeitos de desdobramentos *stark*. A ampla banda de emissão do íon Yb^{3+} pode ser empregada na geração de pulsos ultra-curtos na escala de femtosegundos e em lasers sintonizáveis na região do infravermelho.

Outro aspecto importante dos vidros fosfatos é que eles são excelentes matrizes hos-

pedeiras para íons de Yb^{3+} , uma vez que eles não absorvem radiação em torno de 940 nm, tornando possível o bombeamento do sistema por um laser de diodo, e são tolerantes à altas concentrações de Yb^{3+} junto com outros dopantes. Materiais hospedeiros destinados à algumas aplicações em fotônica devem possuir um elevado grau de transparência óptica e essa característica está presente nos vidros fosfatos. Sua janela óptica é relativamente larga, o que implica em uma região de transparência que se estende do ultravioleta ao infravermelho. Esta propriedade é importante para sistema co-dopados nos quais o íon Yb^{3+} irá atuar com um sensibilizador para intensificar a emissão de outro íon Ln^{3+} . Além de boas propriedades ópticas, esse tipo de material também é conhecido por ser resistente a umidade, apresentar estabilidade física e química, ter baixo índice de refração e possuir baixo custo de produção.

Muitas vezes os materiais são dopados com nanoestruturas para controlar suas propriedades termo-ópticas e torná-los mais eficientes. As nanoestruturas mais utilizadas para este propósito são as nanopartículas metálicas, porém os nanocristais semicondutores de ZnTe têm se apresentado como uma atraente alternativa porque eles são capazes de promover uma maior otimização das propriedades ópticas do material do que as nanopartículas metálicas, transferindo energia de um modo mais eficiente entre os nanocristais de ZnTe e os íons de Yb^{3+} . Os processos de transferência de energia não-radioativa podem ser reduzidos monitorando-se o tamanho dos nanocristais. Isto pode ser feito crescendo os nanocristais até um determinado tamanho de forma que eles possam emitir fótons em um intervalo de energia que se sobrepõe com a absorção óptica da transição eletrônica ${}^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$ do íon de Yb^{3+} . A presença dos nanocristais de ZnTe também causam alterações nas propriedades térmicas da matriz vítrea e elas também podem ser intensificadas com o controle do crescimento dos nanocristais.

Considerando esses recentes avanços na produção de lasers de alta potência, neste trabalho foi desenvolvido uma nova matriz hospedeira de vidro fosfato, denominada PZABP, de composição nominal $60\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 15\text{ZnO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{BaO} \cdot 10\text{PbO}$, em mol %, nanoestruturada com nanocristais de ZnTe e dopada com íons de Itérbio Yb^{3+} , para aplicações em dispositivos fotônicos de alta potência. Nosso objetivo é realizar um completo estudo das propriedades termo-ópticas do material e de seus parâmetros de emissão laser, para avaliar sua aplicação em sistemas lasers de alta potência.

As amostras foram produzidas no *Laboratório de Novos Materiais Isolantes e Semicondutores*, situado na Universidade Federal de Uberlândia, com a orientação do professor Dr. Noelio de Oliveira Dantas. Foram confeccionados dois conjuntos de amostras: PZABP + xYb e PZABP + 1ZnTe + xYb. O primeiro conjunto foi dopado apenas com íons Yb^{3+} com concentrações que variam de 0% a 10%, em wt%, com acréscimos de 1%. O segundo conjunto foi dopado com 1% de nanocristais de ZnTe e íons de Yb^{3+} em concentrações que variam de 1% a 5%, em wt%. As propriedades ópticas deste novo material foram caracterizadas pelas técnicas de Absorção Óptica, Fotoluminescência e Fotoluminescência Resolvida no Tempo, e suas propriedades térmicas pelas técnicas de Espectroscopia de Lente Térmica e Capacidade

Térmica Volumétrica.

Iniciamos a apresentação deste trabalho mostrando os recentes avanços nos estudos de novos materiais para aplicações em dispositivos de alta potência, que objetivou nosso interesse em desenvolver um novo material para estas aplicações. Ainda no capítulo 1, faremos uma introdução histórica sobre o domínio da produção de vidros pelo homem e suas diversas aplicações. Abordaremos os principais conceitos que definem um material vítreo e sua utilização como matrizes hospedeiras de íons terras-raras e nanopartículas. Também serão apresentadas as principais características dos vidros fosfatos, dos íons terras-raras, em particular o íon de Yb^{3+} , e dos nanocristais semicondutores de ZnTe, que compõe nosso material de estudo. No capítulo 2 faremos uma breve revisão bibliográfica dos aspectos teóricos da interação da radiação com a matéria, que embasam as técnicas de caracterização utilizadas neste trabalho e são necessários para a compreensão dos processos de transferência de energia e das interações entre os elementos dopantes. A preparação das amostras e os detalhes das montagens experimentais, como o princípio básico de funcionamento dos equipamentos, os procedimentos de medição e tratamento dos dados, estão descritos no capítulo 3. No capítulo 4, apresentamos os resultados obtidos e as discussões realizadas a partir de nossas observações experimentais. Por fim, o capítulo 5 resume nossas principais conclusões e novas propostas de trabalhos com as amostras PZABP, os quais pretendemos dar continuidade a fim de proporcionar novas contribuições científicas para a área e tornar esse trabalho mais completo.

1.2 Vidros

Os vidros estão entre os materiais mais antigos conhecidos pelo homem. Desde os primórdios da civilização, mesmo sem o domínio de sua produção, aprendemos a utilizá-lo para atender nossas necessidades básicas, empregando-os como instrumentos de corte e defesa. Os chamados vidros naturais já existiam na natureza, formados pela fusão de alguns tipos de rocha, seguida de sua rápida solidificação. Este processo é o que ocorre, por exemplo, em uma erupção vulcânica, em que o magma, devido às suas condições de resfriamento, não chega a se cristalizar.

O início da produção de vidros artificiais pelo homem, assim como outros acontecimentos históricos muito antigos, é incerto, sendo atribuído por alguns autores aos Fenícios a cerca de 8000 a. C. A produção de vidros não é uma tarefa fácil, mas ao longo do tempo os processos de fabricação foram sendo aprimorados e cada vez mais surgiam novas aplicações para esses materiais. Assim, os vidros já se mostravam como um material muito versátil e importante na economia das primeiras civilizações, sendo considerados por algumas, como os Egípcios, um material precioso (3). A tabela 1.1 resume a evolução histórica das técnicas de confecção de vidros.

Tabela 1.1 – Períodos e regiões onde foram desenvolvidas importantes inovações na arte vidreira antiga (3).

| Período | Região | Desenvolvimento |
|---------------|-------------------|---|
| 8000 a. C. | Síria (?) | Primeira fabricação de vidros pelos Fenícios. |
| 7000 a. C. | Egito | Fabricação dos vidros antigos. |
| 3000 a. C. | Egito | Fabricação de peças de joalheria e vasos. |
| 1000 a. C. | Mediterrâneo | Fabricação de grandes vasos e bolas. |
| 669-626 a. C. | Assíria | Formulações de vidros encontradas nas tábuas da biblioteca do Rei Assurbanipal. |
| 100 | Alexandria | Fabricação de vidro incolor. |
| 200 | Babilônia e Sidon | Técnica de sopragem de vidro. |
| 1000-1100 | Alemanha, França | Técnica de obtenção de vitrais. |
| 1200 | Alemanha | Fabricação de peças de vidro plano com um dos lados coberto por uma camada de chumbo-antimônio: espelhos. |
| 1688 | França | Fabricação de espelhos com grandes superfícies. |

Hoje em dia, os vidros assumiram um papel muito mais relevante do que simplesmente servir de utensílios e peças artísticas que, aliás, são indispensáveis em nossa vida. Atualmente, são uns dos principais objetos de estudo em uma área de pesquisa que busca desenvolver e caracterizar novos materiais para serem empregados na construção de diversos dispositivos. Desse modo, os vidros nos mostra mais uma vez sua grande versatilidade, encontrando em nosso mundo moderno aplicações que impulsionaram um imenso desenvolvimento tecnológico como as fibras ópticas, as vitro-cerâmicas, os vidros semicondutores, os vidros utilizados como meio ativo de cavidades lasers, entre outros.

1.2.1 Estrutura dos Vidros

Devido ao seu difícil processo de formação e à sua complexa estrutura interna, a definição de vidros também é um pouco confusa. A primeira forma de obtenção de vidros foi o método de fusão/resfriamento, que consiste basicamente em fundir a mistura de seus componentes e em seguida resfriá-la rapidamente, estando este entre os principais métodos utilizados até hoje. Considerando esta técnica, as primeiras definições de vidros basearam-se no conceito de viscosidade, no qual um sólido é definido como um material rígido que não escoia quando submetido a forças moderadas. Desta forma, definiu-se vidro como "um material formado pelo resfriamento do estado líquido normal (ou fundido), o qual exhibe mudanças contínuas em qualquer temperatura, tornando-se mais ou menos rígido através de um progressivo aumento da viscosidade, acompanhado da redução da temperatura do fundido"(3). De acordo com esta

definição, podemos entender que "o vidro é um produto inorgânico fundido, que atinge por resfriamento uma condição rígida, sem que ocorra cristalização"(3).

Em 1932, Zachariasen propôs um modelo que explicava a formação estrutural dos vidros no qual o seu arranjo atômico era caracterizado por uma rede tridimensional estendida que apresentava ausência de simetria e de periodicidade. Isto ocorre devido ao rápido resfriamento que causa um aumento progressivo na viscosidade do fundido, assim as moléculas perdem a capacidade de se mover mantendo-se na mesma disposição desordenada que possuíam no estado líquido. Segundo esse modelo, a ausência de um ordenamento estrutural periódico de longo alcance é o principal fator de diferenciação entre um vidro e um sólido cristalino. A figura 1.1 representa as redes bidimensionais de um cristal e de um vidro de composição geral A_2O_3 (4).

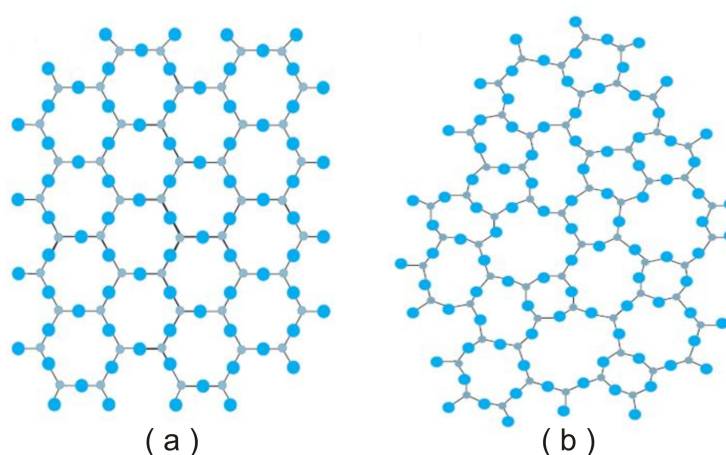


Figura 1.1 – Representação bidimensional (a) do arranjo cristalino simétrico e periódico de um cristal de composição A_2O_3 ; (b) da rede do vidro de mesma composição, na qual fica caracterizada a ausência de simetria e de periodicidade (3).

Considerando o modelo estrutural de Zachariasen e as condições em que os vidros eram obtidos na época, poderíamos fazer a seguinte definição: "vidro é um produto inorgânico fundido, baseado principalmente em sílica, o qual foi resfriado para uma condição rígida sem cristalização, formando uma rede tridimensional estendida aleatória, isto é, com ausência de simetria e de periodicidade"(3).

Entretanto, atualmente pode-se obter uma infinidade de vidros inorgânicos que não contém sílica, e também, os vidros de compostos orgânicos e metálicos já são bastante conhecidos. Além disso, vários métodos de obtenção de vidros foram desenvolvidos como o processo de deposição química de vapor, pirólise, irradiação de nêutrons, processo sol-gel, entre outros.

A estrutura atômica desordenada e a falta de simetria local não é a única característica que define um vidro. Existem outros tipos de materiais que também possuem essa propriedade, denominados de sólidos amorfos. Segundo Gupta, os vidros e os sólidos amorfos fazem parte de uma classe de materiais que são os sólidos não-cristalinos. Os sólidos não-cristalinos são materiais que apresentam uma rede tridimensional estendida com ausência de simetria e de

periodicidade translacional, sendo assim, o que diferencia um sólido amorfo de um vidro, do ponto de vista termodinâmico, é um fenômeno chamado de transição vítrea (5).

Considerando essa diferenciação, podemos reescrever nossa definição da seguinte maneira: "um vidro é um sólido não-cristalino, portanto com ausência de simetria e de periodicidade translacional, que exhibe o fenômeno de transição vítrea (...), podendo ser obtido a partir de qualquer material inorgânico, orgânico ou metálico e formado através de qualquer técnica de preparação". Esta definição não faz nenhuma restrição ao processo de formação e introduz o fenômeno da transição vítrea como principal característica dos vidros.

1.2.2 Transição Vítrea

Atualmente existem diversas técnicas de produção de vidros, porém o método fusão/resfriamento é o mais prático e ainda é o mais utilizado. Nesse processo, o material fundido apresenta um arranjo molecular semelhante ao de um líquido. Contudo, de acordo com a taxa de resfriamento, seu arranjo molecular pode organizar-se em uma estrutura simétrica e periódica, fenômeno este chamado de cristalização, ou então, pode manter-se com um aspecto desordenado, como os vidros e os sólidos amorfos.

Uma vez que os cristais possuem uma estrutura molecular organizada, após o resfriamento eles podem ocupar um volume menor do que os vidros, sendo assim, podemos compreender melhor o fenômeno da transição vítrea analisando a variação do volume em relação a temperatura, como mostra a figura 1.2.

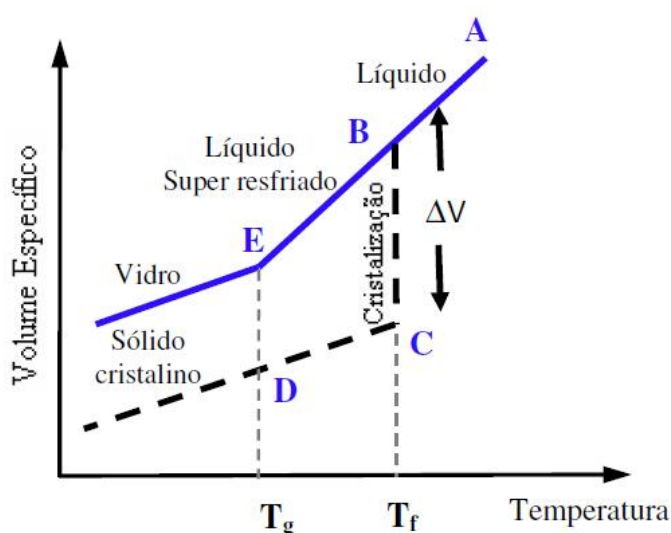


Figura 1.2 – Variação do volume específico de um vidro e de um cristal em função da temperatura (6).

Um líquido, inicialmente a uma temperatura elevada, ao ser resfriado até seu ponto de fusão (T_f) sofre uma redução em seu volume, como podemos observar no segmento AB na figura (1.2). Neste ponto, se a taxa de resfriamento for relativamente baixa, pode ocorrer o

processo de cristalização, causando conseqüentemente uma brusca diminuição de volume ΔV (segmento BC). Em seguida, com a diminuição da temperatura, o sólido cristalino continua tendo seu volume reduzido (segmento CD).

Entretanto, se a taxa de resfriamento for suficientemente alta, as moléculas perdem rapidamente a capacidade de se movimentar e não conseguem formar uma estrutura organizada. Assim, o líquido entra em um estado de equilíbrio metaestável denominado de líquido super-resfriado (segmento BE), onde sua viscosidade aumenta continuamente até a temperatura T_g , chamada de temperatura de transição vítrea, e a partir desse ponto passa a existir um material rígido com um arranjo molecular sem simetria e periodicidade translacional que denominamos de vidro, pois as moléculas permaneceram fixas em suas posições por não terem tido tempo para se ordenarem. Observa-se também uma alteração na curva do volume específico com a temperatura, porém a contração do vidro se dá da mesma forma que a do cristal.

A temperatura de transição vítrea depende da taxa de resfriamento utilizada, pois um aumento mais ou menos brusco da viscosidade implica em um valor final maior ou menor de T_g , como mostra a figura 1.3. Desse modo, é mais conveniente se considerar um intervalo de temperatura T_g , chamada de transição vítrea.

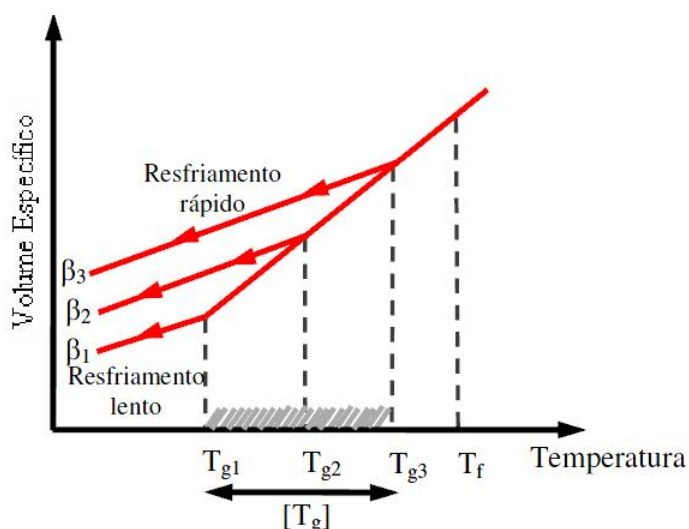


Figura 1.3 – Variação da temperatura de transição vítrea (T_g) com a taxa de resfriamento (β), onde $\beta_3 > \beta_2 > \beta_1$ (6).

1.2.3 Os Vidros como Matrizes Hospedeiras

Atualmente, além de suas clássicas utilidades, os vidros são amplamente empregados em diversas aplicações tecnológicas. Nesse sentido, têm-se realizado vários estudos sobre a utilização dos vidros como materiais hospedeiros (ou matrizes) de íons terras raras e nanopartículas de diversos materiais com o intuito de se desenvolver dispositivos tais como meios ativos para lasers de estado sólido, fibras ópticas com baixas perdas, materiais fotônicos, amplificadores ópticos, entre outros.

Em geral, os materiais utilizados como matrizes hospedeiras são agrupados entre sólidos cristalinos e vidros. Essas matrizes devem possuir boas propriedades ópticas, mecânicas e térmicas, como dureza, inércia química, ausência de stress interno e de variação do índice de refração, entre outras, afim de suportar às condições adversas do sistema em que vão ser inseridas e se tornar um bom aplicativo óptico.

Os vidros constituem uma importante classe de materiais de hospedeiros para íons terras raras, pois suas propriedades são extremamente importantes em certas aplicações. Uma de suas principais características é a facilidade de produção, que permite a confecção de peças de tamanhos relativamente grandes, o que é fundamental para aplicações de alta energia. A flexibilidade na combinação dos constituintes químicos é outro ponto positivo dos materiais vítreos em relação aos cristais, uma vez que viabiliza a formação de diversos tipos de matrizes com diferentes propriedades.

Os íons, quando inseridos no vidro durante o processo de produção, são tratados como impurezas e ocupam os interstícios da rede atômica do material, como mostra a figura 1.4. Os níveis de energia dos dopantes se distribuem entre as bandas de valência e de condução do vidro, como representado na figura 1.5. Geralmente, eles apresentam uma linha de emissão fluorescente mais larga do que quando inseridos em cristais. Isso ocorre porque, em uma rede amorfa, cada íon sente a perturbação produzida pelo campo da vizinhança de maneira distinta, ao contrário do que acontece em uma rede cristalina. Dessa forma, vidros dopados também são viáveis para aplicação em amplificadores ópticos.

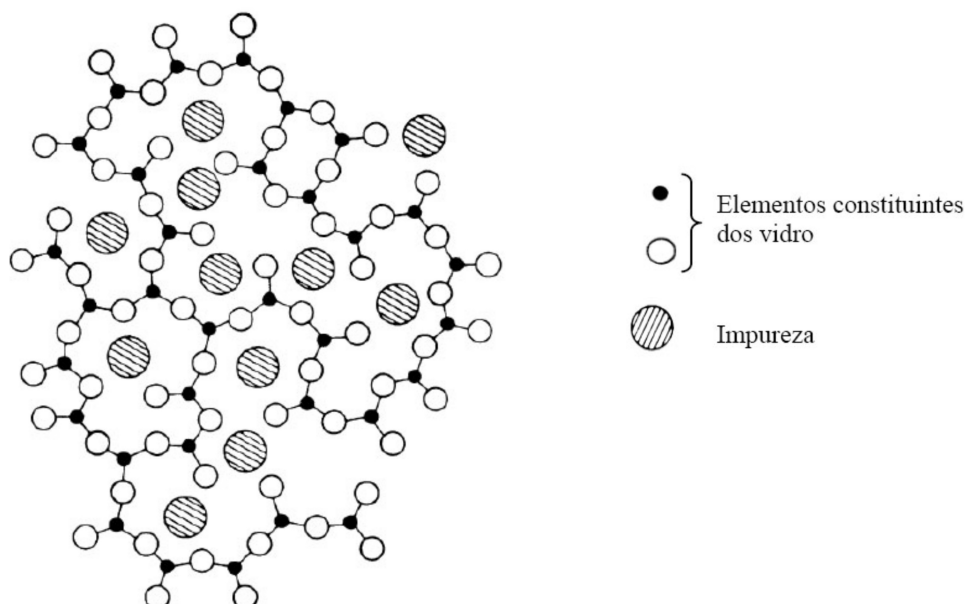


Figura 1.4 – Distribuição de dopantes no interior de uma matriz vítrea (7).

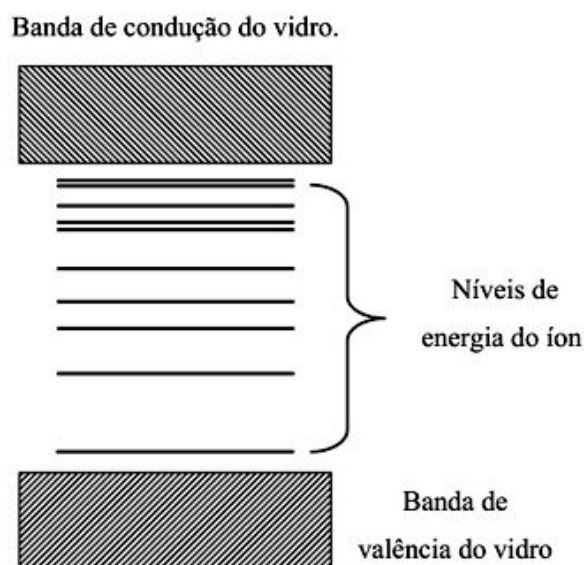


Figura 1.5 – Distribuição dos níveis de energia do íon entre as bandas de condução e de valência do vidro (7).

A seleção do material hospedeiro mais apropriado para os íons terra-raras depende da aplicação para a qual o material se destina. Geralmente, os vidros possuem menor condutividade térmica do que os cristais e isto implica em efeitos não-lineares mais intensos quando opera-se em altos níveis de potência, como lente térmica, birrefringência termicamente induzida e distorção óptica. Devido à simetria da rede atômica, os íons terras-raras submetidos ao potencial cristalino fornecem uma largura de linha de emissão mais estreita. Por isso, cristais dopados com íons terras-raras são mais adequados para aplicações em lasers que operam em modo contínuo e necessitam de um comprimento de onda bem definido.

Por outro lado, a facilidade na combinação dos componentes químicos e a própria estrutura da rede amorfa dos vidros os tornam mais tolerantes à altas concentrações de dopantes, que é uma qualidade desejável para sistemas de alta potência por permitir o armazenamento de grandes quantidades de energia. Além disso, o processo de produção dos vidros é consideravelmente mais simples do que os cristais, o que proporciona a fabricação de peças maiores com uma dopagem mais homogênea e excelente qualidade óptica. A ampla linha de emissão produzida pelos íons favorece a obtenção e ampliação de pulsos curtos fazendo com que este tipo de material seja empregado em maior escala em lasers de alta potência que operam em modo pulsado.

1.2.4 Vidros Fosfatos

O vidro fosfato tem como elemento formador de rede o óxido P_2O_5 , que é conhecido por sua capacidade de formar vidros mesmo sem a presença de outros constituintes (8). Sua base estrutural é a unidade tetraédrica PO_4 , que é composta por um átomo central de fósforo ligado a um átomo de oxigênio por meio de uma dupla ligação e a outros três átomos de oxigênio

através de ligações covalentes. O átomo de oxigênio que se liga ao Fósforo por meio de uma dupla ligação é denominado de oxigênio terminal ou não-ligante, uma vez que este átomo não forma outras ligações. Os átomos que formam a ponte de oxigênio $\text{O} - \text{P} - \text{O}$ são chamados de oxigênios ligantes e são os responsáveis pela conexão das unidades tetraédricas PO_4 . Há ainda átomos de oxigênio que fazem ligações com outros cátions, estes são denominados de oxigênios não-ponteáveis.

Como um oxigênio é fixo ao átomo de fósforo e não estabelece novas conexões, a unidade tetraédrica PO_4 fica restrita a realizar no máximo três ligações com outras unidades por meio dos oxigênios ligantes. Dessa forma, os tetraedros são classificados de acordo com sua conectividade, simbolizada pela terminologia $Q^{(n)}$, em que n representa o número de oxigênios ligantes do tetraedro. A figura 1.6 mostra esquematicamente as possíveis conectividades das unidades tetraédricas.

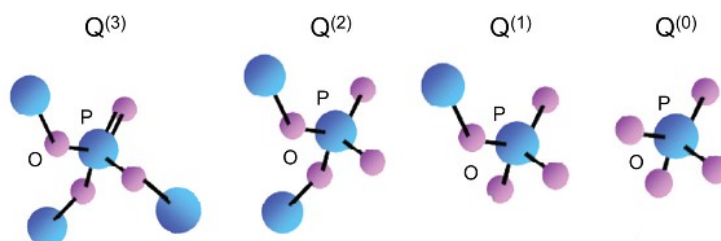


Figura 1.6 – Unidades tetraédricas com conectividades $Q^{(3)}$, $Q^{(2)}$, $Q^{(1)}$ e $Q^{(0)}$, respectivamente. Os átomos de Oxigênio, na cor magenta, são conectados aos átomos de Fósforo, na coloração azul, por meio de uma ponte de Oxigênio $\text{O} - \text{P} - \text{O}$ (7).

Apesar de sua produção ser relativamente fácil comparado à outros tipos de materiais vítreos, os vidros fosfatos eram conhecidos por apresentarem baixa durabilidade química e serem instáveis na presença de água, degradando-se rapidamente com a umidade ambiente. O interesse pelo vidro fosfato para aplicações tecnológicas surgiu na década de 1980 quando problemas como a instabilidade química e a higroscopia foram solucionados com os avanços no processo de produção. Descobriu-se que a introdução de óxidos metálicos, como Al_2O_3 e WO_3 , denominados de agentes modificadores, poderia alterar as propriedades estruturais dos vidros fosfatos e aumentar sua estabilidade química e resistência a cristalização. Desde então, os vidros fosfatos ocupam uma posição de destaque em ordem de importância tecnológica, sendo utilizados como materiais hospedeiros para íons terras-raras para produção de lasers, fibras ópticas, amplificadores ópticos entre outros (1).

1.3 Os Íons Terras-Raras

Os elementos terras-raras são frequentemente utilizados para aplicações em fotônica devido às suas propriedades espectroscópicas. Os espectros de emissão desses íons possuem

linhas muito estreitas e abrangem regiões do visível ao infravermelho próximo, e os tempos de vida de seus estados excitados são mais longos (9).

Os terras-raras são compostos por dois elementos do grupo III B, o Escândio (Sc) e o Ítrio (Y), e pelos quinze elementos da série dos lantanídeos. As configurações eletrônicas desses elementos, representadas na tabela 1.2, têm como base as configurações eletrônicas dos gases nobres Argônio [Ar], Criptônio [Kr] e Xenônio [Xe], dadas por $(1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6)$, $(1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6)$ e $(1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6)$, respectivamente.

Uma propriedade interessante desse grupo é que, com exceção dos elementos *Sc*, *Y*, *La*, *Yb* e *Lu*, todos possuem o orbital $4f$ incompleto. Os orbitais parcialmente preenchidos do *Sc*, *Y* e *La* são o $3d$, $4d$ e $5d$, respectivamente, e os demais são caracterizados pelo preenchimento gradual do orbital $4f$, sendo que o *Yb* e o *Lu* são os únicos elementos que possuem o orbital $4f$ totalmente preenchido. Em sua forma iônica, os terras-raras geralmente se apresentam no estado de oxidação +3, porém alguns elementos podem apresentar-se também nos estados +2 e +4 (10).

Tabela 1.2 – Configuração eletrônica dos elementos terras raras (11).

| Elemento | Símbolo | Número atômico (Z) | Configuração eletrônica neutra | TR ³⁺ | Raio iônico |
|-------------|-----------|--------------------|--|----------------------|-------------|
| Escândio | <i>Sc</i> | 21 | [Ar]3d ¹ 4s ² | [Ar]3d ⁰ | 0,68 |
| Ítrio | <i>Y</i> | 39 | [Kr]4d ¹ 5s ² | [Kr]4d ⁰ | 0,88 |
| Lantânio | <i>La</i> | 57 | [Xe]6s ² 5d ¹ | [Xe]4f ⁰ | 1,061 |
| Cério | <i>Ce</i> | 58 | [Xe]6s ² 4f ¹ 5d ¹ | [Xe]4f ¹ | 1,034 |
| Praseodímio | <i>Pr</i> | 59 | [Xe]6s ² 4f ³ | [Xe]4f ² | 1,013 |
| Neodímio | <i>Nd</i> | 60 | [Xe]6s ² 4f ⁴ | [Xe]4f ³ | 0,995 |
| Promécio | <i>Pm</i> | 61 | [Xe]6s ² 4f ⁵ | [Xe]4f ⁴ | 0,979 |
| Samário | <i>Sm</i> | 62 | [Xe]6s ² 4f ⁶ | [Xe]4f ⁵ | 0,964 |
| Európio | <i>Eu</i> | 63 | [Xe]6s ² 4f ⁷ | [Xe]4f ⁶ | 0,950 |
| Gadolínio | <i>Gd</i> | 64 | [Xe]6s ² 4f ⁷ 5d ¹ | [Xe]4f ⁷ | 0,938 |
| Térbio | <i>Tb</i> | 65 | [Xe]6s ² 4f ⁹ | [Xe]4f ⁸ | 0,923 |
| Disprósio | <i>Dy</i> | 66 | [Xe]6s ² 4f ¹⁰ | [Xe]4f ⁹ | 0,908 |
| Hólmio | <i>Ho</i> | 67 | [Xe]6s ² 4f ¹¹ | [Xe]4f ¹⁰ | 0,894 |
| Érbio | <i>Er</i> | 68 | [Xe]6s ² 4f ¹² | [Xe]4f ¹¹ | 0,881 |
| Túlio | <i>Tu</i> | 69 | [Xe]6s ² 4f ¹³ | [Xe]4f ¹² | 0,869 |
| Itérbio | <i>Yb</i> | 70 | [Xe]6s ² 4f ¹⁴ | [Xe]4f ¹³ | 0,858 |
| Lutécio | <i>Lu</i> | 71 | [Xe]6s ² 4f ¹⁴ 5d ¹ | [Xe]4f ¹⁴ | 0,848 |

As propriedades ópticas e eletrônicas dos terras-raras estão relacionadas às transições entre os níveis do orbital $4f$ que é parcialmente preenchido. Entretanto, este orbital sofre uma forte blindagem dos elétrons das camadas mais externas. O gráfico 1.7 da distribuição radial de carga $P^2(r)$ dos elétrons presentes nos orbitais $4f$, $5s$, $5p$ e $6s$ do íon Gd^{3+} , obtido por Freeman e Watson, mostra que o orbital $4f$ é interno aos demais orbitais, o que reduz os efeitos de perturbações externas (12). Além disso, o preenchimento incompleto do orbital $4f$ causa um aumento na carga nuclear efetiva, o que leva a uma contração desse orbital denominada de contração lantanídea.

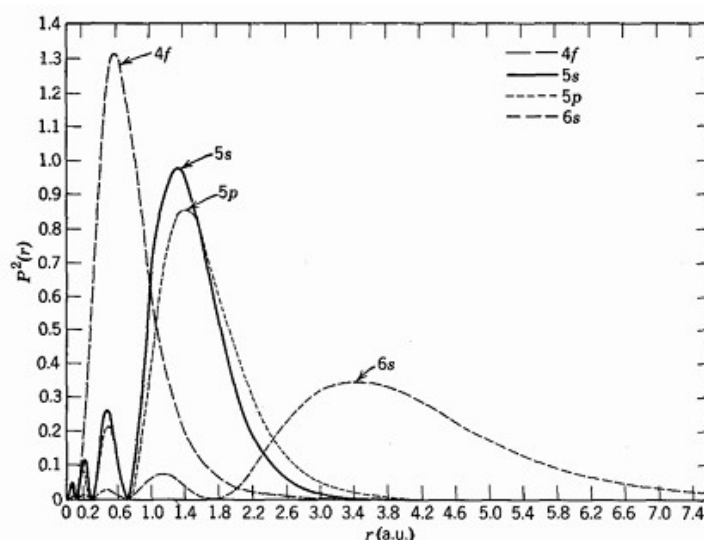


Figura 1.7 – Distribuição de carga nos orbitais $4f$, $5s$, $5p$ e $6s$ do íon Gd^{3+} (12).

Esta blindagem eletrônica, juntamente com o efeito da contração lantanídea, faz com que as transições eletrônicas ocorridas no orbital $4f$ não sofram significativamente a influência do campo elétrico externo, presente no interior das matrizes onde os íons terras-raras estão inseridos. Por isso, mesmo quando inseridos em uma matriz vítrea, que não possui uma simetria local em sua estrutura atômica, os íons podem apresentar um espectro com linhas de emissão bastante estreitas, com larguras próximas a de um estado atômico.

Os níveis de energia dos íons terras-raras são representados de acordo com notação espectroscópica pelo acoplamento Russell-Saunders, denotada por $^{2S+1}L_J$, em que S é o número quântico de spin total, L é o número quântico de momento orbital total e J é o número quântico de momento angular total. Contudo, na presença de um potencial cristalino suficientemente intenso, pode ocorrer o desdobramento dos níveis de energia do íon em diversos subníveis. Este fenômeno é conhecido como efeito *Stark*. Neste caso, a notação será da forma $^{2S+1}L_{J(M_J)}$, onde M_J representa os subníveis produzidos por este efeito. A figura 1.8 apresenta os níveis de energia dos íons terras-raras trivalentes e algumas possíveis transições eletrônicas.

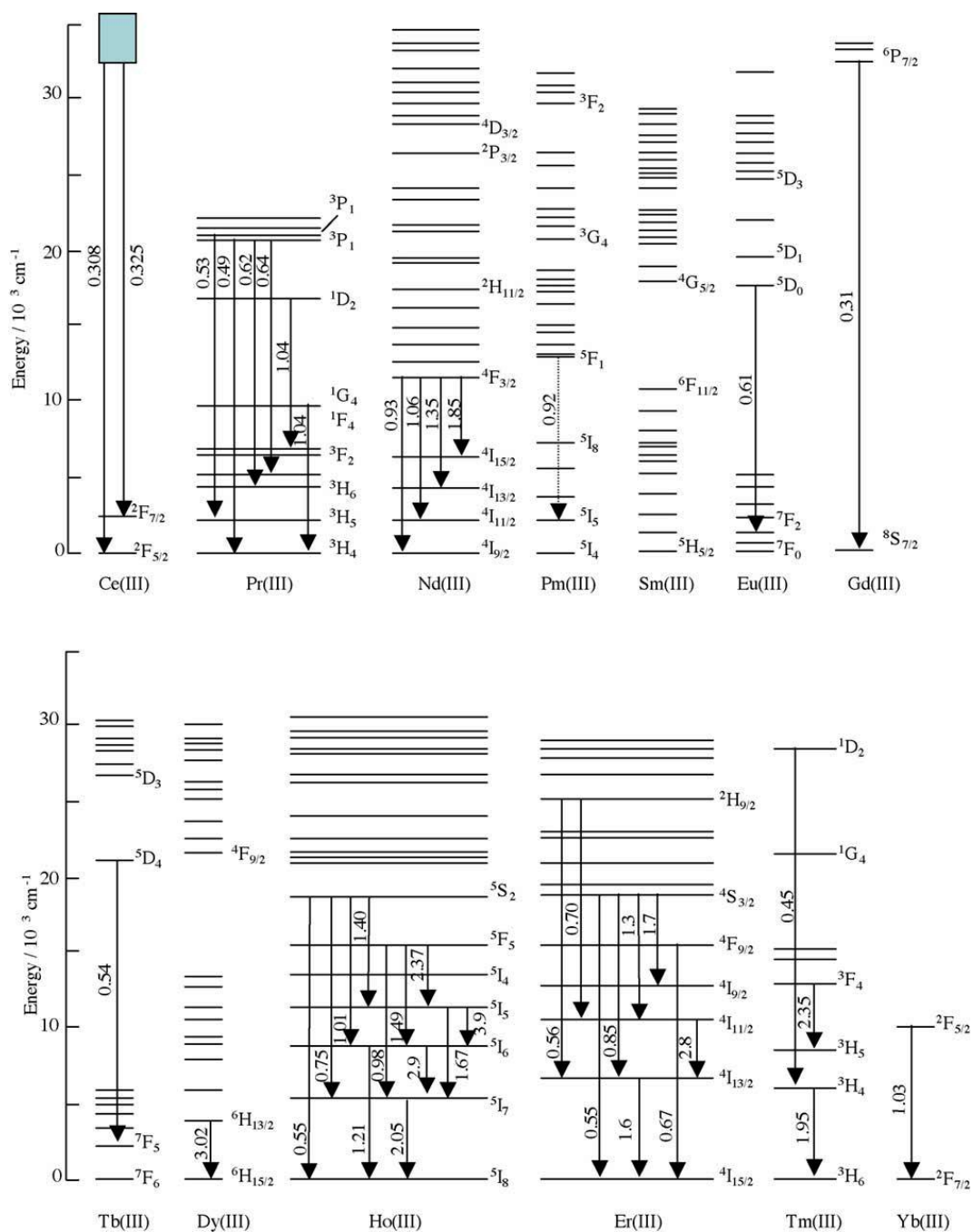


Figura 1.8 – Níveis de energia dos íons terras-raras e algumas possíveis emissões desses íons. Os comprimentos de onda das emissões estão em μm (9).

1.3.1 O Íon de Itérbio (Yb^{3+})

O Itérbio é um elemento químico pertencente à série dos Lantanídeos e representado pelo símbolo Yb . Seu número atômico é igual a 70 e sua massa atômica é 173 u. Este terra-rara é encontrado na natureza em minerais como a gadolinita, monazita e xenótimo. Além de ser utilizado na fabricação de algumas ligas metálicas, suas principais aplicações são em dispositivos fotônicos de alta tecnologia.

Sua configuração eletrônica no estado fundamental é $[\text{Xe}]6s^24f^{14}$, porém em sua forma iônica trivalente (Yb^{3+}) ele assume a configuração $[\text{Xe}]4f^{13}$. O íon de Itérbio também pode ser encontrado com número de oxidação +2, contudo sua forma mais largamente utilizada é a trivalente.

O íon Yb^{3+} apresenta algumas peculiaridades que despertaram o interesse por sua utilização em fotônica. Com o orbital $4f$ faltando apenas um elétron para ser totalmente preenchido, o íon Yb^{3+} possui uma estrutura de níveis de energia relativamente simples comparada aos outros íons terras-raras, sendo possível apenas uma transição eletrônica do estado excitado ${}^2F_{5/2}$ para o estado fundamental ${}^2F_{7/2}$, como mostra a figura 1.9.

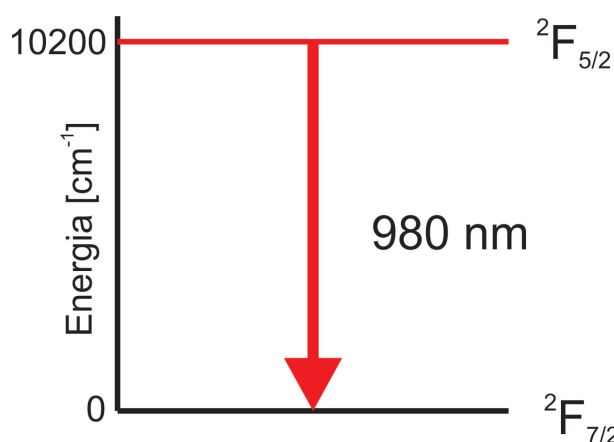


Figura 1.9 – Estrutura de níveis de energia do íon Yb^{3+} .

A estrutura simplificada dos níveis de energia reduz a intensidade de diversos efeitos indesejáveis como o decaimento não-radioativo, a relaxação cruzada e a absorção de radiação por um estado excitado, que geralmente são frequentes em sistemas com níveis de energia mais complexos. Isto proporciona o desenvolvimento de dispositivos com maior eficiência quântica e baixa produção de calor por íon excitado. A transição eletrônica ${}^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$ possui uma posição privilegiada no espectro, sendo centrada em torno de 980 nm, o que possibilita a um sistema dopado com este íon ser bombeado por um laser de diodo. O íon Yb^{3+} possui um alta seção de choque de absorção e atualmente está entre os íons mais utilizados como sensibilizadores, isto porque estas propriedades lhes conferem a capacidade de absorver uma maior quantidade de radiação e transferir de um modo mais eficiente aos íons emissores (2).

A degenerescência de seus níveis de energia promovem um alargamento em sua banda de emissão, devido à transição ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$, permitindo o seu emprego em lasers sintonizáveis na região do infravermelho e em lasers de pulsos ultra-curtos. O tempo de vida do estado excitado ${}^2F_{5/2}$ do íon Yb^{3+} é consideravelmente longo, da ordem de milissegundos, viabilizando o armazenamento de grandes quantidades de energia. Esta é uma característica necessária para aplicações em lasers de alta potência, quando o íon Yb^{3+} irá atuar como emissor, e também é um aspecto interessante quando este está na condição de sensibilizador, uma vez que ele acu-

mula mais energia para repassar ao íon emissor.

1.4 Nanocristais Semicondutores de ZnTe

Em diversas aplicações, como por exemplo em lasers de alta potência e amplificadores ópticos, há a necessidade de se intensificar as propriedades ópticas dos íons emissores. A princípio, poderia-se aumentar a concentração de dopantes, mas, em geral, isto implica em uma perda muito grande da eficiência do sistema e ocorre a saturação da intensidade de emissão.

A busca por novos materiais que desempenhassem essa função levou, primeiramente, ao estudo da co-dopagem desses sistemas com outros íons terras-raras e, posteriormente, com nanoestruturas de variados tipos. Normalmente, as nanoestruturas apresentam a área da seção de choque de absorção muito maior do que os íons terras-raras, sendo capazes de absorver maiores quantidades de energia para transmitir para os íons emissores.

As primeiras nanoestruturas utilizadas com essa finalidade foram as nanopartículas metálicas, devido ao efeito plasmon produzido por sua interação com a radiação eletromagnética. Plasmons superficiais são ondas que se propagam na superfície das nanopartículas metálicas, resultantes da interação de seus elétrons livres com o campo eletromagnético da radiação incidente. Nessas interações, os elétrons respondem coletivamente oscilando em ressonância com o campo, como mostra esquematicamente a figura 1.10 (13, 14).

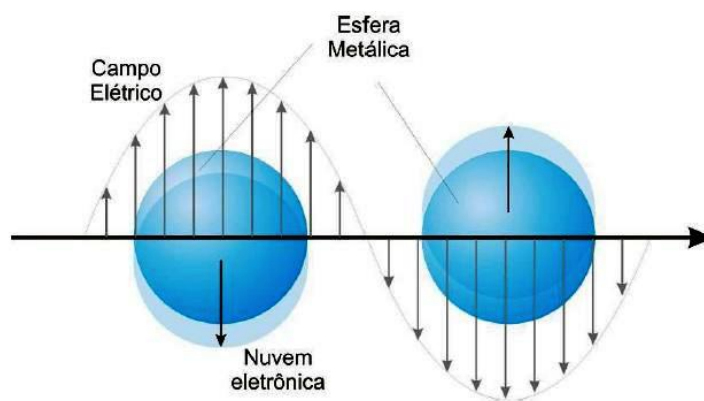


Figura 1.10 – Esquema para a oscilação plasmônica de uma esfera, mostrando o deslocamento da nuvem de elétrons de condução em relação ao núcleo.

As nanopartículas metálicas podem alterar as propriedades ópticas dos íons terras-raras, por exemplo a luminescência, basicamente através de dois mecanismos relacionados ao efeito plasmon: o aumento do campo elétrico local devido a presença das nanopartículas, que causa um aumento local na densidade de íons excitados, induzindo um aumento da emissão luminescente; e a transferência de energia entre as nanopartículas e os íons, que pode ser radiativa ou não-radiativa, podendo ocasionar o aumento ou a redução da luminescência dos íons dependendo da distância entre eles e do tamanho das nanopartículas (14).

Recentemente, nanocristais de semicondutores têm sido utilizados como agentes sensibilizadores por apresentarem interessantes propriedades ópticas, resultantes dos efeitos de confinamento quântico, que permitem uma transferência de energia mais eficiente para os íons emissores. No formato de *bulk*, os nanocristais de semicondutores possuem em suas bandas de condução e de valência uma densidade de estados contínua e um estreito *gap* de energia. Nesse caso, a absorção de radiação cria um par elétron-buraco e sua recombinação pode gerar uma emissão de luz. Como a densidade de estados em sua banda de condução é praticamente contínua, as bandas de absorção e de emissão dos *bulks* de semicondutores são muito largas. Entretanto, a densidade de estados e o *gap* de energia desses materiais semicondutores dependem fortemente do tamanho dos nanocristais, como mostra a figura 1.11.

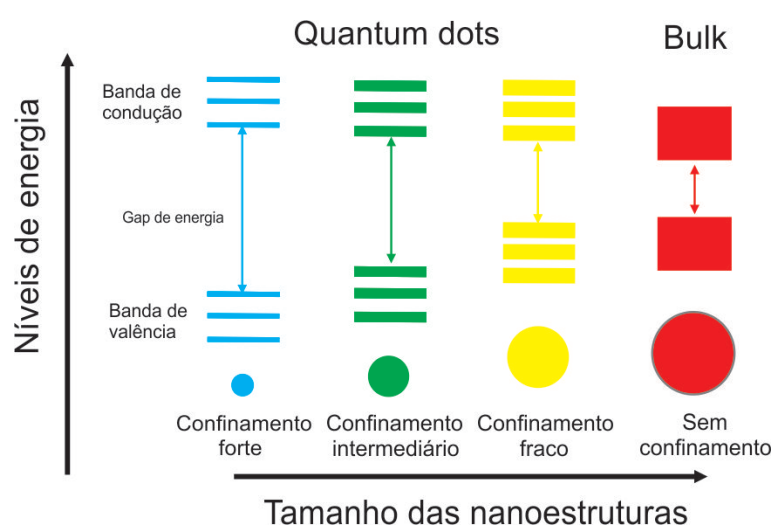


Figura 1.11 – Representação da densidade de estados em função do tamanho das nanopartículas devido ao efeito de confinamento quântico.

As propriedades ópticas das nanopartículas semicondutoras são semelhantes ao comportamento de uma partícula no interior de uma caixa, descrito pela mecânica quântica. A medida em que as dimensões da nanopartícula se reduzem, seus níveis de energia vão tornando-se cada vez mais discretos e distanciados, além disso, o *gap* de energia do material aumenta. Consequentemente, as linhas de emissão se estreitam e sofrem um deslocamento para regiões com comprimentos de onda menores, ou seja, de maiores energias. Este efeito é conhecido como confinamento quântico e ocorre quando as nanopartículas apresentam tamanho muito reduzido, sendo denominadas de pontos quânticos (*quantum dots*). A figura 1.12 mostra as emissões em vários comprimentos de onda de uma mesma solução contendo pontos quânticos semicondutores de CdSe e ZnS de tamanhos diferentes. É possível observar a dependência da densidade de estados com o tamanho das nanopartículas, uma vez que com a diminuição dos raios dos pontos quânticos, os comprimentos de onda das linhas de emissão deslocam-se para a região do UV.

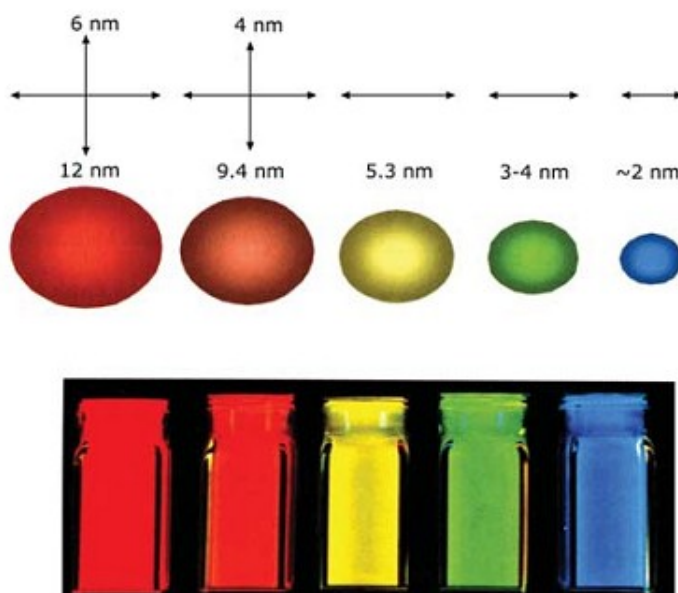


Figura 1.12 – Emissão das nanopartículas semicondutoras de CdSe e ZnS de diferentes tamanhos.

A intensidade do confinamento quântico produzido pelo ponto quântico pode ser determinado comparando-se o raio de Bohr do éxciton para um material semicondutor *bulk* com o raio do ponto quântico (16). O éxciton é uma quase partícula formada pela interação de um elétron no estado excitado com um buraco, e seu raio de Bohr (a_B) é definido como

$$a_B = \frac{\epsilon_m \hbar^2}{\mu_{eb}^* e^2} \quad (1.4.1)$$

em que ϵ_m é a constante dielétrica do material semicondutor e e é a carga elétrica elementar. A massa efetiva reduzida do par elétron-buraco (μ_{eb}^*) pode ser escrita da forma

$$\mu_{eb}^* = \frac{m_e^* m_b^*}{m_e^* + m_b^*} \quad (1.4.2)$$

sendo m_e^* a massa efetiva do elétron e m_b^* a massa efetiva do buraco.

O raio médio dos pontos quânticos podem ser estimados através da aproximação de massa efetiva, de forma que a energia de confinamento E_{conf} , que é a energia necessária para a criação de um par elétron-buraco em um ponto quântico, pode ser escrita como (17, 18)

$$E_{conf} = E_g + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu R^2} - 1,8 \frac{e^2}{\epsilon R} \quad (1.4.3)$$

onde E_g é o *gap* de energia do semicondutor *bulk*, μ é a massa efetiva reduzida do par elétron-buraco ($\mu_{\text{ZnTe}} = 0,1m_0 = 9,11 \cdot 10^{-32} \text{kg}$) e R é o raio da região de confinamento esférica. O terceiro termo é uma estimativa da interação coulombiana do par elétron-buraco, onde ϵ é a constante dielétrica $\epsilon_{\text{ZnTe}} = 8,7$. Os valores de E_{conf} e E_g são obtidos experimentalmente ajustando-se curvas gaussianas nas bandas de absorção dos ponto quânticos e dos *bulks*, respectivamente, nos espectros de absorção dos nanocristais de ZnTe.

A posição do pico de absorção está intimamente relacionado com o tamanho das nanopartículas. Dessa forma, vê-se que a largura da banda é provocada pela dispersão de tamanhos das nanopartículas. Essa dispersão (ζ) pode ser estimada pela equação 1.4.4 tomando-se o valor da largura do ajuste gaussiano a meia altura (W) da banda de absorção dos pontos quânticos. Logo, tem-se que:

$$\zeta \cong \frac{W}{4(E_{conf} - E_g)} \quad (1.4.4)$$

Considerando que os pontos quânticos possuem simetria esférica e assumindo um modelo de bandas parabólicas, podemos comparar o raio médio dos pontos quânticos, estimados pela expressão 1.4.3, com o raio de Bohr do éxciton, dado por 1.4.1. Dessa forma, obtém-se uma estimativa da influência das dimensões do sistema no movimento dos portadores de carga, o que implica em uma discretização na densidade de estados que definem as energias permitidas (19). De acordo com estas aproximações, o confinamento quântico pode ser classificado como fraco, intermediário e forte.

O confinamento fraco ocorre quando o raio do ponto quântico (R) é muito maior do que o raio de Bohr do elétron (a_{Be}) e do buraco (a_{Bb}) ($R \gg a_{Be}$ e $R \gg a_{Bb}$). Assim, o movimento relativo do par elétron-buraco sofre poucas interferências do efeito de confinamento e o material comporta-se como um *bulk*.

No regime de confinamento intermediário, o raio do ponto quântico é muito maior do que o raio de Bohr do buraco (a_{Bb}) e muito menor do que o raio de Bohr do elétron (a_{Be}), ($a_{Bb} \ll R \ll a_{Be}$). Portanto, neste caso apenas os elétrons têm seu movimento quantizado.

Quando o raio do ponto quântico é muito menor do que o raio de Bohr do elétron e do buraco ($R \ll a_{Be}$ e $R \ll a_{Bb}$), ocorre o efeito de confinamento forte e tanto o movimento do elétron quanto o do buraco é quantizado.

A discretização dos níveis de energia das nanopartículas semicondutoras devido ao efeito de confinamento quântico as tornam muito interessantes para aplicações em fotônica, pois suas linhas de emissão luminescente podem ser controladas monitorando-se o tamanho das nanopartículas. Isto permite, por exemplo, utilizá-las como agentes sensibilizadores de um íon emissor, de forma que sua emissão seja projetada para ser ressonante com a absorção do íon, transferindo energia com maior eficiência.

O Telureto de Zinco (ZnTe) é um material semicondutor pertencente à família II - IV. Sua estrutura cristalina é formada a partir da célula primitiva da blenda de zinco. Seu *gap* de energia é em torno de 2,26 eV (20), à temperatura ambiente, e o raio de bohr do éxciton é 4,6 nm. O Telureto de Zinco tem potencial para ser utilizado no desenvolvimento de vários dispositivos opto-eletrônicos como diodos emissores de luz verde, fotocélulas solares, detectores terahertz, entre outros (21, 22, 23, 24). A tabela 1.3 ilustra alguns parâmetros do ZnTe.

Tabela 1.3 – Parâmetros do semicondutor ZnTe.

| | | |
|-------------------------------|----------------------|-----------|
| Massa efetiva do elétron | m_e^* | $0,12m_0$ |
| Massa efetiva do buraco | m_b^* | $0,6m_0$ |
| Constante dielétrica do ZnTe | ϵ | 8,7 |
| Energia de ligação do éxciton | E_{ex} (meV) | 18,0 |
| Raio de Bohr do elétron | $a_{B_{eZnTe}}$ (nm) | 3,8 |
| Raio de Bohr do buraco | $a_{B_{bZnTe}}$ (nm) | 0,8 |
| Raio de Bohr do éxciton | $a_{B_{ZnTe}}$ (nm) | 4,6 |

A partir da tabela 1.3, vemos que os pontos quânticos de ZnTe apresentarão confinamento forte quando $R \ll 0,8 \text{ nm}$. O regime de confinamento intermediário ocorrerá se $0,8 \text{ nm} \ll R \ll 3,8 \text{ nm}$, e para $R \gg 4,6 \text{ nm}$, o confinamento quântico será fraco.

CAPÍTULO 2

Fundamentos Teóricos

Neste capítulo será realizada uma breve revisão teórica a respeito da interação da radiação com a matéria, que embasam as técnicas de caracterização utilizadas nesse trabalho e são necessárias para a análise dos resultados obtidos. Iniciaremos tratando do fenômeno de absorção da radiação, demonstrando a lei de Lambert-Beer, e posteriormente apresentaremos o modelo clássico do espalhamento Raman. Em seguida, vamos deduzir uma expressão para a taxa de transição radiativa espontânea e induzida, e a partir delas vamos obter duas propriedades ópticas de grande interesse, o tempo de vida radiativo e a eficiência quântica. Também serão discutidos alguns dos principais mecanismos de relaxação e transferência de energia. As teorias da Espectroscopia de Lente Térmica e da Capacidade Térmica Volumétrica, que são as técnicas utilizadas na determinação das propriedades térmicas do material, também serão apresentadas nesse capítulo.

2.1 Interação da Radiação com a Matéria

2.1.1 A Lei de Lambert-Beer

A espectroscopia óptica de materiais é o ramo da Física que se dedica ao estudo das propriedades termo-ópticas dos materiais através da análise de sua interação com a radiação eletromagnética. Ao incidirmos radiação sobre um material, seja ele sólido, líquido ou gasoso, podem ocorrer diversos efeitos, tais como a absorção, o espalhamento e a reflexão da radiação incidente, ou mesmo a emissão de radiação em outros comprimentos de onda, conforme ilustra a figura 2.1. A radiação resultante desses processos trazem informações sobre as propriedades térmicas, ópticas e sobre a estrutura molecular do material analisado, sendo por isso o objeto de estudo da espectroscopia óptica.

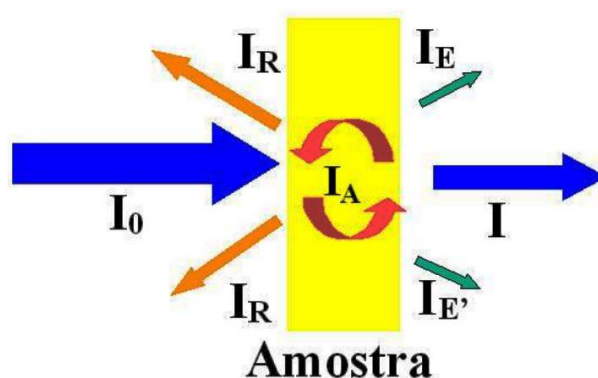


Figura 2.1 – Interação da radiação eletromagnética com a matéria, onde I_0 , I , I_E , I_R , I_E' , I_A são as intensidades da radiação incidente, transmitida, espalhada, refletida, emitida e absorvida, respectivamente (7).

Observando a figura 2.1, vemos que a razão da intensidade transmitida (I) pela intensidade incidente (I_0), nos fornece a transmitância (T) do material

$$T = \frac{I}{I_0}, \quad (2.1.1)$$

assim como a razão da intensidade refletida (I_R) pela intensidade incidente (I_0) nos dá a refletância (R)

$$R = \frac{I_R}{I_0}. \quad (2.1.2)$$

A absorção (Abs) de radiação pelo meio material é dada pela relação

$$Abs = \frac{I_A}{I_0}. \quad (2.1.3)$$

Geralmente, a maior parte da radiação incidente é transmitida, refletida ou absorvida. Desse modo, pelo princípio de conservação da energia, podemos escrever a seguinte relação (25):

$$T + R + Abs = 1. \quad (2.1.4)$$

Uma das propriedades ópticas de grande interesse em espectroscopia é o coeficiente de absorção ($\alpha(E)$) por este fornecer informações que permitem identificar alguns componentes presentes em determinado material e também por estar intimamente relacionado à outras propriedades ópticas relevantes, como o tempo de vida de um estado excitado, a área da seção de choque de emissão, entre outras. O coeficiente de absorção pode ser obtido a partir da lei de Lambert-Beer, que relaciona a intensidade da radiação transmitida (I) através de um meio material de espessura d com a intensidade da radiação incidente (I_0) pela equação

$$I = I_0 e^{-\alpha d}. \quad (2.1.5)$$

A partir da equação 2.1.5, podemos escrever o coeficiente de absorção da seguinte forma

$$\alpha(E) = \frac{A}{d \log e} \quad (2.1.6)$$

em que A é a absorbância (ou densidade óptica) dada por

$$A = \log \left(\frac{I_0}{I} \right) = -\log T, \quad (2.1.7)$$

A unidade de coeficiente de absorção mais utilizada em espectroscopia é cm^{-1} , uma vez que E é o número de onda definido como o inverso do comprimento de onda da radiação incidente.

Como sabemos, cada elemento possui uma estrutura de níveis de energia entre os quais ocorrem as transições eletrônicas, através da absorção ou emissão de um fóton com uma energia bem definida. Dessa forma, ao obter-se o espectro de absorção de um material que apresenta uma banda de absorção óptica centrada em um dado comprimento de onda, pode-se identificar qual componente do material é responsável por aquela absorção. Em se tratando de materiais dopados com íons terras raras, percebe-se que o coeficiente de absorção $\alpha(E)$ possui uma dependência com a concentração de íons, pois quanto maior for o número de íons maior será a

intensidade de radiação absorvida, além de depender da seção de choque de absorção $\sigma_{ij}(E)$ do elemento absorvedor, que é a área que o fóton pode atingir para ser absorvido pelo íon. Essa relação pode ser expressa da seguinte maneira (26):

$$\sigma_{i,j}(E) = \frac{\alpha(E)}{N}. \quad (2.1.8)$$

onde N é a concentração de íons ($[N] = \text{ions}/\text{cm}^3$) e os índices i e j se referem aos estados inicial e final, respectivamente.

A seção de choque de absorção está relacionada a uma grandeza física adimensional denominada de força de oscilador experimental $P_{exp}(i, f)$ dada por (27, 28)

$$P_{exp}(i, j) = \frac{m_e c^2}{\pi e^2} \int \sigma_{ij}(E) dE. \quad (2.1.9)$$

sendo m_e a massa do elétron, c a velocidade da luz, e a carga do elétron e o sistema de unidades adotado é o cgs. Da equação 2.1.8, temos que

$$P_{exp}(i, j) = \frac{m_e c^2}{\pi e^2 N} \int \alpha_{ij}(E) dE. \quad (2.1.10)$$

2.1.2 Espalhamento Raman

A radiação eletromagnética ao interagir com a matéria pode ser absorvida, caso a energia do fóton seja igual a diferença de energia entre os níveis excitado e fundamental da molécula, ou pode ser espalhada, caso essas energias sejam diferentes. No espalhamento da radiação, o campo elétrico da radiação interage com a nuvem eletrônica formada em torno de uma ligação molecular, distorcendo-a temporariamente. Essa distorção induz uma polarizabilidade na molécula e cria um estado excitado, não estável e de curto período de vida, chamado de estado virtual. A molécula rapidamente decai do estado virtual para um estado vibracional de menor energia emitindo um fóton que poderá ter frequência igual a incidente, caso o espalhamento seja elástico, ou diferente, caso o espalhamento seja inelástico.

O espalhamento elástico também é conhecido como espalhamento Rayleigh e ocorre quando a radiação incidente promove a molécula a um estado virtual e esta retorna ao mesmo estado vibracional inicial, emitindo um fóton de mesma frequência que o incidente. O espalhamento inelástico também é denominado de espalhamento Raman, sendo este subdividido em duas classes: Raman Stokes e Raman anti-Stokes. Nesse caso, além da criação do estado virtual, a molécula pode absorver energia da radiação e decair para um estado vibracional de maior energia do que o estado inicial, através da emissão de um fóton com frequência menor que o fóton incidente (Raman Stokes). Também é possível que durante a interação, a molécula perca energia e decaia do estado virtual para um estado vibracional de energia menor que o estado inicial, emitindo um fóton de frequência maior que a radiação incidente (Raman anti-Stokes). A figura 2.2 ilustra as possíveis processos de espalhamento Rayleigh e Raman.

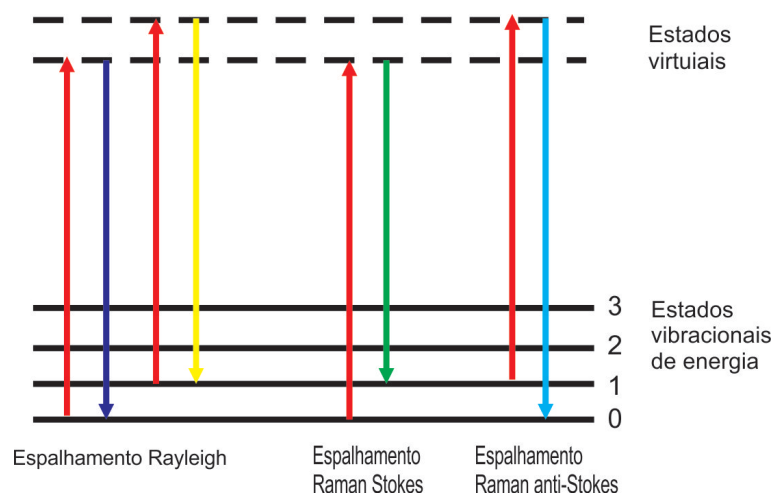


Figura 2.2 – Diagrama dos mecanismos de espalhamento Raman e Rayleigh.

Os primeiros estudos sobre o espalhamento da radiação foram realizados por Tyndall e Rayleigh por volta de 1870. Entretanto o espalhamento inelástico foi previsto teoricamente apenas em 1923, por Smekal, e confirmado experimentalmente por C. V. Raman em 1928 (29). As condições primárias para que ocorra o espalhamento Raman podem ser previstas classicamente considerando-se a interação de um campo elétrico oscilante dado por 2.1.11

$$E = E_0 \cos(2\pi\nu_{ext}t), \quad (2.1.11)$$

de amplitude E_0 e frequência ν_0 , com a nuvem eletrônica de uma ligação, o que induz um momento de dipolo elétrico na molécula escrito como

$$P = \alpha E = \alpha E_0 \cos(2\pi\nu_{ext}t), \quad (2.1.12)$$

onde α é uma constante que representa o grau de deformação da ligação e é chamada de polarizabilidade eletrônica. Usualmente as vibrações moleculares são consideradas sendo compostas de modos normais de vibração, q_i , sendo

$$q_i = q_i^0 \cos(2\pi\nu_i t) \quad (2.1.13)$$

e a polarizabilidade eletrônica dependem das vibrações do sistema, de modo que ela pode ser expressa por uma série de Taylor em função da coordenada interna q_i

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q_i} \right) q_i + \dots \quad (2.1.14)$$

Considerando apenas o primeiro termo da expansão e substituindo as expressões 2.1.13 e 2.1.14 em 2.1.12, obtém-se:

$$P = \alpha_0 E_0 \cos(2\pi\nu_{ext}t) + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q_i} \right) q_i^0 E_0 \cos(2\pi\nu_i t) \cos(2\pi\nu_{ext}t). \quad (2.1.15)$$

Usando a identidade trigonométrica

$$\cos x \cos y = \frac{1}{2} [\cos (x+y) + \cos (x-y)] \quad (2.1.16)$$

a equação 2.1.15 torna-se

$$P = \alpha_0 E_0 \cos (2\pi \nu_{ex} t) + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q_i} \right) q_i^0 \frac{E_0}{2} \cos [2\pi (\nu_{ex} - \nu_i) t] + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q_i} \right) q_i^0 \frac{E_0}{2} \cos [2\pi (\nu_{ex} + \nu_i) t]. \quad (2.1.17)$$

O momento de dipolo induzido na molécula, dado por 2.1.17, apresenta três termos que mostram que a radiação espalhada pode ter frequência igual ou diferente da radiação incidente. O primeiro termo está associado ao espalhamento Rayleigh, no qual a frequência da radiação espalhada é igual a da incidente, e corresponde a maior parte da radiação espalhada pelo material. O segundo termo indica que uma fração da radiação é espalhada com frequências iguais a $\nu = \nu_{ex} - \nu_i$, menores que a inicial, e corresponde ao espalhamento Raman Stokes. O terceiro termo prevê a possibilidade de ter-se radiação espalhada com frequências maiores do que a da radiação incidente, dadas por $\nu = \nu_{ex} + \nu_i$. Este termo está relacionado com o espalhamento Raman anti-Stokes, que é o menos intenso entre os tipos de espalhamentos de radiação. A equação 2.1.17 revela uma regra de seleção, visto que o termo $\partial \alpha / \partial q_i$ deve ser diferente de zero para que haja espalhamento Raman.

A diferença entre as frequências do fóton incidente (ν_{ex}) e do fóton espalhado ($\nu_{ex} \pm \nu_i$) correspondem às frequências de vibrações dos modos normais da molécula (ν_i). Por isso, os espectros Raman geralmente são construídos de forma que o eixo das ordenadas representam a intensidade da radiação espalhada, e a abcissa, o deslocamento do número de onda Δk , sendo o número de onda normalizado dado por

$$k = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} \quad (2.1.18)$$

em que λ é o comprimento de onda, ν a frequência e c a velocidade da luz.

A figura 2.3 representa esquematicamente parte do espectro Raman do Tetracloreto de Carbono (CCl_4).

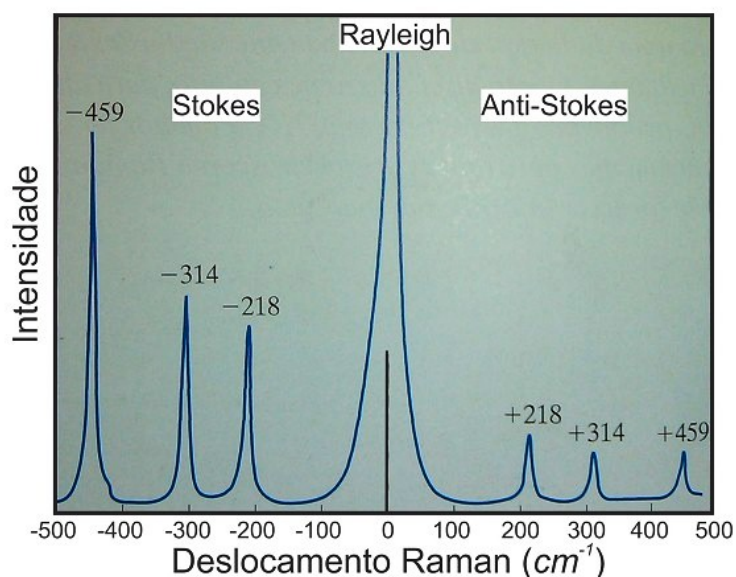


Figura 2.3 – Representação do espalhamentos Rayleigh, Raman Stokes e anti-Stokes para o Tetracloreto de Carbono (30).

O espectro é caracterizado por uma emissão muito intensa centrada no deslocamento Raman $\Delta k = 0$ que corresponde ao espalhamento Rayleigh. As bandas de emissão referentes aos espalhamentos Raman Stokes e anti-Stokes aparecem nos lados negativo e positivo, respectivamente, afastadas pelo mesmo deslocamento Raman em relação à origem. O espalhamento Raman Stokes é mais intenso do que o Raman anti-Stokes porque, na temperatura ambiente, a maioria das moléculas encontram-se no estado de menor energia vibracional. Uma vez que a diferença entre a frequência do fóton incidente e a do fóton espalhado corresponde a frequência do modo vibracional da molécula, o espectro Raman nos permite obter informações sobre a estrutura molecular do material.

2.1.3 Taxa de Transição Radioativa

A radiação eletromagnética apresenta uma propriedade denominada de dualidade onda-partícula que a permite assumir um comportamento ora ondulatório ora corpuscular ao interagir com a matéria. Entretanto, quando há absorção ou emissão de radiação pela matéria, devemos considerar a natureza corpuscular da radiação, em que admite-se a radiação composta por pacotes de energia bem definidos chamados de fótons. No processo de absorção, o fóton ao interagir com o átomo promove a transição de um elétron de um nível de menor energia para outro de maior energia, desde que sua energia seja igual à diferença de energia dos dois níveis. Já na emissão de radiação, o elétron ao decair de um nível de maior energia para outro de menor energia, emite um fóton com energia igual à diferença de energia entre os dois níveis.

Para estudarmos a interação da radiação com a matéria é necessário encontrar o hamiltoniano desse sistema. Na maioria dos problemas em Física podemos considerar a matéria

sendo constituída de partículas de massa m_i e carga e_i . Portanto a interação entre elas pode ser representada em termos de um potencial $V(\dots\vec{x}_i\dots\vec{x}_j\dots)$ como o potencial de Coulomb para as cargas elétricas.

$$V(\dots x_i \dots x_j \dots) = \sum_{\substack{j=1, \\ i \neq j}}^N \frac{1}{2} \frac{e_i e_j}{|\vec{x}_i - \vec{x}_j|} \quad (2.1.19)$$

onde \vec{x} é o vetor posição da partícula.

Para descrevermos um sistema como esse, composto por uma infinidade de partículas com massa m_i e carga e_i , utilizamos uma modelagem de sistemas de muitas partículas cujo hamiltoniano \hat{H}_{mp} é dado por (31)

$$\hat{H}_{mp} = \sum_i \frac{\hat{p}_i^2}{2m_i} + V \quad (2.1.20)$$

em que o operador momento \hat{p} é definido por

$$\hat{p} = -i\hbar\nabla. \quad (2.1.21)$$

Vamos agora investigar como esses sistemas interagem com a radiação. Essa interação deve ser de tal forma que as transformações de calibre de Coulomb não devem alterar as quantidades observáveis previstas pela teoria. Essa condição é satisfeita fazendo-se

$$\hat{p}_i \rightarrow \hat{p}_i - \frac{e_i}{c} \hat{A}(\vec{x}_i) \quad (2.1.22)$$

sendo c a velocidade da luz e $\hat{A}(\vec{x}_i)$ o operador potencial vetor. Lembrando que o Hamiltoniano do campo eletromagnético \hat{H}_{rad} é dado por (31)

$$\hat{H}_{rad} = \int \frac{\vec{E} \cdot \vec{E}^* + \vec{B} \cdot \vec{B}^*}{8\pi} dx^3 \quad (2.1.23)$$

podemos escrever o Hamiltoniano do sistema total "matéria + radiação" como

$$\hat{H} = \int \frac{\vec{E} \cdot \vec{E}^* + \vec{B} \cdot \vec{B}^*}{8\pi} dx^3 + \sum_i \frac{1}{2m_i} \left(\hat{p}_i - \frac{e_i}{c} \hat{A}(\vec{x}_i) \right)^2 + V \quad (2.1.24)$$

O Hamiltoniano da equação 2.1.24 pode ser rearranjado na forma

$$\hat{H} = \hat{H}_{rad} + \hat{H}_{mp} + \hat{H}_{int} \quad (2.1.25)$$

onde as contribuições do Hamiltoniano da radiação (\hat{H}_{rad}) e do sistema de muitas partículas (\hat{H}_{mp}) são dados pelas expressões 2.1.23 e 2.1.20, respectivamente, sendo o Hamiltoniano de interação (\hat{H}_{int})

$$\hat{H}_{int} = \sum_i \left[-\frac{e_i}{c} \frac{\hat{p}_i \hat{A}(\vec{x}_i)}{2m_i} - \frac{e_i}{c} \frac{\hat{A}(\vec{x}_i) \hat{p}_i}{2m_i} + \frac{e_i^2}{c^2} \frac{\hat{A}^2(\vec{x}_i)}{2m_i} \right]. \quad (2.1.26)$$

A partir do gauge de Coulomb $\nabla \cdot \vec{A} = 0$ e da propriedade $\nabla \cdot [f(x)\vec{v}(x)] = \nabla f(x) + \nabla \cdot \vec{v}(x)$, pode-se demonstrar a seguinte relação.:

$$\hat{\vec{p}} \cdot \hat{\vec{A}} + \hat{\vec{A}} \cdot \hat{\vec{p}} = 2\hat{\vec{A}} \cdot \hat{\vec{p}}. \quad (2.1.27)$$

Utilizando 2.1.27 vemos que o Hamiltoniano de interação torna-se

$$\hat{H}_{int} = \sum_i \left[-\frac{e_i}{c} \frac{\hat{\vec{A}}(\vec{x}_i) \cdot \hat{\vec{p}}_i}{m_i} + \frac{e_i^2}{c^2} \frac{\hat{\vec{A}}^2(\vec{x}_i)}{2m_i} \right] \quad (2.1.28)$$

Por simplicidade, vamos considerar nosso sistema composto de uma partícula, assim podemos reescrever 2.1.28 como

$$\hat{H}_{int} = -\frac{e}{m_e c} \hat{\vec{A}} \cdot \hat{\vec{p}} + \frac{e^2}{2m_e c^2} \hat{\vec{A}}^2, \quad (2.1.29)$$

que é composto de um termo proporcional a $\hat{\vec{A}}$ e outro a $\hat{\vec{A}}^2$

$$\hat{H}_{int} = \hat{H}'_{int} + \hat{H}''_{int} \quad (2.1.30)$$

em que

$$\hat{H}'_{int} = -\frac{e}{m_e c} \hat{\vec{A}} \cdot \hat{\vec{p}}, \quad (2.1.31)$$

$$\hat{H}''_{int} = \frac{e^2}{2m_e c^2} \hat{\vec{A}}^2. \quad (2.1.32)$$

Considerando o operador potencial vetor $\hat{\vec{A}}$ escrito em termos dos operadores criação e aniquilação, \hat{a} e \hat{a}^\dagger , respectivamente,

$$\hat{\vec{A}} = \sum_{\vec{k}\sigma} \left[\sqrt{\frac{2\pi\hbar c^2}{V\omega_{\vec{k}}}} \varepsilon_{\vec{k}\sigma} \left(\hat{a}_{\vec{k}\sigma} e^{i\vec{k}\cdot\vec{x}} + \hat{a}_{\vec{k}\sigma}^\dagger e^{-i\vec{k}\cdot\vec{x}} \right) \right], \quad (2.1.33)$$

onde $\varepsilon_{\vec{k}\sigma}$ é o vetor de polarização, \vec{k} é o vetor de onda e σ são os modos normais de vibração, vemos que o termo \hat{H}'_{int} contém operadores criação e aniquilação separadamente. Isto introduz transições entre os estados nos quais um fóton é criado ou aniquilado, ou seja, emitido ou absorvido. Já o termo \hat{H}''_{int} possui operadores criação e aniquilação formando combinações de vários pares de operadores, sendo responsável por transições envolvendo dois fótons, por exemplo, processos que descrevem a absorção e reemissão de um fóton. Então, para estudarmos a emissão de radiação por um átomo no estado excitado podemos negligenciar o termo \hat{H}''_{int} . Substituindo 2.1.33 em 2.1.31, obtemos o Hamiltoniano de interação da forma

$$\hat{H}'_{int} = -\frac{e}{m_e} \sum_{\vec{k}\sigma} \sqrt{\frac{2\pi\hbar}{V\omega_{\vec{k}}}} \hat{\varepsilon}_{\vec{k}\sigma} \cdot \hat{\vec{p}} \left(\hat{a}_{\vec{k}\sigma} e^{i\vec{k}\cdot\vec{x}} + \hat{a}_{\vec{k}\sigma}^\dagger e^{-i\vec{k}\cdot\vec{x}} \right). \quad (2.1.34)$$

Estando o átomo em um estado inicial $|a_i\rangle$ de maior energia, ao decair para um estado final $|a_f\rangle$ de menor energia, ele emitirá um fóton com vetor de onda \vec{k} e polarização σ , como mostra a figura 2.4.

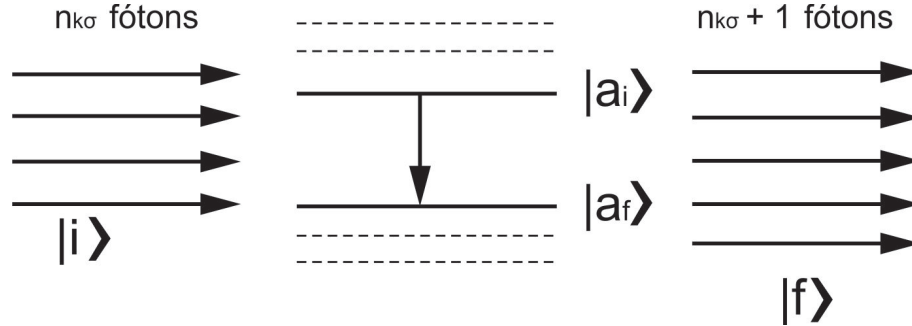


Figura 2.4 – Ilustração do estado inicial e final do sistema "átomo + radiação". No estado inicial o átomo está no estado $|a_i\rangle$ e a radiação possui $n_{\vec{k}\sigma}$ fótons. No estado final, o átomo está no estado $|a_f\rangle$ e a radiação possui $n_{\vec{k}\sigma} + 1$ fótons.

Dessa forma, o estado inicial e final do sistema total "átomo + radiação", denotados por $|i\rangle$ e $|f\rangle$, respectivamente, serão:

$$|i\rangle = |a_i\rangle |\dots, n_{\vec{k}\sigma}, \dots\rangle \quad (2.1.35)$$

$$|f\rangle = |a_f\rangle |\dots, n_{\vec{k}\sigma} + 1, \dots\rangle. \quad (2.1.36)$$

O termo \hat{H}_{int} no Hamiltoniano total do sistema (equação 2.1.25) é muito menor do que a soma $\hat{H}_{mp} + \hat{H}_{rad}$, então podemos utilizar a teoria de perturbação dependente do tempo para obter a probabilidade de transição por unidade de tempo (taxa de transição) dada por

$$W = \frac{4\pi^2 e^2}{m^2 V \omega_{\vec{k}}} \left| \langle a_f | \hat{\epsilon}_{\vec{k}\sigma} \cdot \hat{p} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{x}} | a_i \rangle \right|^2 (n_{\vec{k}\sigma} + 1) \delta(E_f - E_i + \hbar\omega_{\vec{k}}) \quad (2.1.37)$$

Na região do visível, o comprimento de onda de um fóton emitido por uma transição atômica ($\approx 600nm$) é muito maior do que as dimensões atômicas (1 \AA). Sendo assim, podemos realizar uma expansão sobre a exponencial $e^{-i\vec{k}\cdot\vec{x}}$ e considerar apenas seu primeiro termo. Essa aproximação é denominada de aproximação de dipolo elétrico e descreve grande parte das transições eletrônicas. Ocasionalmente a simetria dos estados atômicos proíbem a emissão de um fóton na aproximação de dipolo elétrico e o elemento de matriz na expressão 2.1.37 relativo ao primeiro termo da expansão é nulo. Nesses casos o segundo termo passa a prevalecer e dizemos que a transição radiativa é devido aos efeitos de dipolo magnético. Naturalmente, outras transições envolvendo multipolos de ordem superior podem existir mas sua intensidade é muito baixa podendo ser consideradas desprezíveis.

Por fim, realizando a aproximação de dipolo elétrico, a taxa de transição dada por 2.1.37 torna-se:

$$W = \frac{4\pi^2 e^2}{m^2 V \omega_{\vec{k}}} \left| \langle a_f | \hat{\epsilon}_{\vec{k}\sigma} \cdot \hat{\vec{p}} | a_i \rangle \right|^2 (n_{\vec{k}\sigma} + 1) \delta(E_f - E_i + \hbar\omega_{\vec{k}}) \quad (2.1.38)$$

que pode ser dividida em dois termos de forma que:

$$W_{modo} = W_{espontânea/modo} + W_{induzida/modo} \quad (2.1.39)$$

onde

$$W_{induzida/modo} = \frac{4\pi^2 e^2}{m^2 V \omega_{\vec{k}}} \left| \langle a_f | \hat{\epsilon}_{\vec{k}\sigma} \cdot \hat{\vec{p}} | a_i \rangle \right|^2 (n_{\vec{k}\sigma}) \delta(E_f - E_i + \hbar\omega_{\vec{k}}) \quad (2.1.40)$$

$$W_{espontânea/modo} = \frac{4\pi^2 e^2}{m^2 V \omega_{\vec{k}}} \left| \langle a_f | \hat{\epsilon}_{\vec{k}\sigma} \cdot \hat{\vec{p}} | a_i \rangle \right|^2 \delta(E_f - E_i + \hbar\omega_{\vec{k}}). \quad (2.1.41)$$

O termo $n_{\vec{k}\sigma} + 1$ presente na equação 2.1.38 introduz consequências significativas nos processos de absorção e emissão. Como podemos observar, mesmo que tenhamos $n_{\vec{k}\sigma} = 0$ fótons incidentes no estado inicial do sistema ainda existe uma probabilidade de emissão de radiação. Essa emissão é conhecida como emissão espontânea e a taxa de transição associada a ela é a taxa de transição espontânea ($W_{espontânea/modo}$). A taxa de transição proporcional ao número de fótons no estado inicial $n_{\vec{k}\sigma}$ é conhecida como taxa de transição induzida (ou estimulada) ($W_{induzida/modo}$) e corresponde a probabilidade de emissão de radiação estimulada pelo fótons incidentes.

Os cálculos realizados na obtenção das taxas de transição espontânea e induzida no processo de emissão de radiação podem ser empregados, com a mesma finalidade, na absorção.

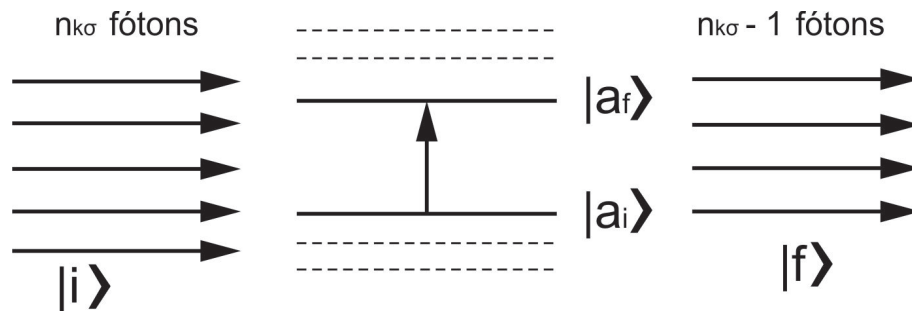


Figura 2.5 – Ilustração do estado inicial e final do sistema "átomo + radiação". No estado inicial o átomo está no estado $|a_i\rangle$ e a radiação possui $n_{\vec{k}\sigma}$ fótons. No estado final, o átomo está no estado $|a_f\rangle$ e a radiação possui $n_{\vec{k}\sigma} - 1$ fótons.

De acordo com a ilustração 2.5, no estado inicial o átomo está em um estado de menor energia $|a_i\rangle$ e o campo de radiação incidente possui $n_{\vec{k}\sigma}$ fótons. Ao absorver, um fóton o elétron é promovido a um estado de maior energia $|a_f\rangle$ e o campo de radiação perde um fóton ($n_{\vec{k}\sigma} + 1$), logo os estados inicial e final do sistema podem ser representados como

$$|i\rangle = |a_i\rangle |\cdots, n_{\vec{k}\sigma}, \cdots\rangle \quad (2.1.42)$$

$$|f\rangle = |a_f\rangle |\cdots, n_{\vec{k}\sigma} - 1 \cdots\rangle. \quad (2.1.43)$$

Assim, a taxa de transição encontrada será (31)

$$W_{induzida/modo} = \frac{4\pi^2 e^2}{m^2 V \omega_{\vec{k}}} \left| \langle a_f | \hat{\epsilon}_{\vec{k}\sigma} \cdot \hat{p} | a_i \rangle \right|^2 (n_{\vec{k}\sigma}) \delta(E_f - E_i + \hbar \omega_{\vec{k}}). \quad (2.1.44)$$

Comparando as equações 2.1.44 e 2.1.40, percebe-se que elas são idênticas, ou seja, a probabilidade de ocorrer a emissão estimulada é igual a probabilidade de ocorrer a absorção de um fóton pelo átomo. Outro resultado importante é que o sistema atômico não faz espontaneamente uma transição de um estado de menor energia para um outro de maior energia.

A equação 2.1.41 refere-se a taxa de transição espontânea devido à interação do átomo com a radiação em um modo de vibração, dessa forma, para determinarmos a taxa de transição espontânea total demos somar todos os modos vibracionais.

$$W_{espontânea} = \sum_{\vec{k}\sigma} \frac{4\pi^2 e^2}{m^2 V \omega_{\vec{k}}} \left| \langle a_f | \hat{\epsilon}_{\vec{k}\sigma} \cdot \hat{p} | a_i \rangle \right|^2 \delta(E_f - E_i + \hbar \omega_{\vec{k}}) \quad (2.1.45)$$

onde assumimos que não há interação entre os modos.

Considerando uma alta densidade de modos, podemos realizar uma integração na forma

$$\sum_{\vec{k}} F(\vec{k}) = \int \int \int F(\vec{k}) \rho(\vec{k}) d^3 \vec{k} \quad (2.1.46)$$

sendo $\rho(\vec{k})$ a densidade de modos no espaço \vec{k} e $F(\vec{k})$ uma função de \vec{k} bem comportada. Lembrando que o número de modos eletromagnéticos com vetores de onda \vec{k} dentro de um volume diferencial $d^3 \vec{k}$ no espaço \vec{k} é

$$\rho(\vec{k}) d^3 \vec{k} = \frac{V d^3 \vec{k}}{8\pi^3} = \frac{V k^2 dk \sin \theta d\theta d\varphi}{8\pi^3} \quad (2.1.47)$$

vemos que a taxa de transição será

$$W_{espontânea} = \frac{e^2}{2\pi} \sum_{\sigma} \int_0^{\infty} \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} \omega_{\vec{k}} |\hat{\epsilon}_{\vec{k}\sigma} \cdot \vec{r}_{if}|^2 \delta(E_f - E_i + \hbar \omega_{\vec{k}}) k^2 dk \sin \theta d\theta d\varphi, \quad (2.1.48)$$

em que utilizamos a relação $\langle a_f | \hat{p} | a_i \rangle = im\omega_{\vec{k}} \vec{r}_{if}$. Sabendo que $-\hbar\omega_0 = E_f - E_i$ e que $\omega_{\vec{k}} = \frac{\vec{k}c}{n}$, encontramos

$$W_{espontânea} = \frac{e^2 n^3 \omega_0^3}{2\pi c^3 \hbar} \sum_{\sigma} \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} |\hat{\epsilon}_{\vec{k}\sigma} \cdot \vec{r}_{if}|^2 \sin \theta d\theta d\varphi. \quad (2.1.49)$$

Vamos adotar um sistema de coordenadas esféricas no qual a direção de polarização $\epsilon_{\vec{k}2}$, o vetor de onda \vec{k} e \vec{r}_{if} sejam pertencentes ao mesmo plano, como mostra a figura 2.6.

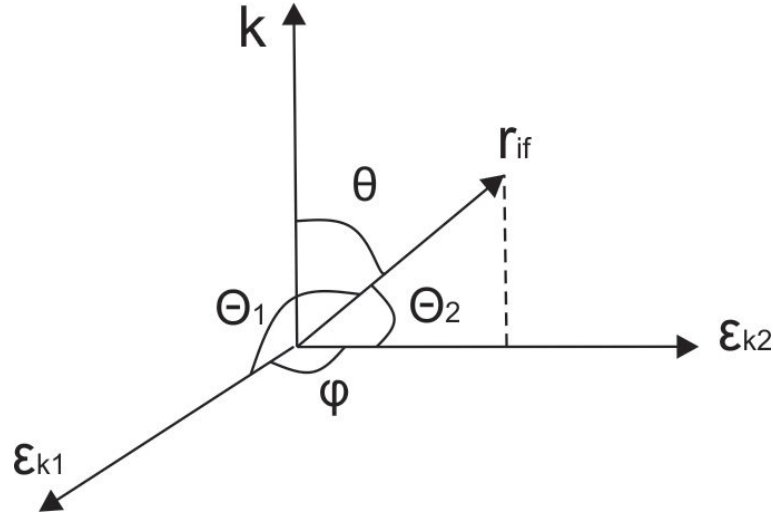


Figura 2.6 – Sistema de coordenadas esféricas utilizadas no cálculo da integral 2.1.49

Dessa forma, é possível verificar as seguintes relações

$$|\hat{\epsilon}_{k2} \cdot \vec{r}_{if}| = |\vec{r}_{if}| \cos \Theta_2 = |\vec{r}_{if}| \sin \theta \quad (2.1.50)$$

$$|\hat{\epsilon}_{k1} \cdot \vec{r}_{if}| = 0 \quad (2.1.51)$$

que nos conduzem a uma integral mais simples

$$W_{\text{espontânea}} = \frac{e^2 n^3 \omega_0^3}{2\pi c^3 \hbar} |\vec{r}_{if}|^2 \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \sin^3 \theta d\theta d\varphi \quad (2.1.52)$$

Por fim, efetuando-se a integração em relação a θ e φ obtemos que a taxa de transição espontânea será

$$W_{\text{espontânea}} = \frac{4e^2 n^3 \omega_0^3}{3c^3 \hbar} |\vec{r}_{if}|^2 \quad (2.1.53)$$

onde

$$|\vec{r}_{if}|^2 = |\vec{x}_{if}|^2 + |\vec{y}_{if}|^2 + |\vec{z}_{if}|^2. \quad (2.1.54)$$

Esses resultados também foram obtidos por Einstein por meios de argumentos clássicos em seu trabalho de 1917, no qual ele estabeleceu uma proporcionalidade entre as taxas de transição e a densidade de energia por unidade de frequência, sendo estas constantes de proporcionalidade conhecidas como coeficientes de Einstein. A taxa de transição espontânea é representada pelo coeficiente A_{if} e a taxa de transição induzida está associada com o coeficiente B_{if} , assim como a taxa de transição devido à absorção, porém, nesse caso o estado inicial é o de menor e o estado final é o de maior energia.

Os coeficientes A_{if} e B_{if} estão relacionados entre si por (32)

$$A_{if} = \frac{8\pi n^3 h\nu^2}{c^3} B_{if} \quad (2.1.55)$$

dessa forma, podemos escrever o coeficiente de Einstein A_{if} em função da força de oscilador $P(i, f)$ como (28)

$$A_{if} = \frac{8\pi^2 e^2 n^2 E^2}{mc} P(i, f) \quad (2.1.56)$$

em que a força de oscilador pode ser tanto a experimental $P_{exp}(i, f)$, dada por 2.1.10, quanto a força de oscilador teórica $P_{cal}(i, f)$ definida como (33)

$$P_{cal} = \frac{8\pi^2 m_e c E}{3h e^2} \frac{1}{g_i} S(i, f) \quad (2.1.57)$$

sendo g_i a degenerescência do estado inicial i . O termo $S(i, f)$ é denominado de linha de força entre os estados inicial e final, dado por (34)

$$S(i, f) = \sum_{a,b} |\langle a | \hat{V} | b \rangle|^2. \quad (2.1.58)$$

O operador \hat{V} é o responsável pela transição eletrônica entre os estados i e f , atuando nas componentes φ_a e φ_b dos respectivos estados. Este operador será o operador \hat{P} na aproximação de dipolo elétrico ou \hat{M} caso a transição seja devido à interação de dipolo magnético.

Segundo as regras de seleção de Laporte, as transições eletrônicas intraconfiguracionais $4f^N \rightarrow 4f^{N-1}$ são proibidas pelo fato das respectivas funções de ondas apresentarem a mesma paridade, porém, é possível observá-las experimentalmente para os íons terras raras. Além disso, sabe-se que essas transições ocorrem principalmente devido à interação de dipolo elétrico, sendo também verificadas algumas via dipolo magnético (35, 36).

Com o objetivo de explicar as transições entre os estados das configurações $4f^N$, Brian R. Judd e George S. Ofelt desenvolveram de forma independente uma teoria que, posteriormente, ficou conhecida em função de seus nomes como teoria de Judd - Ofelt. Eles consideraram a influência do potencial cristalino \hat{V}_c promovido pelo material hospedeiro nas funções de onda da configuração $4f^N$, o que produz uma mistura de estados das configurações $4f^N$ com os das configurações $nd^9 4f^{N-1}$, $4f^{N-1} nd$ ou $4f^{N-1} ng$, resultando em estados de paridade indefinida como (37, 17)

$$|\tilde{a}\rangle = |a\rangle + \sum_{\beta} \frac{\langle a | \hat{V}_c | \beta \rangle}{E_a - E_{\beta}} |\beta\rangle \quad (2.1.59)$$

$$|\tilde{b}\rangle = |b\rangle + \sum_{\beta} \frac{\langle b | \hat{V}_c | \beta \rangle}{E_b - E_{\beta}} |\beta\rangle \quad (2.1.60)$$

onde β é um estado de paridade oposta aos estados iniciais a e b . Considerando a aproximação de dipolo elétrico, o operador \hat{P} poderá ser escrito como $\hat{P} = -e \sum_i \hat{r}_i$, assim, da equação 2.1.58 é possível obter-se uma expressão para $S(i, f)$. Como a força de oscilador está relacionada com $S(i, f)$ por meio de 2.1.57, encontra-se que

$$P_{cal}^{de} [(S, L) J; (S', L') J'] = \frac{8\pi m_e c E}{3h (2J+1)} \frac{(n^2+2)^2}{e^2 9n} S^{de}(J, J'). \quad (2.1.61)$$

O termo $(2J + 1)$ corresponde a degenerescência do estado inicial e a razão $\frac{(n+2)^2}{9n}$ é o fator de correção de Lorentz (χ^{de}) quando a transição eletrônica se dá em função da absorção de radiação. Os estados inicial e final estão representados por seus respectivos números quânticos (S, L, J) e (S', L', J') , sendo estes o momento angular de spin, o momento angular orbital e o momento angular total.

A intensidade da linha de força $S^{de}(J, J')$ presente na equação 2.1.61 pode ser escrita da seguinte forma

$$S^{de}(J, J') = e^2 \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda} \left| \langle (S, L) J | U^{(\lambda)} | (S', L') J' \rangle \right|^2 \quad (2.1.62)$$

tal que Ω_{λ} ($\lambda = 2, 4, 6$) são conhecidos como parâmetros de Judd-Ofelt e $U^{(\lambda)}$ é um operador tensorial unitário de rank menor ou igual a 6. Os elementos de matriz $\left| \langle (S, L) J | U^{(\lambda)} | (S', L') J' \rangle \right|$ apresentam valores tabelados e podem ser encontrados na literatura (38). Originalmente eles foram obtidos para cristais de LaF_3 como matrizes hospedeiras, no entanto, o efeito de blindagem das camadas mais externas juntamente com a contração lantanídica da camada 4f fazem com que os íons terras raras não sintam significativamente a influência do campo externo presente no interior das matrizes onde estão inseridos, logo esse valores podem ser utilizados com boa aproximação para outros tipos de materiais. Os parâmetros de Judd-Ofelt dependem do material hospedeiro e podem ser determinados através do espectro de absorção e com o auxílio das equações 2.1.10 e 2.1.61.

As transições permitidas devido a ação do potencial cristalino estabelecem as seguintes regras de seleção:

$$\Delta S = 0 \quad (2.1.63)$$

$$\Delta L \leq 6 \quad (2.1.64)$$

$$\Delta J \leq 6 \quad (\Delta J = 2, 4, 6 \text{ se } J \text{ ou } J' = 0). \quad (2.1.65)$$

Caso essas condições não sejam obedecidas, os elementos de matriz em 2.1.58 serão nulos.

Portanto, com os valores dos parâmetros de Judd-Ofelt podemos encontrar a linha de força $S^{de}(i, f)$ e consequentemente a força de oscilador teórica $P_{cal}^{de}(i, f)$. Como a força de oscilador está relacionada com a probabilidade de transição através de 2.1.56 temos que:

$$A_{J', J}^{de} = \frac{64\pi^4 e^2 E^3}{3h(2J' + 1)} \frac{n(n^2 + 2)^2}{9} \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda} \left| \langle (S, L) J | U^{(\lambda)} | (S', L') J' \rangle \right|^2. \quad (2.1.66)$$

Entretanto, o Itérbio apresenta uma estrutura de níveis de energia mais simples do que os outros íons terras raras e sua taxa de transição eletrônica pode ser encontrada sem a necessidade

de determinar-se os parâmetros de Judd-Ofelt. Isto pode ser feito reescrevendo-se a equação 2.1.66 da seguinte forma:

$$\sum_{t=2,4,6} \Omega_t \left| \langle (S, L) J | U^{(t)} | (S', L') J' \rangle \right|^2 = A_{JJ'}^{de} \frac{3\lambda^3 h (2J' + 1) 9}{64\pi^4 e^2 n (n^2 + 2)^2} \quad (2.1.67)$$

onde levou-se em consideração que $E = \frac{1}{\lambda}$. Substituindo-se a equação 2.1.62 em 2.1.61 e usando-se 2.1.67, temos

$$P_{cal}^{de} [(S, L) J; (S', L') J'] = \frac{8\pi^2 m_e c}{3\lambda h (2J + 1)} \frac{(n^2 + 2)^2}{9n} \sum_{t=2,4,6} A_{JJ'}^{de} \frac{3\lambda^3 h (2J' + 1) 9}{64\pi^4 e^2 n (n^2 + 2)^2}. \quad (2.1.68)$$

Igualando-se essa expressão 2.1.68 com a força de oscilador experimental

$$P_{exp}(i, j) = \frac{m_e c^2}{\pi e^2 N} \int \alpha_{ij}(E) dE. \quad (2.1.69)$$

obtém-se a taxa de transição espontânea para o Itérbio como

$$A_{JJ'}^{de} = \frac{8\pi c n^2 (2J' + 1)}{\lambda_p^4 (2J + 1)} \int \sigma_{abs}(\lambda) d\lambda \quad (2.1.70)$$

em que c é a velocidade da luz, n é o índice de refração, λ_p é o comprimento de onda do pico de absorção, J e J' são os momentos totais dos níveis excitado e fundamental, respectivamente, e σ_{abs} é a seção de choque de absorção.

Para o Itérbio as transições eletrônicas devido a interação de dipolo magnético são desprezíveis mas para elementos em que essas transições são relevantes a taxa de transição espontânea deverá ser escrita como a soma das contribuições de cada interação

$$A_{JJ'} = A_{JJ'}^{de} + A_{JJ'}^{dm}. \quad (2.1.71)$$

2.1.4 Tempo de Vida Radiativo e Eficiência Quântica

Quando um sistema está com $N_{J'}$ átomos no estado excitado J' , a desocupação desse nível se dá de forma gradativa, demandando um certo tempo até que todos os átomos decaiam para um nível de menor energia J . Essa taxa de desocupação está relacionada com a probabilidade de transição eletrônica entre os níveis J' e J por

$$\frac{dN_{J'}}{dt} = -A_{JJ'} N_{J'}. \quad (2.1.72)$$

Da equação 2.1.72, vemos que

$$N_{J'}(t) = N_{J'}(0) \exp(-A_{JJ'} t) \quad (2.1.73)$$

em que $N_{J'}(0)$ é o número de átomos inicialmente ($t = 0$) no estado excitado J' . Como pode ser observado na equação 2.1.73, a taxa de transição espontânea pode ser associada a uma constante

de tempo característico definida como o tempo necessário para que o número de átomos no estado excitado se reduza por um fator de $1/e$. Essa constante de tempo é denominada de tempo de vida radiativo $\tau_{J'}$. Os elétrons podem decair do nível J' para diversos outros níveis com energias menores, e portanto, o tempo de vida radiativo deve ser escrito como

$$\tau_{J'}^{cal} = \frac{1}{\sum_J A_{JJ'}}. \quad (2.1.74)$$

De forma geral, a transição eletrônica de um nível de maior para outro de menor energia pode ocorrer de forma radiativa ou por meios de relaxação não radiativos, ou seja, sem a emissão de fótons. A expressão 2.1.74 considera a situação em que todas as transições ocorrem por emissão de radiação, assim essa constante de tempo característico denomina-se tempo de vida calculado $\tau_{J'}^{cal}$. Contudo, o tempo de vida de um estado excitado pode ser medido experimentalmente e este leva em conta todas as formas possíveis de desocupação do nível de energia. Por isso, o tempo de vida experimental $\tau_{J'}^{exp}$ geralmente se difere do tempo de vida calculado $\tau_{J'}^{cal}$, sendo válida a relação

$$\frac{1}{\tau_{J'}^{exp}} = \frac{1}{\tau_{J'}^{cal}} + W_{JJ'}^{NR} \quad (2.1.75)$$

onde $W_{JJ'}^{NR}$ é a taxa de transição não radiativa total.

A eficiência quântica (η) do sistema é definida como a razão entre os tempos de vida experimental e calculado e nos fornece a fração de energia que o sistema emite radiativamente.

$$\eta = \frac{\tau_{J'}^{exp}}{\tau_{J'}^{cal}} \quad (2.1.76)$$

Para aplicações em dispositivos fotônicos, especialmente em lasers de alta potência, é desejável que o sistema apresente altos valores de tempo de vida e eficiência quântica. Isto porque quanto maior for a eficiência quântica, menor será a perda de energia do sistema por processos não radiativos, e quanto maior o tempo de vida, maior será a densidade populacional de elétrons no estado excitado, ocasionando um maior acúmulo de energia que poderá ser emitida de forma radiativa.

2.2 Mecanismos de Relaxação e Transferência de Energia

Conforme mencionamos anteriormente, um átomo no estado excitado pode retornar ao seu estado fundamental através da emissão de radiação ou por meios não radiativos. Além disso, a energia dispensada nessas transições podem ser transferidas a outros íons, sejam eles idênticos ou de elementos químicos diferentes. Dependendo da aplicação para a qual o material é proposto, a transferência de energia entre íons pode ser um problema ou um aspecto positivo de interesse. Por exemplo, o vidro fosfato dopado Yb^{3+} estudado neste trabalho é destinado ao desenvolvimento de lasers do estado sólido, dessa forma, se uma grande fração da população do

estado excitado decair de forma não radiativa ou houver transferência de energia entre os íons, a intensidade da radiação emitida pelo laser ficaria comprometida. Entretanto, se o sistema fosse co-dopado com outro íon que atuasse como sensibilizador do Yb^{3+} , por exemplo o Neodímio (Nd^{3+}), a transferência de energia do íon de Nd^{3+} para o íon de Yb^{3+} poderia aumentar o número de íons de Yb^{3+} no estado excitado, beneficiando a emissão do laser.

A relaxação não radiativa pode ocorrer através de diversos mecanismos e seus tratamentos quantitativos são geralmente muito complexos. Por isso, nas próximas subseções vamos apresentar as principais formas de transferência de energia analisando-as qualitativamente.

2.2.1 Relaxação via processos multifônons

Este tipo de relaxação surge como resultado da interação entre os íons e as vibrações da rede do material hospedeiro. O acoplamento elétron-fônon permite que a diferença de energia entre os níveis 1 e 2 seja dissipada na forma de fônons de frequências angulares ω_i e com energias $E_i = \hbar\omega_i$, como mostra a figura 2.7.

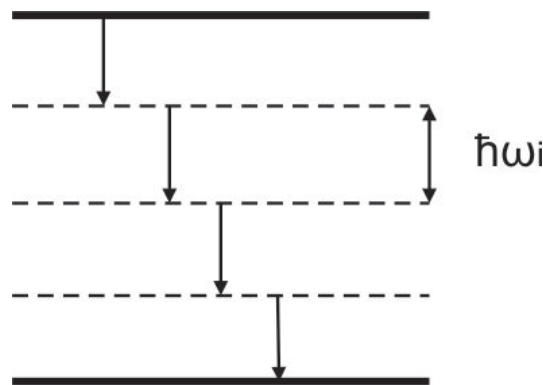


Figura 2.7 – Representação do decaimento do nível de maior (2) para o de menor energia (1) via processos multifônons.

A diferença de energia entre os níveis 1 e 2 é dada por

$$\Delta E = E_2 - E_1 = \sum_i^n \hbar\omega_i \quad (2.2.1)$$

e a taxa de transição não radiativa é determinada pela *lei do gap de energia* (39, 40)

$$W_J^{NR} = C e^{\alpha\Delta E} \quad (2.2.2)$$

tal que os parâmetros C e α são constantes características da matriz hospedeira e ΔE é a diferença de energia entre os níveis eletrônicos. Das equações 2.2.1 e 2.2.2, vemos que a probabilidade de transição não radiativa depende da energia de fônon da matriz e da diferença de energia entre os níveis do íon.

2.2.2 Transferência de energia ressonante

A transferência de energia ressonante ocorre quando a diferença de energia entre os níveis do íon emissor está em ressonância com a do íon absorvedor. Isto acontece quando há uma sobreposição entre os espectros de absorção e emissão dos íons envolvidos. Essa transferência de energia pode se realizar de forma radiativa ou não radiativa, dependendo fortemente da distância de separação entre os íons, podendo privilegiar um mecanismo em detrimento de outros (40). Na figura 2.8 está esquematizado a transmissão de energia de forma radiativa, em que o íon A emite um fóton que é absorvido pelo íon B levando este ao estado excitado.

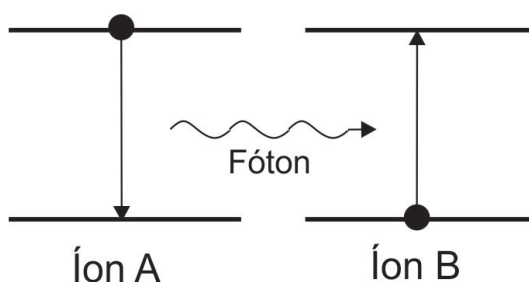


Figura 2.8 – Transferência de energia radiativa ressonante.

A transmissão radiativa permite a difusão de energia entre íons separados por uma grande distância, uma vez que sua dependência é inversamente proporcional a R^2 (41). Porém, apesar de não implicar em perdas de energia pelo sistema, ela gera um efeito de aprisionamento de radiação que leva a valores inconsistentes do tempo de vida experimental e, conseqüentemente, de parâmetros importantes para materiais com aplicações em laser.

O principal mecanismo não radiativo de transferência de energia entre íons é a interação multipolar Coulombiana. Os principais termos que apresentam contribuições significativas para o processo são devidos à interações dipolo-dipolo, dipolo-quadrupolo e quadrupolo-quadrupolo, sendo a probabilidade de transferência de energia de cada interação inversamente proporcional a R^6 , R^8 e R^{10} respectivamente. A figura 2.9 ilustra um esquema desse tipo de transferência.

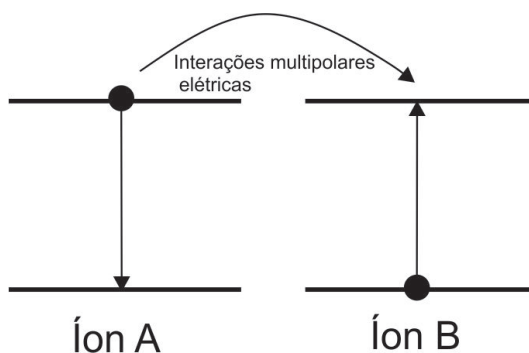


Figura 2.9 – Transferência de energia não radiativa ressonante.

Transferências via interações magnetostáticas podem ser encontradas porém elas são muito menos intensas do que as interações multipolares elétricas.

2.2.3 Transferência de energia não ressonante

Mesmo nos casos em que a diferença de energia entre os níveis dos íons emissor e absorvedor sejam diferentes, pode haver transferência de energia mediante a criação ou aniquilação de fônons de forma que a conservação da energia do sistema seja assegurada (figura 2.10). Por isso, denomina-se esse processo como *transferência de energia assistida por fônons*. Os fônons envolvidos possuem energia E_ϕ definida de acordo com a temperatura de Debye da matriz hospedeira, e dependendo da diferença de energia entre os níveis, vários fônons podem ser necessários para realização da transferência de energia.

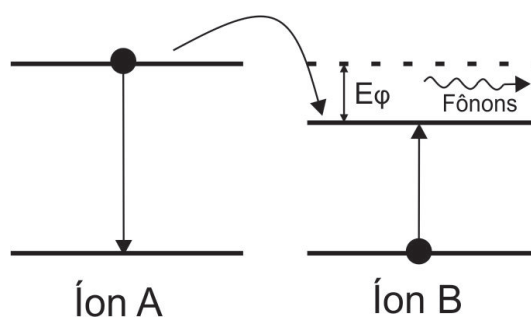


Figura 2.10 – Transferência de energia assistida por fônons.

Neste mecanismo, ocorre a relaxação do sistema via emissão de fônons desde o nível mais energético do íon doador A até ao nível aceitador do íon B, que é promovido para o estado excitado.

2.3 Teoria de Lente Térmica

A espectroscopia de Lente Térmica é um método muito eficiente utilizado na caracterização das propriedades térmicas dos materiais, tais como a difusividade térmica, a condutividade térmica, a variação do caminho óptico com a temperatura e a eficiência quântica. Esta técnica é particularmente interessante no estudo de materiais semi-transparentes (sólidos, líquidos ou gasosos) de baixo coeficiente de absorção, por ser não destrutiva, não invasiva e não requerer um tratamento prévio das amostras.

O efeito de Lente Térmica foi descoberto casualmente por um grupo de pesquisadores da Bell Laboratories (EUA), em 1964, do qual faziam parte os físicos brasileiros Dr. Sérgio P. S. Porto e Dr. Rogério C. C. Leite, ao estudarem o espectro Raman de líquidos orgânicos inseridos na cavidade ressonante de um laser de He-Ne. Curiosamente, observou-se um efeito de divergência do feixe que se manifestava como um transiente na intensidade do feixe laser,

com constante de tempo de formação da ordem de segundos. Após o decaimento do transiente, foi observado que a área da seção transversal do feixe tinha aumentado em relação à área inicial, antes da amostra ser introduzida. O alto valor da constante de tempo de formação levantou indícios de que esse fenômeno era de origem térmica e os pesquisadores atribuíram o efeito à formação de uma lente induzida pela variação do índice de refração da amostra, produzido pelo aquecimento devido à absorção da radiação (42).

Existem diversos arranjos experimentais de Lente Térmica, mas a configuração de feixe duplo no modo descasado tem-se mostrado como o método mais sensível atualmente. Nessa configuração são utilizados dois feixes lasers com perfis de intensidade gaussiano no modo TEM_{00} , um de alta potência, com a finalidade de excitar a amostra, chamado de laser de excitação, e outro de baixa potência e que não é absorvido pela amostra, para detectar o efeito de lente térmica, denominado de laser de prova.

Nesse caso, o feixe de excitação aquece a amostra devido ao processo de relaxação não radioativo das moléculas excitadas. Esse aquecimento causa um gradiente de temperatura radial na amostra e, conseqüentemente, provoca uma variação do caminho óptico com a temperatura (ds/dT), no caso de amostras sólidas, sendo o caminho óptico dado por $s = nl$ (onde n é o índice de refração e l é a espessura da amostra), ou uma variação do índice de refração com a temperatura (dn/dT), no caso de amostras líquidas ou gasosas. Ao incidir o feixe de prova, centralizado com o feixe de excitação, suas frentes de onda sofrem uma mudança de fase ao atravessarem a amostra, fazendo o feixe divergir ou convergir, dependendo do material analisado (figuras 2.11 e 2.12). As propriedades térmicas do material, tais como a difusividade térmica, a variação do caminho óptico com a temperatura (ds/dT) e a eficiência quântica, são obtidas a partir da análise da intensidade do centro do feixe de prova que incide no detector. Devido à semelhança do comportamento da amostra com uma lente esférica, denominou-se o efeito de "Lente Térmica".

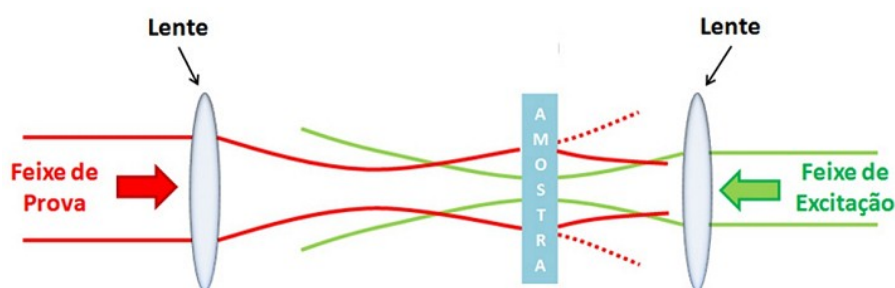


Figura 2.11 – Efeito de lente térmica convergente.(43)

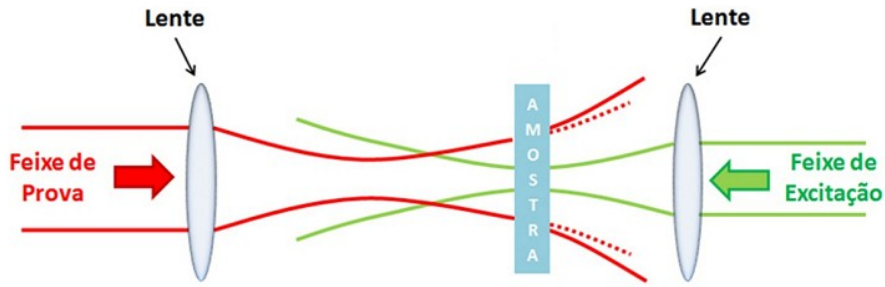


Figura 2.12 – Efeito de lente térmica divergente.(43)

Em nosso trabalho foi utilizado a configuração de feixe duplo no modo descasado, em que o raio mínimo da seção transversal (denominado de cintura) dos feixes não coincidem, como ilustra a figura 2.13, sendo a amostra posicionada na cintura do feixe de excitação e a uma distância $Z_1 = \sqrt{3}Z_C$ da cintura do feixe de prova, em que Z_C é o parâmetro confocal do feixe de prova.

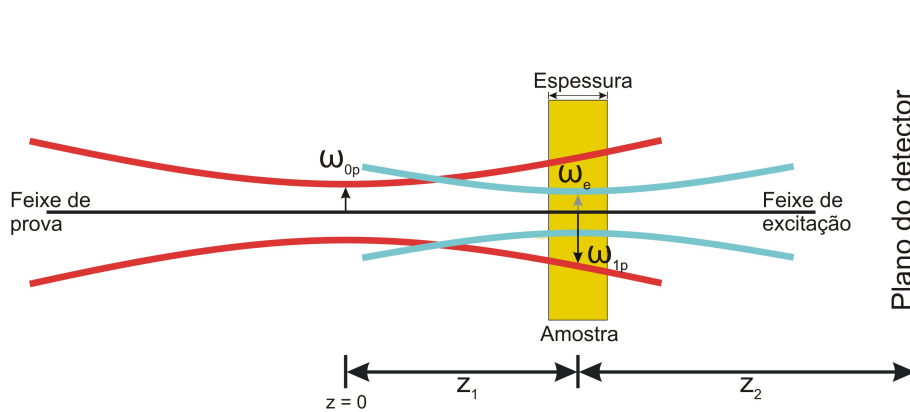


Figura 2.13 – Esquema da posição geométrica dos feixes na configuração de feixe duplo no modo descasado.

A partir da teoria da difração de Fresnel, pode-se obter uma expressão para a intensidade no centro do feixe de prova que atinge o detector, dada por (44)

$$I(t) = I(0) \left\{ \left[1 - \frac{\theta}{2} \tan^{-1} \left(\frac{2mV}{[(1+2m)^2 + V^2] \left(\frac{t_c}{2r}\right) + 1 + 2m + V^2} \right) \right]^2 \right\}. \quad (2.3.1)$$

onde m e V são parâmetros que dependem do arranjo experimental utilizado e t_c e θ são parâmetros relacionados com a lente térmica induzida no material analisado, a partir dos quais obtêm-se suas propriedades térmicas.

O parâmetro m representa o grau de descasamento dos feixes e é escrito como

$$m = \left(\frac{\omega_{1p}}{\omega_e} \right)^2, \quad (2.3.2)$$

onde ω_{1p} é o raio do feixe de prova na amostra e ω_e é a cintura do feixe de excitação. O parâmetro V está relacionado com a sensibilidade da técnica, sendo dado pela expressão

$$V = \frac{Z_1}{Z_{cp}} \quad (2.3.3)$$

em que Z_1 é a distância da cintura do feixe de prova até a amostra e Z_{cp} é o parâmetro confocal do feixe de prova dado por

$$Z_c = \frac{\pi \omega_{0p}^2}{\lambda_p}, \quad (2.3.4)$$

onde λ_p é o comprimento de onda do feixe de prova e ω_{0p} é a cintura do feixe de prova.

O tempo característico de formação da lente térmica, representado pelo parâmetro t_c , está relacionado com a difusividade térmica (D) pela expressão

$$t_c = \frac{\omega_e^2}{4D}, \quad (2.3.5)$$

enquanto que outras propriedades térmicas como a condutividade térmica K e a variação do caminho óptico com a temperatura estão relacionadas ao parâmetro θ por

$$\theta = -\frac{P_e A l_{ef}}{K \lambda_p} \varphi \frac{ds}{dT} \quad (2.3.6)$$

sendo A o coeficiente de absorção no comprimento de onda do laser de excitação, P_e a potência do laser de excitação na amostra, $\varphi = 1 - \eta \langle \lambda_{ex} \rangle / \langle \lambda_{em} \rangle$ a fração de energia absorvida convertida em calor (onde η é a eficiência quântica) e $l_{ef} = (1 - e^{-Al})/A$ a espessura efetiva da amostra, em que l é sua espessura a temperatura ambiente. O parâmetro θ é a diferença de fase induzida no feixe de prova ao atravessar a amostra.

2.4 Capacidade Térmica Volumétrica

A técnica de Capacidade Térmica Volumétrica, também conhecida como técnica ρc , como sua própria denominação sugere, é utilizada para medirmos a capacidade térmica volumétrica do material que consiste na grandeza obtida pela multiplicação de sua densidade volumétrica ρ por seu calor específico c . Esta técnica é complementar a um conjunto de técnicas utilizadas no estudo das propriedades térmicas dos materiais, sendo assim, a partir do valor de ρc podemos encontrar outras propriedades do material (45). Por exemplo, com o valor da difusividade térmica (D), que pode ser obtido com a técnica de Lente Térmica, pode-se determinar a condutividade térmica através da relação:

$$K = \rho c D \quad (2.4.1)$$

Basicamente, a técnica de Capacidade Térmica Volumétrica consiste em medir a variação de temperatura (ΔT) no material causada pelo aquecimento produzido por um feixe laser.

Considerando $\Delta T \ll T_0$, é possível obter uma curva que descreve o aumento, ou a diminuição, da temperatura em função do tempo. Essa curva possui um comportamento exponencial da forma (46)

$$\Delta T = \left(\frac{T^4 - T_0^4}{4T_0^3} \right) \left[1 - e^{-\frac{t}{\tau}} \right] \quad (2.4.2)$$

em que T_0 é a temperatura inicial e T é a temperatura final. A constante τ representa o tempo necessário para a amostra elevar sua temperatura de T_0 a T e é dada pela relação

$$\tau = \frac{\rho c l}{8\sigma T_0^3}. \quad (2.4.3)$$

Como pode-se observar, essa grandeza é diretamente proporcional ao valor de ρc , onde $\sigma = 5,67 \times 10^{-8} \text{W}/\text{M}^2\text{K}^4$ é a constante de Stefan-Boltzman e l é a espessura da amostra, e portanto, a partir do valor de τ podemos obter o valor de ρc .

CAPÍTULO 3

Montagens Experimentais

Neste capítulo será apresentado o método de preparação das amostras e as técnicas utilizadas em sua caracterização. Serão descritas as configurações dos aparelhos na medição, os procedimentos de aquisição e tratamento de dados. As amostras foram produzidas através do método de fusão-resfriamento. Suas propriedades ópticas foram determinadas usando-se as técnicas de Absorção Óptica, Fotoluminescência e Fotoluminescência Resolvida no Tempo. Para determinar suas propriedades térmicas foram empregadas as técnicas de Lente Térmica e Capacidade Térmica Volumétrica. As medidas foram realizadas à temperatura ambiente, com exceção da Lente Térmica que foi realizada à temperatura ambiente e também à baixas temperaturas.

3.1 Preparação das amostras

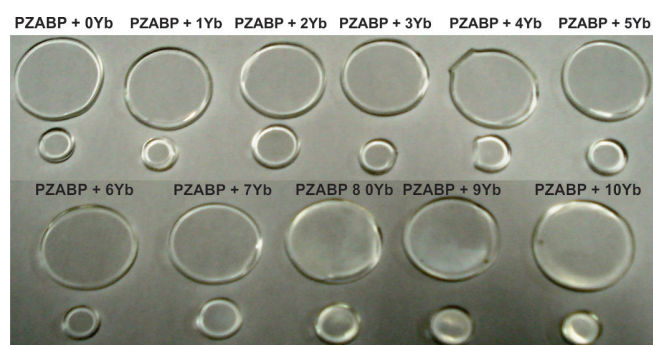
Neste trabalho foram estudadas as propriedades termo-ópticas de vidros fosfatos dopados com nanocristais de semicondutores de $ZnTe$ e co-dopados com o íon terra-rara Yb^{3+} , com o propósito de aplicá-los a dispositivos fotônicos de alta potência, como o meio ativo de lasers do estado sólido, amplificadores ópticos entre outros sistemas. As amostras foram produzidas no *Laboratório de Novos Materiais Isolantes e Semicondutores*, situado na *Universidade Federal de Uberlândia*, sob a supervisão do professor Dr. Noelio de Oliveira Dantas.

A matriz vítrea possui composição nominal $60P_2O_5 \cdot 15ZnO \cdot 5Al_2O_3 \cdot 10BaO \cdot 10PbO$, em mol %, e devido as iniciais de sua composição, foi denominada de PZABP. Foram produzidos dois conjuntos de amostras: em um deles, a matriz foi dopada apenas com Yb^{3+} , introduzindo-se o óxido Yb_2O_3 em várias concentrações em peso (wt %); em outro, a matriz foi dopada com a quantidade fixa de 1% de Te, proporcionando a formação do nanocristal de $ZnTe$, e co-dopada com Yb^{3+} em várias concentrações (wt %). Assim, os conjuntos obtidos foram:

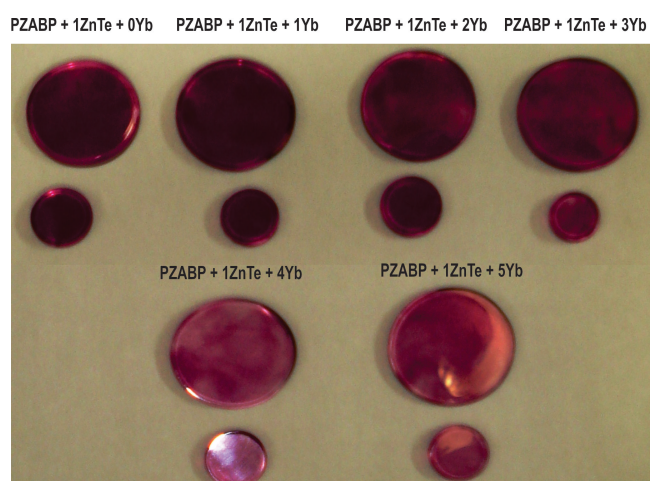
- PZABP + xYb, com x = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8,9, 10.
- PZABP + 1 ZnTe + xYb, com x = 1, 2, 3, 4, 5.

As amostras foram produzidas pelo método de fusão-resfriamento, em que os óxidos constituintes, em pó, foram primeiramente misturados e então fundidos a uma temperatura de 1300 °C durante 30 minutos. Em seguida, o material fundido foi resfriado até 350 °C. O método de fusão-resfriamento permite a formação de nanopartículas de ZnTe de formato aproximadamente esférico embebidas na matriz vítrea. Foram observados dois grupos de nanopartículas de raios médios distinto, formados durante o resfriamento de 1300 °C a 350 °C através do processo de difusão dos íons Zn^{2+} e Te^{2-} , que se recombina dando origem as nanocristais de Telureto de Zinco ($ZnTe$). Posteriormente, as amostras foram submetidas a um recozimento no qual a temperatura do forno foi elevada de 350 °C a 400 °C, onde permaneceram por 48 horas para a remoção de imperfeições. Finalmente, as amostras foram polidas e preparadas para serem

caracterizadas pelas técnicas de espectroscopia. A figura 3.1 mostra os conjuntos de amostras produzidos.



(a)



(b)

Figura 3.1 – Imagens das amostras (a) Conjunto de amostras PZABO + xYb. (b) Conjunto de amostras PZABP + 1ZnTe + xYb.

3.2 Absorção Óptica

A técnica de Absorção Óptica é utilizada na determinação da intensidade da radiação absorvida pelo material em cada comprimento de onda. A partir do espectro de absorção é possível verificar a incorporação dos dopantes pelo material hospedeiro e verificar a dependência da absorbância com sua concentração.

Atualmente encontra-se vários espectrômetros multifuncionais no mercado. Todos têm o mesmo princípio de funcionamento como mostra o esquema da figura 3.2. Em geral, um espectrômetro é constituído de uma fonte de radiação, um elemento dispersor e um detector. As fontes de radiação geralmente são lâmpadas que emitem radiação em uma ampla faixa espectral. O elemento dispersor é responsável por decompor a radiação em seus diversos comprimentos de onda. Os elementos dispersores mais comumente utilizados são redes de difração para a

obtenção de espectros na região do ultravioleta (UV) e do visível (Vis) e interferômetros de Michelson para obtenção de espectros na região do infravermelho (IR). Os detectores são utilizados para medir a intensidade da radiação transmitida pela amostra, sendo as fotomultiplicadoras e câmeras CCD as mais comuns na análise de espectros na região UV - Vis, e os fotodiodos de InGaAs, Si e PbS na região IR.

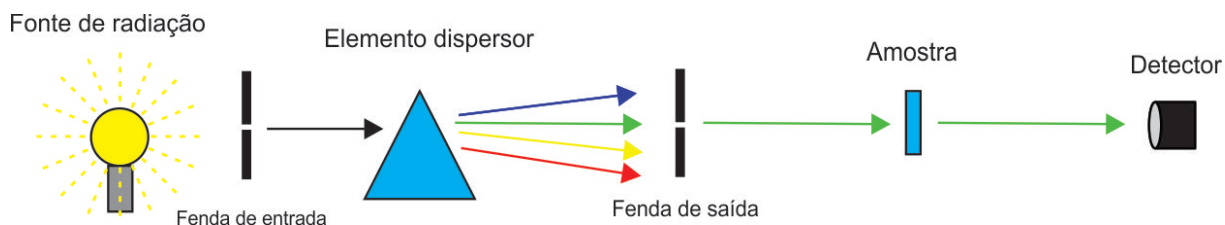


Figura 3.2 – Esquema do princípio de funcionamento básico de um espectrômetro.

Conforme vemos na figura 3.2, a radiação produzida pela lâmpada é colimada e atravessa o elemento dispersor, sendo decomposta em diversos comprimentos de onda. Posteriormente, esses comprimentos de onda são selecionados um a um e incidem sobre a amostra. A intensidade da radiação transmitida pela amostra é então registrada por um detector e através da expressão 2.1.3, o software do espectrômetro elabora um gráfico da absorbância em função do comprimento de onda incidente.

3.2.1 Absorção Óptica nas Regiões do Ultravioleta e do Visível

Os espectros de absorção óptica nas regiões do ultravioleta e do visível foram obtidos com um espectrômetro da *Shimadzu*, modelo UV - 2550, mostrado na figura 3.3.



Figura 3.3 – Espectrômetro *Shimadzu*, modelo UV - 2550.

Esse aparelho nos permite obter espectros de absorção em um intervalo de comprimento de onda de 190 nm a 1100 nm. Sua fonte de radiação é composta por duas lâmpadas, uma de Deutério para a região de 190 nm a 393 nm e uma de halogênio de 50 W que abrange a região de 282 nm a 1100 nm, sendo que a troca de lâmpadas pode ser realizada entre 282 nm e 393

nm. O elemento dispersor do equipamento é um monocromador duplo que fornece uma alta resolução espectral de 0,1 nm. A radiação dispersada pelo monocromador é dividida em dois feixes: um que passa pela amostra antes de atingir o detector e outro que incide diretamente no detector e é tomado como referência. O feixe de referência permite a correção do espectro eliminando interferências externas como as variações de tensão na rede, diferenças de intensidade da radiação emitida em cada comprimento de onda, entre outros. O sistema de detecção do equipamento é uma fotomultiplicadora R-928. O processo de aquisição e armazenamento de dados é controlado pelo software *UVProbe* fornecido pelo fabricante do espectrômetro.

3.2.2 Absorção Óptica na Região do Infravermelho Próximo

Na região do infravermelho próximo, os espectros foram adquiridos com um espectrômetro MPA FT - NIR, fabricado pela Bruker, mostrado na figura 3.4.



Figura 3.4 – Espectrômetro MPA FT - NIR da Bruker.

Geralmente, espectrômetros utilizados para análise na região do infravermelho, como o MPA da Bruker, possuem como elemento dispersor um interferômetro de Michelson. O sistema de detecção é composto de uma esfera integradora com um detector de PbS e um detector de InGaAs. Os espectros de absorção obtidos abrangem o intervalo de 800 nm a 2850 nm, com uma resolução espectral de 1nm. O equipamento é acompanhado por um software, *OPUS*, que controla os componentes do aparelho e realiza a aquisição de dados.

3.3 Espectroscopia Raman

Um espectrômetro T64000 da *Horiba Jobin Yvon* foi utilizado na obtenção dos espectros Raman das amostras. Os materiais foram excitados com um laser de Argônio da *CVI Melles Griot*, modelo 543-AP-01, sintonizado em 488 nm. O feixe laser foi focalizado na amostra por um microscópio confocal BX41 da *Olympus* com uma objetiva de 50X / 0.75 e a radiação espalhada, coletada pelo próprio microscópio, foi analisada em um detector de carga acoplada

(CCD) resfriado com nitrogênio líquido a $-130\text{ }^{\circ}\text{C}$ (figura 3.5). O processo de aquisição de dados e o controle do espectrômetro são efetuados pelo software *Labspec*, fornecido pelo fabricante do aparelho.



Figura 3.5 – Espectrômetro T64000 da *Horiba Jobin Yvon* equipado com um detector de carga acoplada (CCD) e um microscópio confocal BX41 da *Olympus*.

As medidas foram realizadas na configuração básica do modo duplo subtrativo esquematizado na figura 3.6, no qual a radiação policromática espalhada pela amostra atravessa a fenda de entrada F_1 e entra no primeiro monocromador, sendo dispersada pela grade G_1 . A fenda de saída do primeiro monocromador F_2 , atua como um filtro espacial e seleciona a radiação espalhada em um intervalo de λ_1 a λ_2 . Na grade G_2 do segundo monocromador a radiação é recombinada, tornando-se policromática novamente, e conduzida à fenda de saída F_3 . No terceiro monocromador, a grade G_3 dispersa a radiação policromática, porém limitada entre λ_1 e λ_2 , e esta incide sobre a câmera CCD, que analisa a intensidade da radiação espalhada pela amostra em cada comprimento de onda. A configuração de modo duplo subtrativo nos permite avaliar uma região espectral de 350 a 900 nm (em escala absoluta), com uma resolução de 1 cm^{-1} . Uma das vantagens da espectroscopia Raman é que não é necessário que as amostras tenham um tratamento prévio para a realização das medidas.

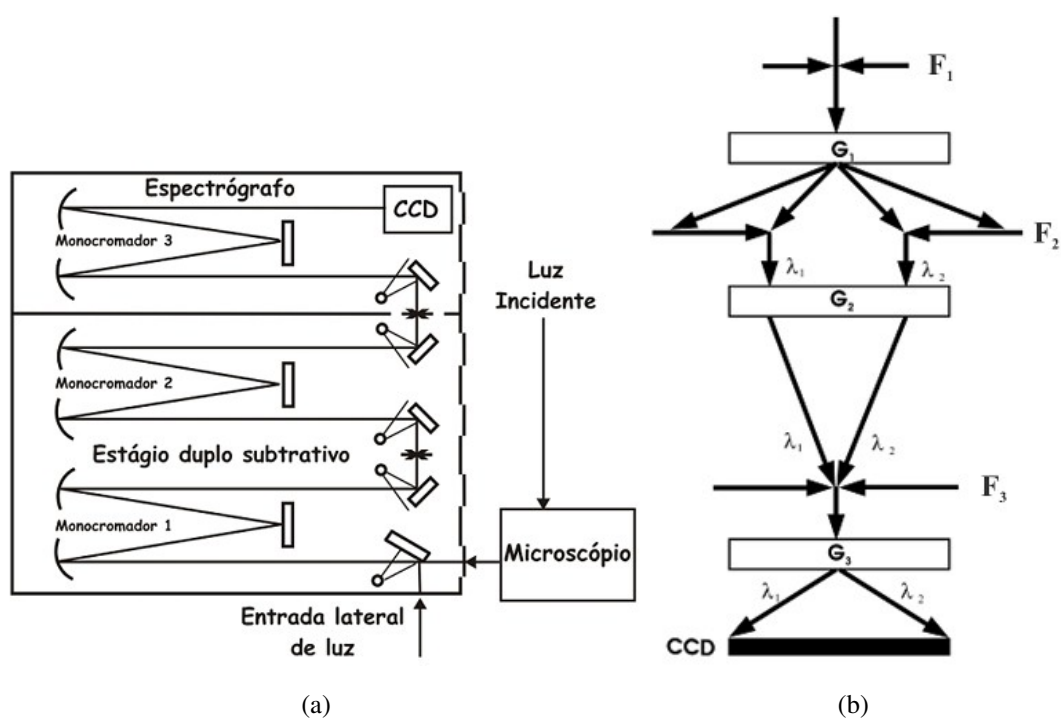


Figura 3.6 – (a) Circuito óptico do espectrômetro *Horiba Jobin Yvon T64000*. (b) Esquema de fendas e redes de difração do modo duplo subtrativo.

3.4 Fotoluminescência

A espectroscopia de Fotoluminescência estuda a radiação emitida por um material quando este decai do estado excitado para o fundamental. A análise da luminescência revela informações sobre a estrutura dos níveis de energia do sistema, permitindo-nos identificar os elementos inseridos na matriz e verificar a transferência de energia entre eles. A técnica consiste em promover o material para seu estado excitado pela absorção óptica da radiação incidente e analisar a radiação emitida durante o processo de relaxação. A figura 3.7 mostra a montagem de Fotoluminescência utilizada neste trabalho.

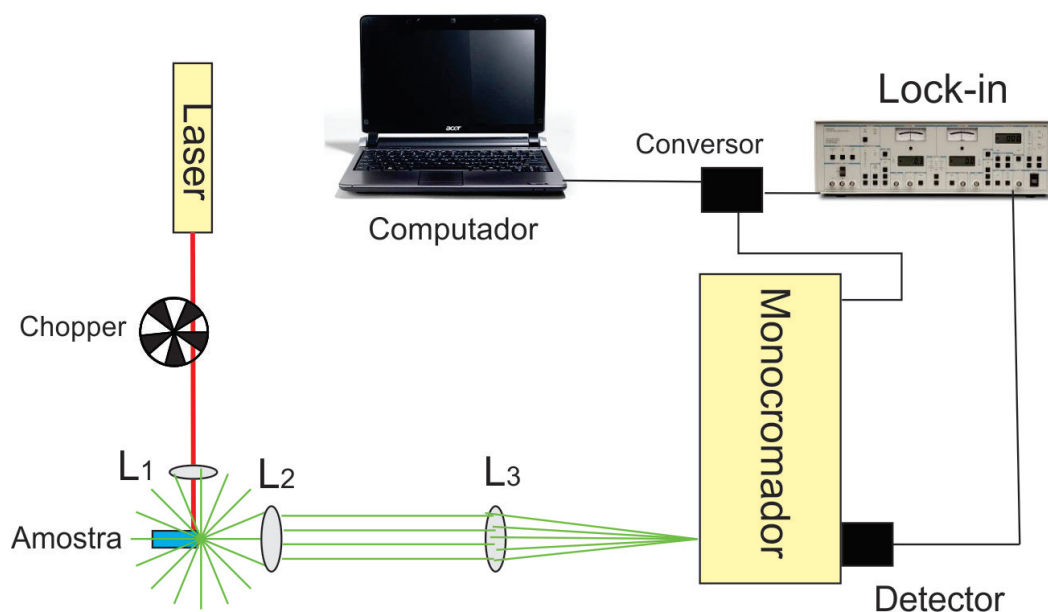


Figura 3.7 – Montagem experimental da técnica de Fotoluminescência.

As fontes de radiação utilizadas nessa montagem foram dois laser de semicondutores, um com comprimento de onda 808 nm e potência de 1,3 W e outro que emite em 532 nm e possui 1 W de potência. Um chopper da *Bentham*, modelo 218, modula o feixe laser que é focalizado pela lente L1 sobre a amostra. A amostra absorve parte do feixe laser sendo levada ao estado excitado e ao relaxar emite radiação em diferentes comprimentos de onda. A radiação emitida pela amostra é conduzida pelas lentes L2 e L3 a um monocromador que a separa em diversos comprimentos de onda. O monocromador do experimento é um *Digikrön* DK-480 da *SpectralProducts* equipado com três redes de difração, o que permite o estudo de espectros na faixa de 180 nm a 3000 nm. A resolução do aparelho depende de qual rede está sendo usada, podendo variar de 0,02 nm a 0,12 nm. As fendas de entrada e saída do monocromador possuem valores ajustáveis entre 10 μm e 3000 μm , sendo a fenda de saída adaptada para a conexão de detectores de diversos tipos. A radiação dispersada pelo monocromador incide em um detector fotodiodo de InGaAs da *Electro-Optical Systems*, modelo IGA-030-H, que analisa sua intensidade em cada comprimento de onda. O sinal do detector passa por um amplificador tipo *lock-in* da *Stanford Research Systems*, modelo SR530, e então é convertido de analógico para digital no conversor *AD111 Photomultiplier Amplifier* da *Spectral Products* e enviado ao computador. O controle do monocromador e o processo de aquisição de dados é feito pelo software *Spectra AD111-A.vi*

Os espectros de luminescência das amostras, com o laser de excitação de 808 nm, foram obtidos na região entre 850 nm e 1550 nm com um intervalo de amostragem (passo) de 0,5 nm. As fendas de entrada e saída do monocromador foram fixadas em 750 μm e a frequência do chopper adotada foi de 160 Hz. O sinal foi amplificado no *lock-in* com a sensibilidade sintonizada em 10 mV.

As medidas realizadas com o laser de excitação de 532 nm foram limitadas na região entre 900 nm e 1050 nm para evitarmos a incidência da segunda ordem de difração do laser, em torno de 1064 nm, sobre o detector. O feixe foi modulado pelo chopper com frequência estabelecida em 55 Hz e as fendas de entrada e saída foram ajustadas em 1000 μm . A sensibilidade do *lock-in* para o conjunto de amostras PZABP + xYb foi de 500 μV e para o conjunto PZABP + 1ZnTe + xYb de 2 mV.

3.5 Fotoluminescência Resolvida no Tempo

A técnica de Fotoluminescência Resolvida no Tempo (FLRT) é utilizada para medir o tempo de vida experimental do sistema, definido pela equação 2.1.73 como o tempo necessário para que o número de elétrons no estado excitado se reduza por um fator de $1/e$. Considerando-se que a intensidade de luminescência de um estado excitado é proporcional ao número de fótons emitidos com taxa de transição total de $W_{JJ'}^T = A_{JJ'} + W_{JJ'}^{NR}$, vê-se que a intensidade de luminescência decai exponencialmente em função do tempo como (15):

$$I_{JJ'}^{FL} = I_{JJ'}^{FL}(t) \exp(-W_{JJ'}^T t). \quad (3.5.1)$$

Portanto, fazendo o ajuste teórico da curva de decaimento da intensidade, obtida pela técnica de FLRT, com a equação 3.5.1, encontra-se o tempo de vida experimental $\tau_{JJ'}^{exp}$ do estado excitado. Geralmente o tempo de vida calculado $\tau_{JJ'}^{cal}$, definido por 2.1.74, é maior do que o tempo de vida experimental $\tau_{JJ'}^{exp}$ (equação 2.1.75) pois leva em consideração apenas as transições radiativas.

A montagem da FLRT é a mesma utilizada na fotoluminescência com algumas modificações, como mostra a figura 3.8.

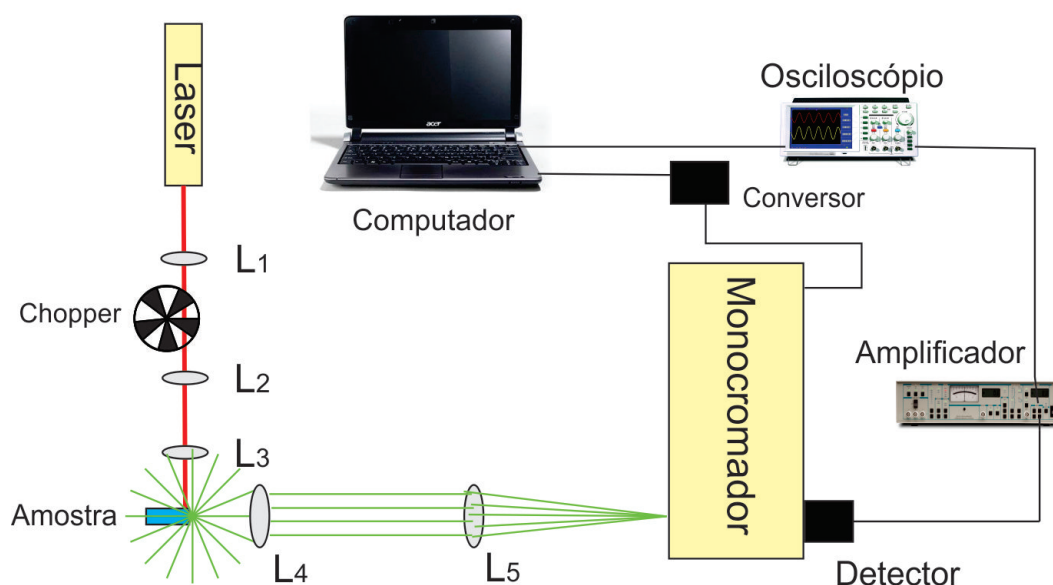


Figura 3.8 – Montagem experimental da técnica de Fotoluminescência Resolvida no Tempo.

O feixe laser ao ser modulado pelo chopper leva um certo tempo até que sua área transversal seja totalmente encoberta, dessa forma parte da radiação que atravessa as pás do chopper continua elevando alguns elétrons ao estado excitado, interferindo na medida do tempo de vida. Para reduzir a incerteza em nossos resultados, foram instaladas duas lentes de distância focal $f = 10$ cm ao longo do eixo de propagação do feixe, uma antes e outra depois do chopper, sendo que suas pás estão localizadas no foco das duas lentes. A lente L1 diminui o raio do feixe sobre a pá reduzindo seu tempo de encobrimento e a lente L2 recupera o feixe, tornando seus raios paralelos à direção de propagação novamente (figura 3.9).

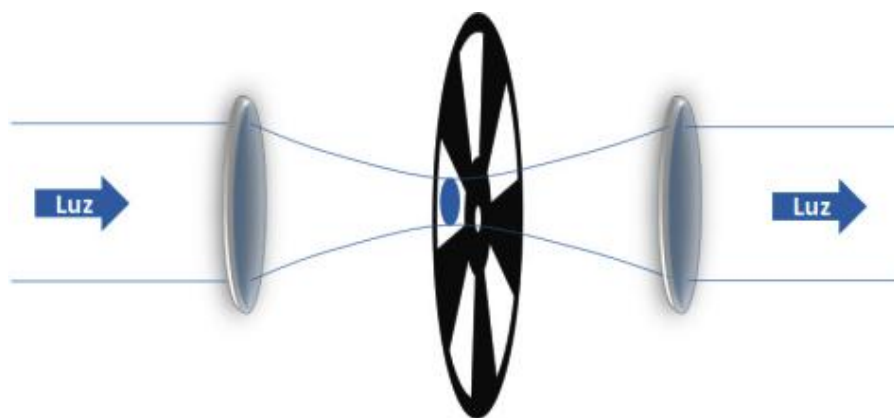


Figura 3.9 – Adaptação da montagem para a redução da incerteza nos resultados (43).

A radiação emitida pela amostra é guiada à fenda de entrada do monocromador que a dispersa em seus vários comprimentos de onda. Diferente da medida de luminescência, em que a rede de difração se move e cada comprimento de onda incide separadamente no detector formando o espectro de emissão, na técnica de FLRT a rede do monocromador é fixada na posição da transição de interesse, geralmente a transição eletrônica de maior intensidade do espectro.

A variação da intensidade da radiação emitida é registrada por um detector fotodiodo de InGaAs, modelo IGA-010-H, da *Electro-Optical Systems* que possui um tempo de resposta menor do que o detector IGA-030-H, sendo mais adequado para medições de tempo de vida. Para amplificar o sinal enviado pelo detector também necessitamos de um amplificador mais rápido, e por esse motivo, utilizamos o amplificador SR530 da *Stanford Research Systems* em lugar do *lock-in*, que apresenta um tempo de aquisição de dados maior. O sinal amplificado é visualizado no osciloscópio da *Minipa*, modelo MO-2300, que tem como referência o sinal do chopper. Com programa *SoftView 2.0* que acompanha o osciloscópio é possível controlar suas funções e realizar a aquisição dos dados.

O tempo de vida experimental das amostras foram determinados utilizando-se como laser de excitação um laser de semiconductor que emite em 980 nm com potência de saída de 300 mW. A rede de difração do monocromador foi posicionada em 1008 nm e a frequência do

chopper fixada em 55 Hz.

3.6 Espectroscopia de Lente Térmica

3.6.1 Montagem de Lente Térmica

Neste trabalho adotou-se a configuração de feixe duplo no modo descasado por esta apresentar uma maior sensibilidade. A figura 3.10 esquematiza a montagem com a qual obteve-se os resultados.

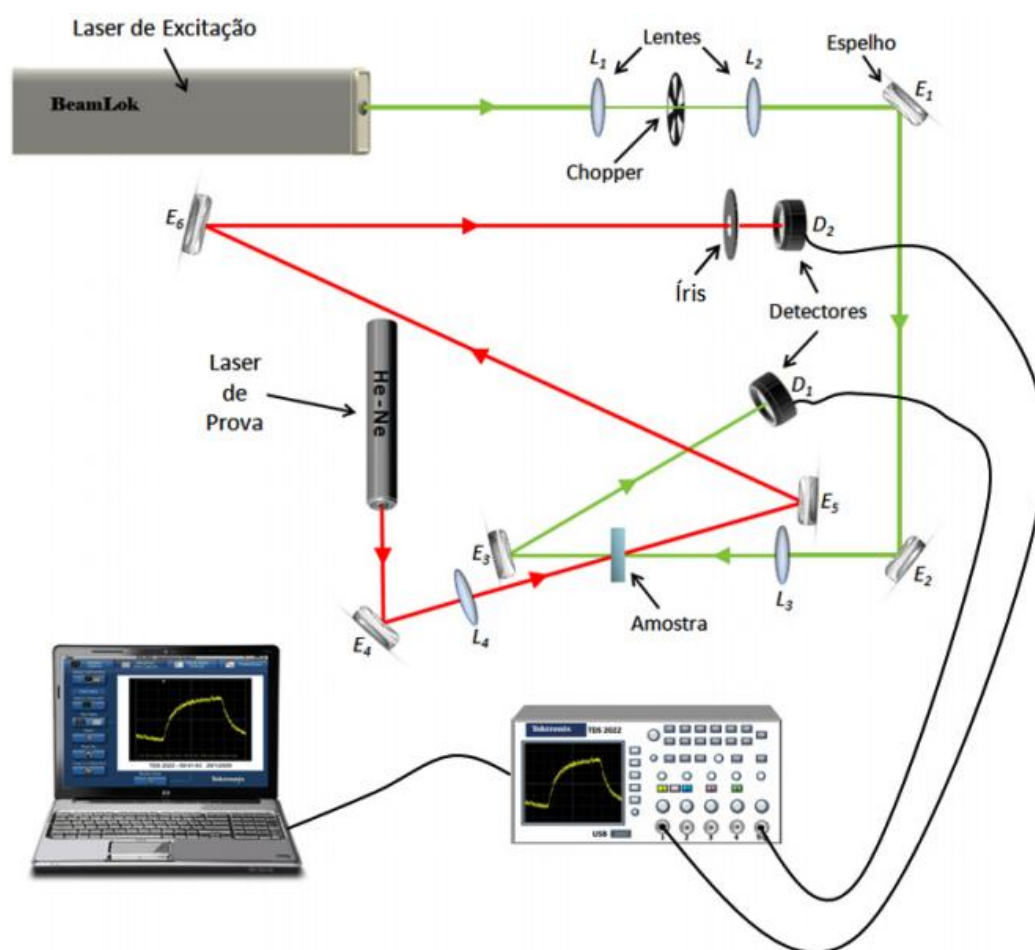


Figura 3.10 – Montagem experimental da técnica de Lente Térmica (43).

A montagem implementada utiliza como laser de excitação um laser de Argônio da marca Spectra-Physics, modelo Beamlok Argon 2060 - 105A. Este laser pode operar em vários comprimentos de onda e sua potência de saída pode ser controlada. As medidas foram realizadas com o laser sintonizado em 514,5 nm, sendo que, para esta linha, a potência do laser pode variar de 50 mW a 2,3 W. Como laser de prova, foi utilizado um laser de He - Ne com comprimento de onda de 632,8 nm e 4 mW de potência, da marca JDS Uniphase. Sua potência

deve ser necessariamente baixa para que não haja a formação de lente térmica adicional, sendo o efeito exclusivamente produzido pelo laser de excitação.

O feixe de excitação é conduzido à amostra refletindo-se em dois espelhos (E1) e (E2), instalados em suportes que permitem direcioná-los com bastante precisão, mantendo-se o alinhamento do sistema. Em seguida, o feixe é focado por uma lente convergente de distância focal $f = 20$ cm acoplada a um translador xyz, que nos permite deslocar a lente com uma precisão da ordem de micrômetros. É importante utilizar-se um suporte com uma boa precisão, como este translador, porque o posicionamento da cintura do feixe de excitação na amostra e a centralização dos dois feixes são obtidos ajustando-se esta lente. Após atravessar a amostra, o feixe é novamente refletido e incide no detector (D1).

O feixe de prova é refletido por um espelho (E4) e atravessa uma lente convergente (L4) de distância focal $f = 20$ cm, sendo focalizado um pouco antes de alcançar a amostra. Dessa forma, as cinturas dos feixes não coincidem e seus raios são diferentes na amostra. Ao atravessá-la, o feixe de prova percorre um longo caminho óptico, e então, chega ao detector (D2).

A amostra é posicionada na cintura do feixe de excitação e a uma distância de $Z_1 = \sqrt{3}Z_c$ da cintura do feixe de prova, onde Z_c é a distância confocal deste feixe. Os feixes são alinhados no mesmo plano horizontal e centralizados no mesmo ponto da amostra, sendo o ângulo entre eles menor do que $1,5^\circ$. O tempo de exposição da amostra ao laser de excitação é controlado por um chopper da Stanford Research Systems, modelo SR 540, com frequência variável entre 3Hz e 20KHz. Da mesma forma que a técnica de Fotoluminescência Resolvida no Tempo, foram instaladas duas lentes de distância focal $f = 10$ cm, uma antes (L1) e outra depois (L2) das pás do chopper, com o objetivo de reduzir o tempo de encobrimento do feixe e obter uma incerteza menor nas medidas. A frequência do chopper é determinada de acordo com o tempo térmico característico de cada amostra.

Os detectores de fotodiodo apresentam resposta linear para a variação da intensidade do feixe laser da ordem de nanosegundos. Ambos são conectados a um osciloscópio digital da Tektronix, modelo TDS2022, onde verifica-se a intensidade do sinal. O detector D1 capta a radiação modulada do laser de excitação e aciona o osciloscópio para a aquisição de dados a partir do início da formação da lente térmica. O detector D2 coleta a variação na intensidade do feixe de prova e é posicionado atrás de uma íris, de modo que somente a parte central do feixe é analisada. Esse procedimento otimiza a relação sinal ruído do experimento. O sinal obtido pelo osciloscópio é então enviado a um computador, onde os dados são armazenados.

A equação 2.3.1 que descreve o sinal de lente térmica está diretamente relacionada aos parâmetros geométricos do sistema, como o grau de descasamento dos feixes m dado por 2.3.2 e o parâmetro V , que determina a posição da amostra onde o sinal obtido é máximo. Por isso, é necessário determiná-los com bastante precisão. As cinturas (ω) dos dois feixes e suas distâncias focais (Z) foram obtidas com um perfilômetro da Newport modelo LBP - 2 USB.

O procedimento para a realização das medidas está descrito na referência (47) e os valores encontrados para os parâmetros da montagem estão listados na tabela 3.1

Tabela 3.1 – Parâmetros geométricos do arranjo experimental de Lente Térmica.

| Parâmetros da montagem | Valores encontrados |
|---|-----------------------|
| Comprimento de onda do feixe de excitação (λ_e) | 514,5nm |
| Comprimento de onda do feixe de prova (λ_p) | 632,8nm |
| Cintura do feixe de excitação (ω_e) | (41,7 ± 0,7) μm |
| Cintura do feixe de prova (ω_{0p}) | (96,3 ± 0,6) μm |
| Raio do feixe de prova na amostra (ω_{1p}) | (192,5 ± 0,6) μm |
| Distância confocal do feixe de excitação | (1,06 ± 0,03) cm |
| Distância confocal do feixe de prova | (4,61 ± 0,07) cm |
| m | 21,69 |
| V | 1,73 |

A técnica de Lente Térmica na configuração adotada requer que os feixes atravessem a amostra sem serem espalhados, o que impõe algumas restrições às amostras. Dessa forma, elas devem ser semitransparentes e fracamente absorvedoras no comprimento de onda de excitação, suas faces precisam ser polidas, planas e paralelas entre si, e não devem possuir muitas imperfeições internas.

O procedimento de aquisição de dados é realizado maximizando-se a intensidade do feixe de prova que incide sobre o detector D2. O sinal obtido no osciloscópio possui a forma ilustrada na figura 3.11.

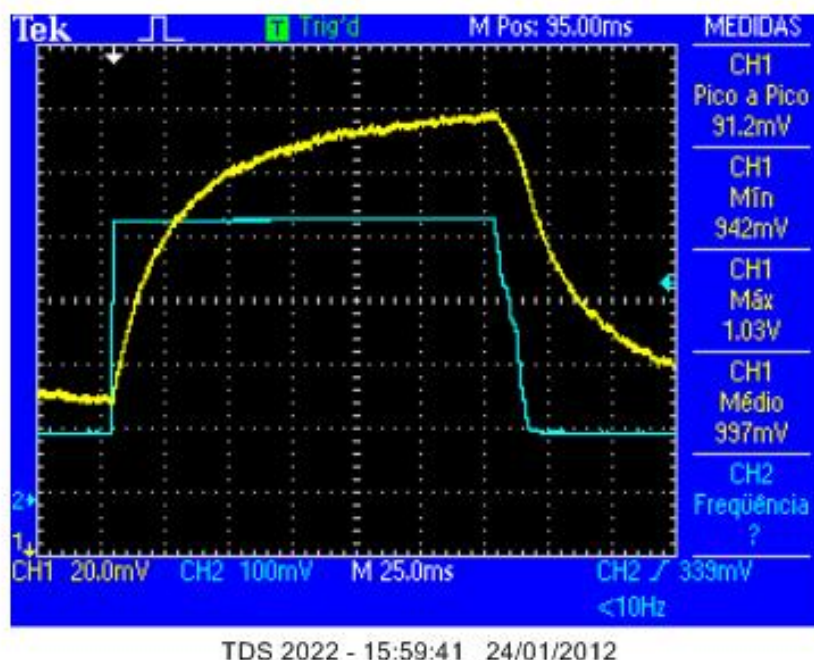


Figura 3.11 – Sinal de lente térmica obtido no osciloscópio. A curva em azul representa o sinal do laser de excitação que é utilizado como trigger, iniciando o processo de aquisição de dados. A curva em amarelo é a intensidade do feixe de prova, que é o sinal de lente.

Os dados são importados para o computador por um software fornecido pelo fabricante do osciloscópio e tratados pelo programa *Origin 8.0*. O ajuste teórico através da equação 2.3.1 fornece os valores dos parâmetros t_c e θ , a partir dos quais obtém-se as propriedades térmicas das amostras. A figura 3.12 mostra um sinal de lente térmica com seu respectivo ajuste teórico.

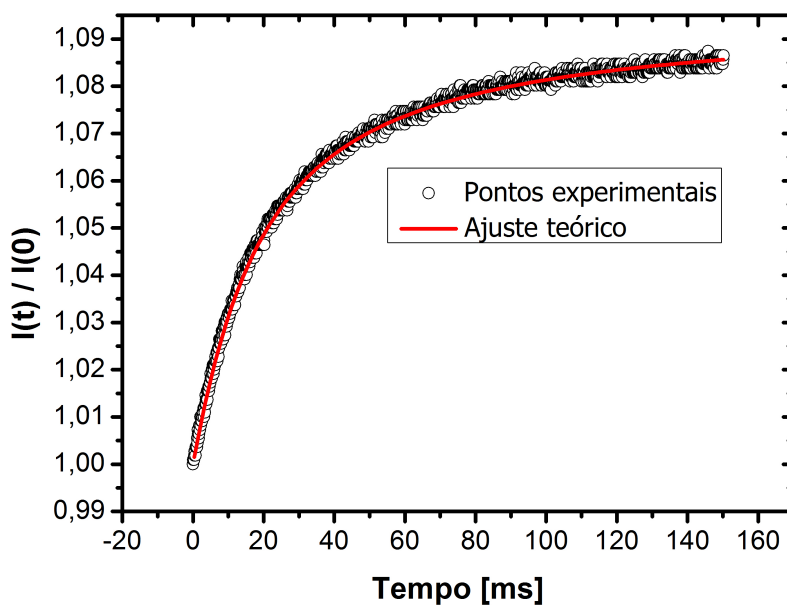


Figura 3.12 – Sinal de lente térmica para a amostra PZABP + [1Te + 4Yb].

A difusividade térmica é obtida diretamente da equação 2.3.5 e a condutividade térmica pode ser encontrada da relação 2.4.1. Outras propriedades, como a variação do caminho óptico com a temperatura ds/dT , podem ser obtidas da expressão 2.3.6. Para isto, devemos variar a potência do laser de excitação (P_e) e gerar um gráfico de θ em função de P_e , como mostra a figura 3.13.

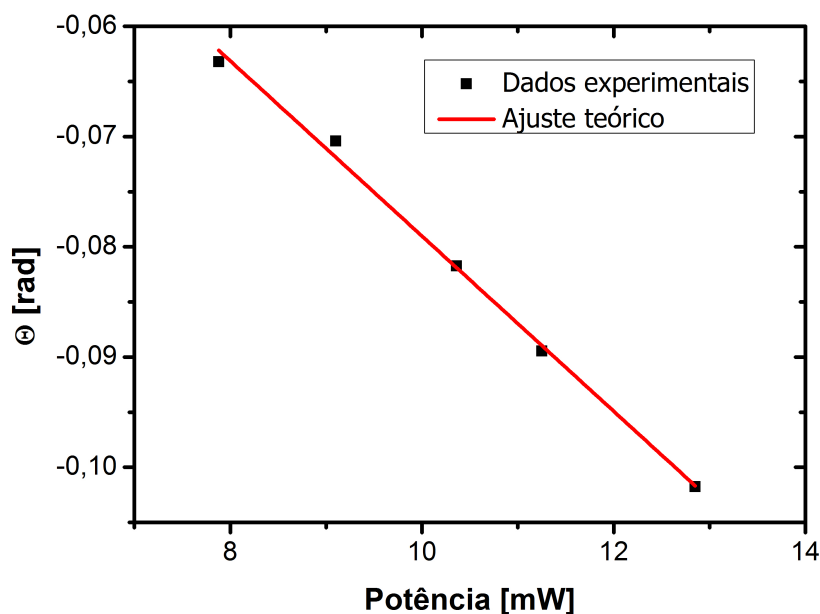


Figura 3.13 – Gráfico de θ em função de P_e para a amostra PZABP + [1Te + 2Yb], mostrando que as medidas estão nos limites de validade da formulação teórica.

O ajuste linear dos dados nos retorna o valor do coeficiente angular da reta, que corresponde ao termo $-\frac{Al_{ef}}{K\lambda_p} \varphi \frac{ds}{dT}$. Portanto, sendo as outras grandezas conhecidas, obtém-se o valor de ds/dT . Além disso, a linearidade do gráfico 3.13 prevista pela relação 2.3.6 entre θ e P_e estabelece os limites de validade do modelo teórico.

3.6.2 Espectroscopia de Lente Térmica a Baixa Temperatura

A montagem da técnica de Espectroscopia de Lente Térmica a Baixa Temperatura é basicamente a mesma utilizada nas medidas em temperatura ambiente com a diferença que a amostra fica inserida no interior de um criostato da marca *Cryo Industries*, modelo 22, como mostra a figura 3.14.

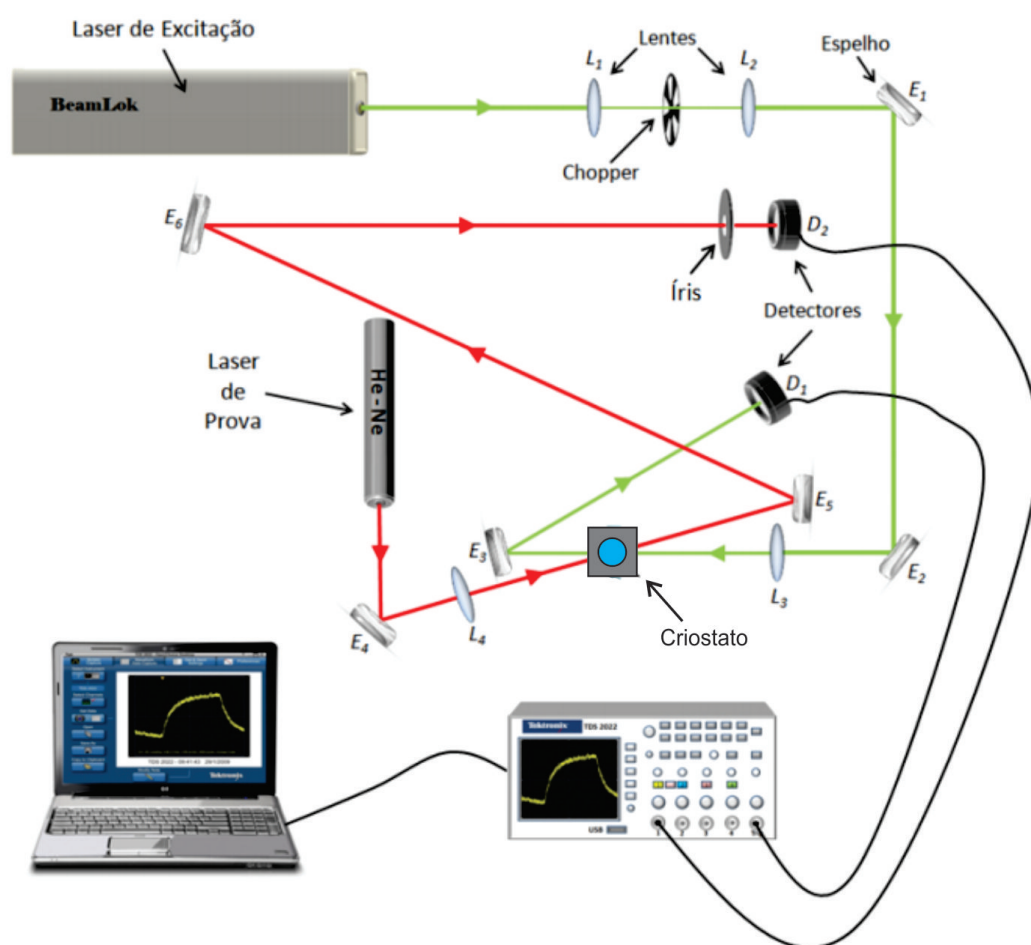


Figura 3.14 – Montagem experimental da técnica de Lente Térmica a baixa temperatura (43).

O criostato é conectado a uma bomba de vácuo *Agilent Technologies*, modelo DS 102, capaz de reduzir a pressão em seu interior a aproximadamente $10^{-3} Torr$. Um compressor, modelo 8200, da *CTI Cryogenics*, promove a circulação de gás de Hélio utilizado para abaixar a temperatura do sistema. A amostra é fixada no *dedo frio* do criostato usando-se uma tinta condutiva, a fim de melhorar o contato térmico. Sua temperatura, assim como a do *dedo frio*, pode ser monitorada e regulada por um controlador da *Lake Shore Cryotronics*, modelo 325. Os parâmetros geométricos da montagem de lente térmica a baixa temperatura são os mesmos utilizados na montagem a temperatura ambiente, descritos na tabela 3.1.

3.7 Técnica da Capacidade Térmica Volumétrica

A técnica da Capacidade Térmica Volumétrica (ρc) se baseia na detecção da variação de temperatura sofrida pela amostra quando exposta a uma fonte de calor. Por esta razão, as influências do meio externo devem ser minimizadas para que o resultado encontrado corresponda ao seu valor real. Uma forma de isolar a amostra termicamente é inserí-la em uma câmara de vácuo, pois a troca de calor entre a amostra e a atmosfera rarefeita seria reduzida. Para ilustrar

esse efeito vamos, por simplicidade, considerar gases monoatômicos. Segundo alguns modelos teóricos de condução térmica em gases a baixas densidades, a condutividade térmica de um gás monoatômico rarefeito não depende da pressão, como mostra a equação 3.7.1 derivada da fórmula de Chapman-Enskog (48)

$$K = \frac{5}{2} C_V \mu \quad (3.7.1)$$

em que C_V é a capacidade térmica a volume constante e μ é a viscosidade. Assim, a redução da pressão no interior da câmara não influenciaria na condutividade do gás envolta da amostra. Porém, outro fator que deve ser considerado é a transferência de energia na interface da superfície da amostra e do gás. Nesse caso, é conhecido que a transferência de energia depende da pressão do gás, como dado pela fórmula de Knudsen 3.7.2 (49)

$$Q_{FM} = \left(\frac{1}{\alpha_1} + \frac{1}{\alpha_2} - 1 \right)^{-1} \frac{P [C_V + (R/2)]}{(2\pi M_g RT)^{1/2}} (T_{S1} - T_{S2}). \quad (3.7.2)$$

Q_{FM} é a energia total transferida por unidade de tempo e por unidade de área, R é a constante molar do gás, P é a pressão do gás, M_g é o peso molecular do gás e T é a temperatura efetiva do gás. T_{S1} e T_{S2} são as temperaturas das duas superfícies em que o gás está confinado, sendo α_1 e α_2 seus respectivos coeficientes de acomodação térmica. Portanto, no interior da câmara de vácuo, com os gases a uma baixa pressão, ocorre uma redução da energia transferida da amostra para a atmosfera, como podemos observar na equação 3.7.2. A montagem da técnica ρc está representada pela figura 3.15.

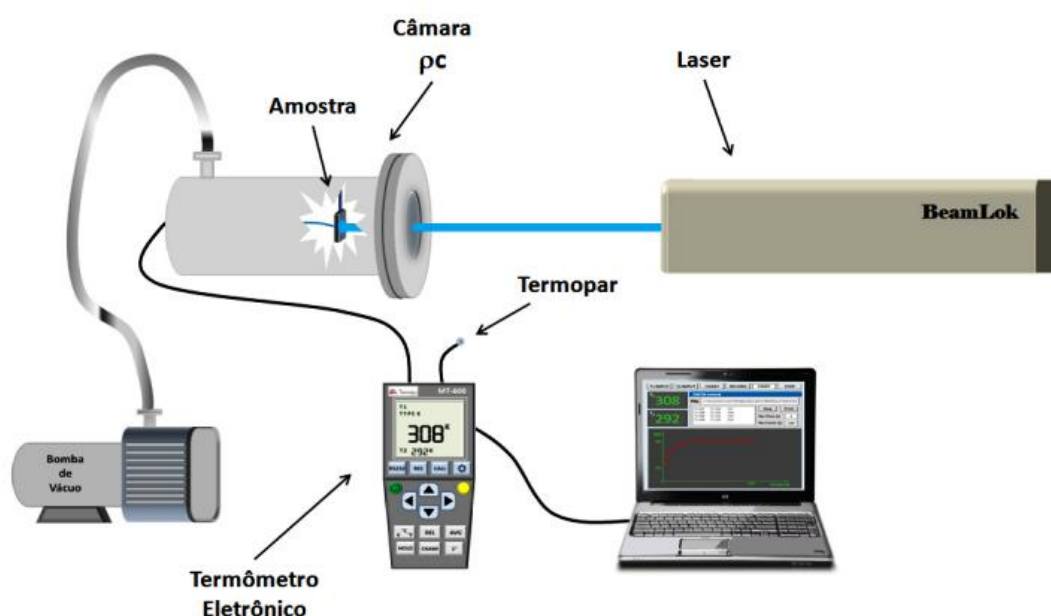


Figura 3.15 – Montagem experimental da técnica de Capacidade Térmica Volumétrica (43).

Com o objetivo de reduzir as trocas de calor com o ambiente, a amostra foi inserida em uma câmara de vácuo de aço inoxidável, construída na oficina mecânica do Instituto de Física da Universidade de São Carlos. Esta câmara é equipada com um porta-amostras que possui uma

haste de teflon, uma válvula para a conexão de uma bomba de vácuo, uma entrada que permite a instalação de sensores de temperatura no interior da câmara e uma janela óptica de quartzo. A bomba de vácuo instalada na montagem é da marca *Symbol*, modelo E-12, e é capaz de reduzir a pressão a aproximadamente 10^{-2} Torr. As temperaturas da amostra e do meio externo foram monitoradas por um termômetro eletrônico da Minipa, modelo MT-600, cujo o sensor é um termopar tipo k. O aparelho é acompanhado por um software que faz a comunicação com o computador onde os dados são armazenados para a análise. Um laser de Argônio da Spectra-Physics, modelo Beamlok Argon 2060 - 105A, com potência ajustável de 50 mW a 3W, foi utilizado para aquecer a amostra.

Um dos requisitos necessários à amostra para que se possa analisá-la pela técnica ρc é que ela absorva a radiação incidente, aqueça-se e aumente sua temperatura até um valor dejesável. Independentemente se a amostra é opaca ou não, isto pode ser conseguido cobrindo-a com uma camada de fuligem produzida por uma lamparina a querosene. Assim, o calor produzido pela absorção da radiação é transferido à amostra, que pode ser considerada como um corpo negro de emissividade $\varepsilon \approx 1$. Em função da detecção da temperatura ser realizada por um sensor termopar em contato direto com a amostra, suas dimensões e formas geométricas também podem influenciar nos resultados. Observou-se que amostras com as faces planas e paralelas e espessura da ordem de $500 \mu m$ apresentam resultados mais coerentes.

As medidas foram realizadas com o laser de Argônio sintonizado em 514,5 nm, sendo sua potência regulada para que a variação de temperatura na amostra fosse menor do que 10 K, respeitando à condição $\Delta T \ll T_0$. As amostras tiveram suas espessuras reduzidas a $580 \mu m$, foram cobertas de fuligem e inseridas na câmara de vácuo sendo fixadas na haste de teflon. Um sensor de temperatura termopar do tipo k foi posto em contato direto com a amostra com o auxílio de pasta térmica, para garantir uma boa condutividade térmica. Outro sensor semelhante foi utilizado para monitorar a temperatura do meio externo. Após produzir vácuo no interior da câmara, o feixe laser é liberado e incide sobre a amostra, nesse mesmo instante inicia-se a aquisição de dados. A medida é realizada em dois ciclos: o primeiro ciclo registra a variação de temperatura durante o aquecimento e tem duração de 400 segundos, o segundo ciclo inicia-se ao interromper-se o feixe e corresponde ao processo de relaxação, com igual duração de 400 segundos.

As curvas da temperatura em função do tempo, obtidas durante o aquecimento e o resfriamento da amostra, apresentam um comportamento exponencial como na equação 2.4.2. A figura 3.16 ilustra a forma típica dos gráficos da variação da temperatura fornecida por esta técnica.

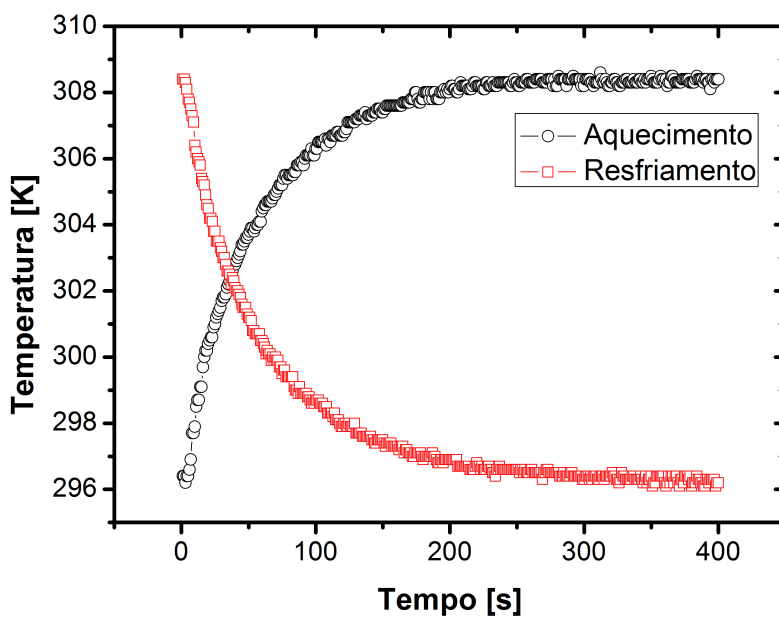


Figura 3.16 – Curvas de aquecimento e resfriamento da matriz PZABP.

O ajuste teórico, feito pela equação 2.4.2, pode ser aplicado tanto na curva de aquecimento como na de resfriamento e ele nos retorna o valor da constante τ . Através da equação 2.4.3, obtém-se o valor de ρc .

CAPÍTULO 4

Resultados e Discussões

Neste capítulo, vamos apresentar os resultados obtidos com as medições das propriedades termo-ópticas das amostras PZABP + xYb e PZABP + 1ZnTe + xYb. Serão apresentadas nossas análises e discussões teóricas a respeito dos resultados encontrados com o intuito de avaliar a viabilidade de aplicação desse material e identificar possíveis melhoramentos a serem realizados para otimizar o desempenho desse sistema. Os espectros de absorção óptica que demonstraram a presença dos íons de Yb^{3+} na matriz, comprovada pelo aparecimento da banda de absorção característica de sua principal transição eletrônica. O crescimento dos nanocristais de ZnTe também foi evidenciado pelos espectros Raman, juntamente com os espectros de absorção óptica. A partir dos espectros de absorção foi possível fazer uma estimativa do tamanho médio dos nanocristais. Os espectros de Luminescência mostraram que a matriz PZABP é tolerante a altas concentrações de dopantes. Observou-se um aumento progressivo da emissão do íon de Yb^{3+} com o aumento da concentração, sem haver a formação de aglomerados de Yb^{3+} . A inserção dos nanocristais de ZnTe produziu um aumento significativo na intensidade da emissão do íon de Yb^{3+} . A partir dos espectros de absorção e de luminescência foi possível obter o tempo de vida do estado excitado e a eficiência quântica do material, além de alguns parâmetros de emissão laser como a fração mínima de íons de Yb^{3+} que deve ser excitada (β_{min}), a saturação da intensidade de bombeio (I_{sat}) e a intensidade mínima da radiação absorvida pelo meio ativo (I_{min}). Este são alguns dos parâmetros importantes para a ação laser. A variação do caminho óptico com a temperatura (ds/dT) apresentou um baixos valores, o que indica que a matriz PZABP possui uma boa qualidade óptica. Algumas propriedades térmicas das amostras, como a difusividade térmica, a condutividade térmica e o ρc , mantiveram-se inalteradas com a variação na concentração de dopantes. Contudo, os valores obtidos foram satisfatórios para aplicações em lasers de alta potência e estão em concordância com demais valores encontrados na literatura.

4.1 Espectros de Absorção Óptica

Os espectros de absorção óptica podem nos trazer importantes informações sobre a incorporação dos dopantes pela matriz, e a partir deles também podemos obter propriedades ópticas do material que serão utilizadas nos cálculos de seus parâmetros de emissão laser.

Os aparelhos descritos na seção 3.2 nos fornecem o espectro de absorbância do material, comparando a intensidade da radiação incidente com a da radiação transmitida pela amostra. Dentre outros fatores, a absorbância depende fortemente da espessura do material, por isso é necessário transformar os dados de absorbância obtidos pelo espectrômetro em valores de coeficiente de absorção utilizando-se a equação 2.1.6, para que possamos estabelecer uma comparação confiável entre as amostras.

As figuras 4.1 e 4.2 mostram os espectros de absorção das amostras PZABP + xYb nas regiões do ultra-violeta e visível (UV - Vis) e do infravermelho próximo (NIR), respectivamente.

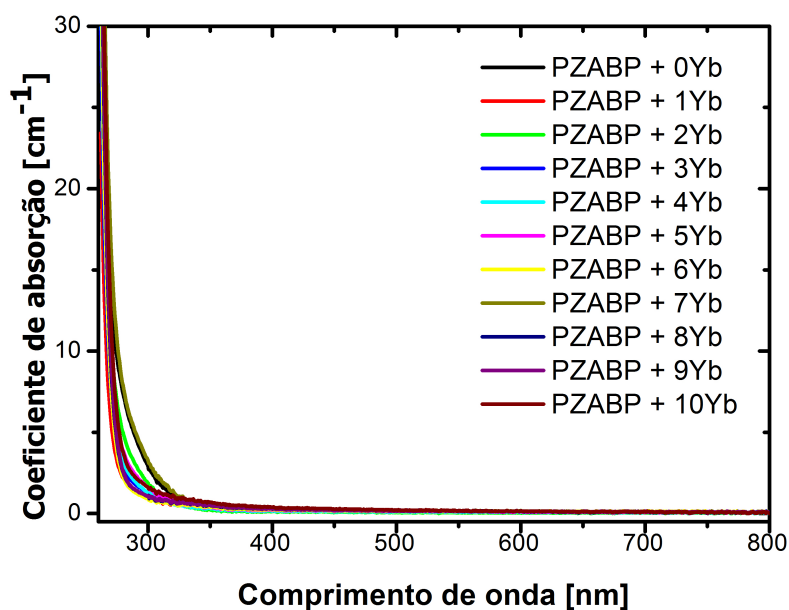


Figura 4.1 – Espectro de absorção óptica das amostras PZABP + xYb na região do UV - Vis. As amostras não apresentam bandas de absorção nessa região.

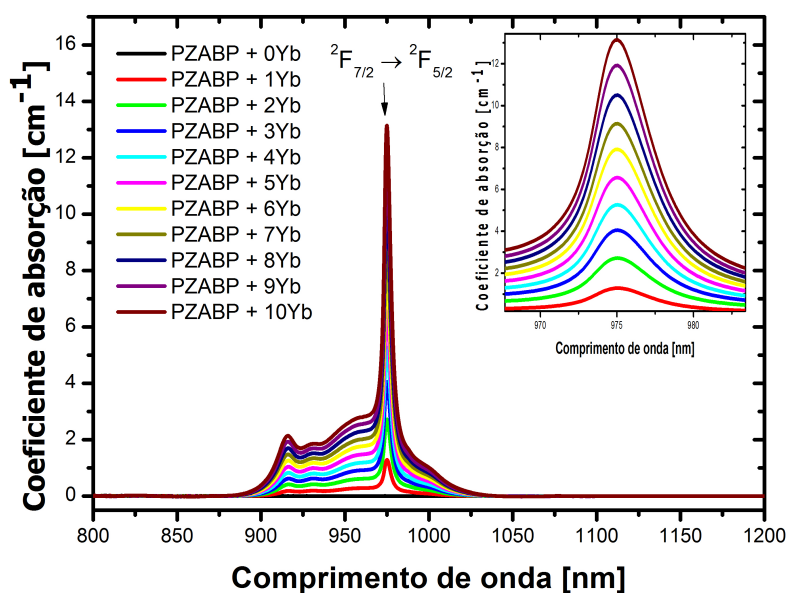


Figura 4.2 – Espectros de absorção óptica das amostras PZABP + xYb na região do NIR. As amostras apresentam uma banda de absorção óptica centrada em 975 nm.

Os espectros da figura 4.1 nos mostram que todas as amostras do conjunto PZABP + xYb são transparentes na região do UV - Vis, sendo que para comprimentos de onda menores do que 325 nm ocorre uma intensa absorção devido à janela óptica do material. De acordo com

os espectros da figura 4.2, vemos que a matriz PZABP não exibe nenhum pico de absorção na região do NIR, entretanto, as amostras dopadas com Yb^{3+} apresentam uma banda de absorção centrada em 975 nm. Como a matriz não absorve nessa região, podemos identificar que essa banda de absorção é devida a transição eletrônica ${}^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$ do íon Yb^{3+} (50), o que indica a presença dos íons na matriz PZABP. Observa-se ainda que há um aumento na intensidade da banda de absorção em função do aumento da concentração de Yb^{3+} , uma vez que o coeficiente de absorção é diretamente proporcional a quantidade de dopantes. O gráfico 4.3 mostra que a dependência do coeficiente de absorção com a concentração de Yb^{3+} é linear, como previsto pela equação 2.1.8.

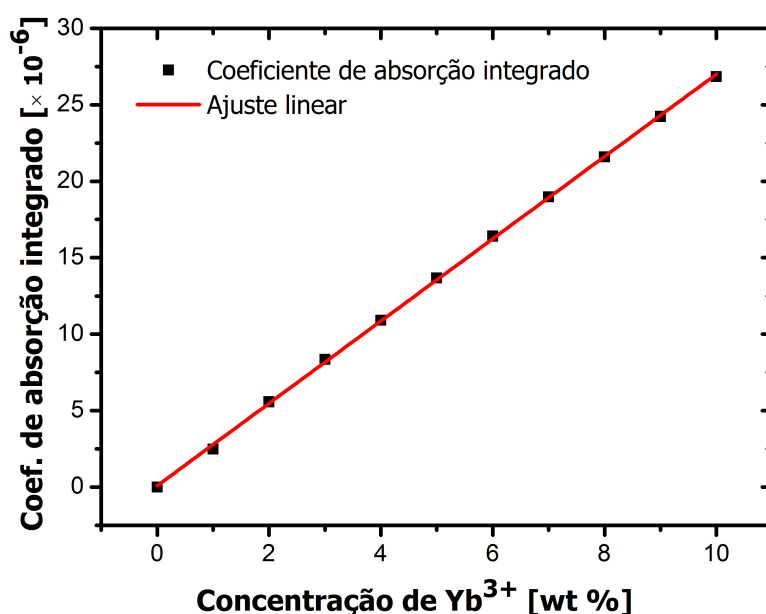


Figura 4.3 – Área sob a forma de linha do espectro de absorção óptica em função da concentração de Yb^{3+} nas amostras PZABP + xYb.

A partir do espectro de absorção é possível obter a seção de choque de absorção do íon por meio da relação 2.1.8. A seção de choque de absorção corresponde a área que o fóton deve atingir para que ele seja absorvido pelo íon e esta grandeza está relacionada com outras importantes propriedades ópticas como a taxa de transição radiativa (equação 2.1.70) e os parâmetros de emissão laser. A tabela 4.1 mostra os valores encontrados para a espessura, o coeficiente de absorção e seção de choque de absorção integrados das amostras PZABP + xYb.

Tabela 4.1 – Valores encontrados para a espessura, coeficiente de absorção e seção de choque de absorção integrados para as amostras PZABP + xYb na região do NIR.

| Amostras | Espessura (d) [mm] | Coefficiente de absorção integrado $\times 10^{-6}$ | Seção de choque integrada [$\times 10^{-26} m^2$] |
|--------------|--------------------|---|---|
| PZABP + 0Yb | $1,90 \pm 0,06$ | 0 | 0 |
| PZABP + 1Yb | $2,07 \pm 0,04$ | 2,48 | 2,45 |
| PZABP + 2Yb | $2,03 \pm 0,05$ | 5,57 | 2,75 |
| PZABP + 3Yb | $2,08 \pm 0,01$ | 8,35 | 2,74 |
| PZABP + 4Yb | $1,96 \pm 0,00$ | 10,90 | 2,69 |
| PZABP + 5Yb | $1,88 \pm 0,06$ | 13,67 | 3,06 |
| PZABP + 6Yb | $1,89 \pm 0,04$ | 16,41 | 2,73 |
| PZABP + 7Yb | $1,91 \pm 0,03$ | 18,97 | 2,71 |
| PZABP + 8Yb | $1,84 \pm 0,06$ | 21,60 | 2,75 |
| PZABP + 9Yb | $1,93 \pm 0,01$ | 24,24 | 2,78 |
| PZABP + 10Yb | $1,91 \pm 0,01$ | 26,85 | 2,73 |

A figura 4.4 mostra o comportamento do coeficiente de absorção óptica das amostras PZABP + 1ZnTe + xYb em função do comprimento de onda na região do UV -VIS.

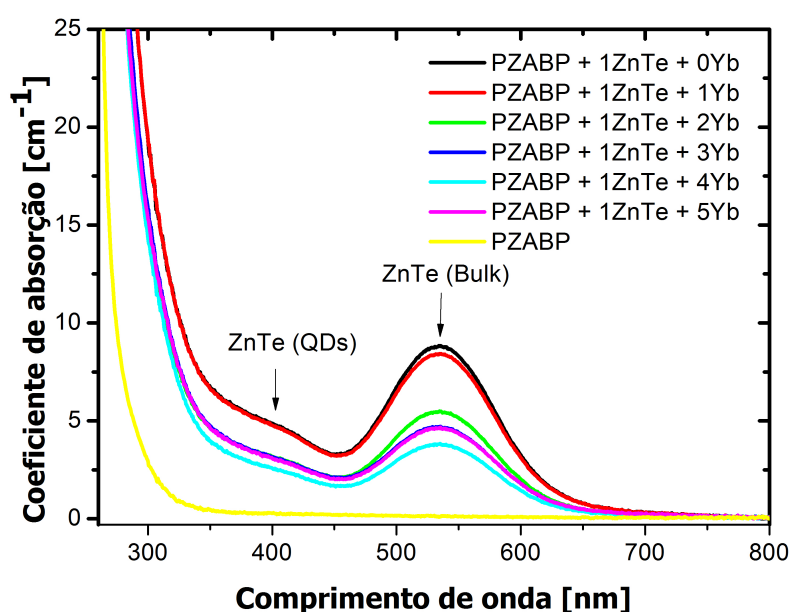


Figura 4.4 – Espectros de absorção óptica das amostras PZABP + 1ZnTe + xYb na região do UV - Vis.

Observa-se que a matriz PZABP não absorve nessa região, porém as amostras PZABP + 1ZnTe + xYb apresentaram duas bandas em torno de 390 nm e 535 nm características dos nanocristais de ZnTe com propriedades de *quantum dots* e *bulk*, respectivamente.

As amostras PZABP dopadas com nanocristais de ZnTe e co-dopadas com Yb^{3+} apresentaram duas bandas de absorção óptica centradas em 390 nm e 535 nm, na região do UV - Vis, como mostram os espectros na figura 4.4. Como a matriz e as amostras PZABP + xYb não absorvem nessa região, essas bandas podem ser atribuídas aos nanocristais de ZnTe (51), demonstrando que sua formação durante o processo de difusão dos íons Zn^{2+} e Te^{2-} foi bem sucedida.

Os espectros 4.4 mostram ainda que no decorrer da nucleação dos nanocristais, formaram-se dois grupos de tamanhos médios diferentes: um com propriedades de pontos quânticos (*quantum dots* QDs) e outro com propriedades de *bulk*, os quais correspondem, respectivamente, às duas bandas centradas em 390 nm e 535 nm.

O raio médio dos QDs de ZnTe pode ser estimado a partir da aproximação de massa efetiva, dada por (52)

$$E_{conf} = E_g + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu R^2} - 1,8 \frac{e^2}{\epsilon R}$$

onde a energia de confinamento dos QDs (E_{conf}) e o gap de energia do semiconductor com propriedades de *bulk* (E_g) podem ser extraídos dos espectros de absorção das amostras, ajustando-se gaussianas aos picos de absorção de modo que a forma de linha do espectro seja reproduzida. A figura 4.5 mostra a decomposição da curva de absorção da amostra PZABP + 1Te + 0Yb em gaussianas.

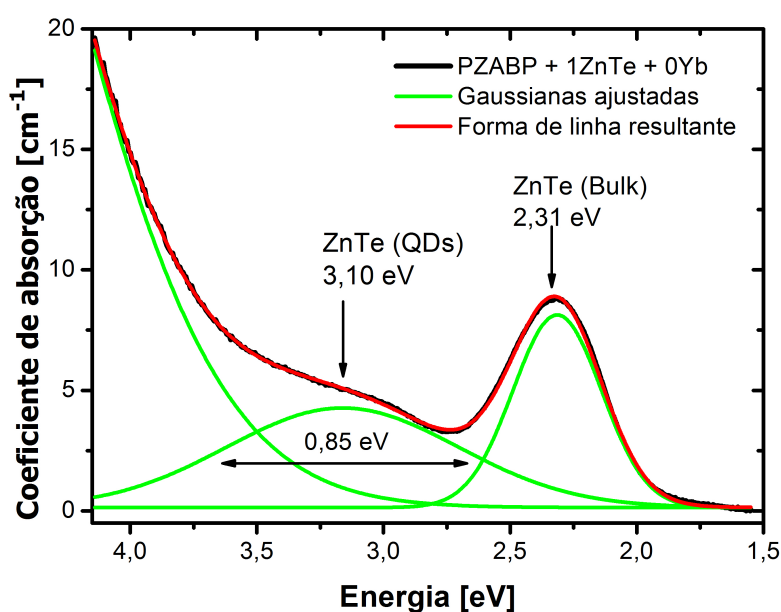


Figura 4.5 – Decomposição da forma de linha do espectro de absorção da amostra PZABP + 1ZnTe + 0Yb em gaussianas centralizadas nos picos de absorção.

Conhecendo-se os valores da massa efetiva reduzida do par elétron-buraco dada por, $\mu_{ZnTe} = 9,11 \times 10^{-32}$, e da constante dielétrica do semiconductor ZnTe $\epsilon_{ZnTe} = 8,7$, é possível estimar o raio médio (R) da região de confinamento dos QDs. A dispersão dos tamanhos das nanopartículas é dada pela relação

$$\xi \cong \frac{W}{4(E_{conf} - E_g)}$$

em que W é a largura à meia altura da gaussiana ajustada. Os valores encontrados estão listados na tabela 4.2.

Tabela 4.2 – Raios médios estimados dos QDs de ZnTe nas amostras PZABP + 1ZnTe + xYb.

| Amostras | E_{conf} [eV] | E_g [eV] | Raio médio estimado [nm] | Dispersão ζ |
|---------------------|-----------------|------------|--------------------------|-------------------|
| PZABP + 1ZnTe + 0Yb | 3,10 | 2,31 | 2,18 | 0,27 |
| PZABP + 1ZnTe + 1Yb | 3,15 | 2,31 | 2,24 | 0,27 |
| PZABP + 1ZnTe + 2Yb | 3,09 | 2,31 | 2,19 | 0,27 |
| PZABP + 1ZnTe + 3Yb | 3,09 | 2,32 | 2,21 | 0,26 |
| PZABP + 1ZnTe + 4Yb | 3,08 | 2,32 | 2,22 | 0,25 |
| PZABP + 1ZnTe + 5Yb | 3,07 | 2,31 | 2,22 | 0,25 |

Apesar dos espectros de absorção já fornecerem indícios da formação dos nanocristais de ZnTe, as amostras foram submetidas a uma microscopia de força atômica (AFM - Atomic Microscopy Force) como uma técnica complementar para a comprovação e determinação do raio médio dos QDs de ZnTe. Outras técnicas, por exemplo a Microscopia Eletrônica de Transmissão, são mais recomendáveis para este propósito, no entanto, como a AFM é capaz de realizar uma varredura da morfologia da superfície do material, ela pode ser utilizada para fazer uma estimativa do tamanho das nanoestruturas localizadas na superfície da amostra.

As imagens de AFM foram obtidas pelo grupo do Prof. Dr. Noelio de Oliveira Dantas, do Laboratório de Novos Materiais Isolantes e Semicondutores da UFU, utilizando um microscópio da *Shimadzu*, modelo SPM-9600, com uma resolução na direção vertical z para imagens topográficas de 0,01nm. As amostras foram preparadas passando por um meticuloso processo de polimento durante um longo período de tempo, de modo que a rugosidade em sua superfície se tornasse menor do que o tamanho dos nanocristais. Este polimento rigoroso é necessário para que as imagens de AFM mostrem uma distribuição regular de pontos na superfície da matriz. Além disso, as amostras foram limpas imediatamente antes das medições para evitar qualquer contaminação que reduzisse a qualidade das imagens.

A figura 4.6 mostra a imagem de AFM obtida para a amostra PZABP + 1ZnTe + 0Yb. A imagem a esquerda ilustra a morfologia da superfície e mostra regiões onde os nanocristais de ZnTe possuem propriedades de *bulk*, e a imagem a direita, mostra que os QDs de ZnTe crescidos na matriz apresentaram um raio médio de 2,15 nm. Este valor está em boa concordância com o obtido para a amostra PZABP + 1ZnTe + 0Yb, que foi de 2,18 nm, através da aproximação de massa efetiva (51).

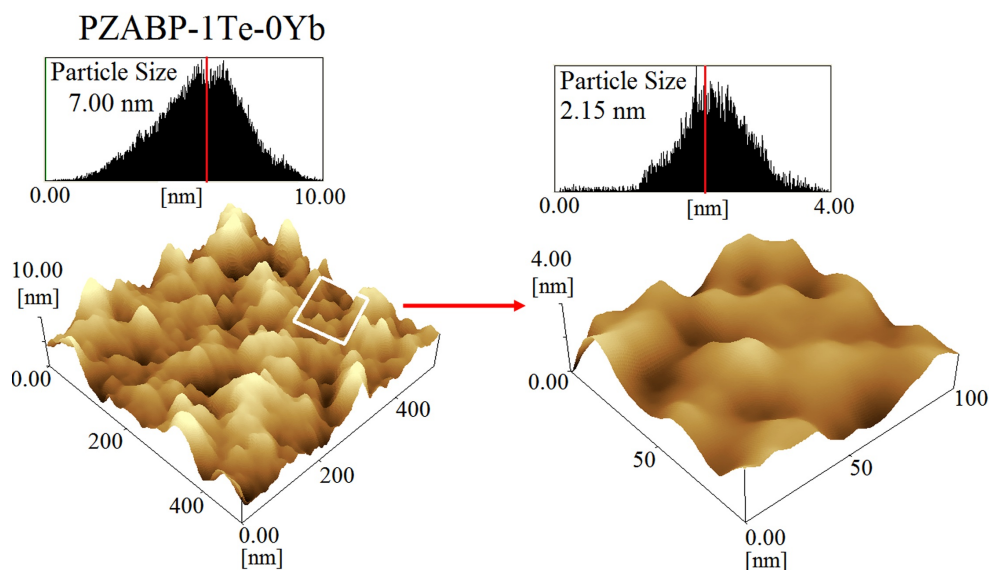


Figura 4.6 – Imagens de AFM da amostra PZABP + 1ZnTe + 0Yb. A imagem a esquerda ilustra a morfologia da superfície e mostra regiões onde os nanocristais de ZnTe possuem propriedades de *bulk*, e a imagem a direita, mostra que os QDs de ZnTe crescidos na matriz apresentaram um raio médio de 2,15 nm.

Os espectros apresentados na figura 4.4 mostram um acentuado decréscimo do coeficiente de absorção em 535 nm com o aumento da concentração de Yb^{3+} . A banda centrada em 390 nm também diminui sua intensidade, porém de forma mais suave. Isto ocorre porque a alta concentração de Yb^{3+} dificulta o deslocamento dos íons Zn^{2+} e Te^{2-} , inibindo a formação dos nanocristais de ZnTe. Em contrapartida, esse efeito nos possibilita adotar uma taxa de resfriamento experimentalmente viável para a produção dos QDs, uma vez que no processo de fusão-resfriamento a maior tendência é a rápida aglomeração de íons Zn^{2+} e Te^{2-} formando *clusters*, o que exige uma elevada taxa de resfriamento do material fundido. Portanto, dificultado-se a difusão dos íons Zn^{2+} e Te^{2-} , podemos produzir QDs de ZnTe operando com uma taxa de resfriamento mais baixa, que é experimentalmente mais fácil de se obter.

Os espectros de absorção das amostras PZABP + 1ZnTe + xYb na região do NIR é mostrado pela figura 4.7.

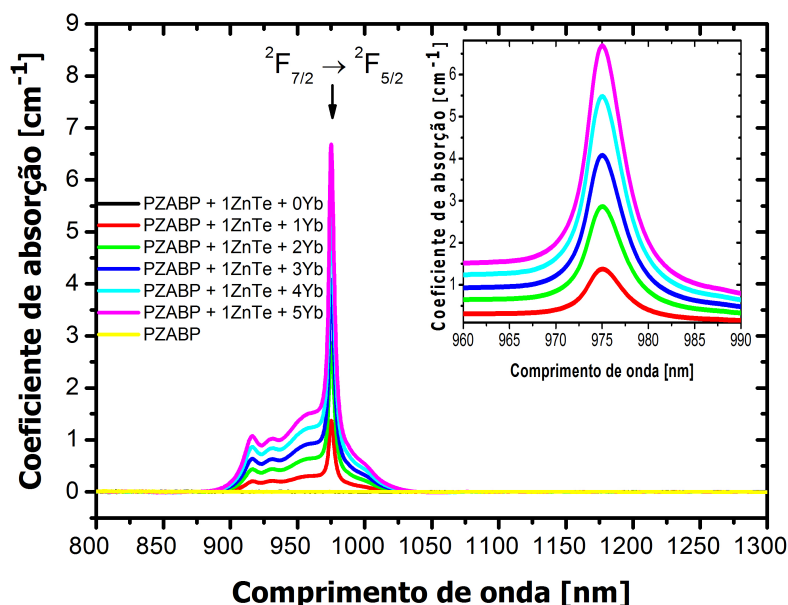


Figura 4.7 – Espectros de absorção óptica das amostras PZABP + 1ZnTe + xYb na região do NIR. Observa-se que a matriz PZABP não absorve nessa região, porém as amostras PZABP + 1ZnTe + xYb apresentaram uma banda em torno de 975 nm característica do íon Yb^{3+} .

A matriz PZABP e a amostra PZABP + 1ZnTe + 0Yb não absorvem radiação na região do NIR, como mostrado pela figura 4.7. Contudo as amostras dopadas com nanocristais de ZnTe e co-dopadas com Yb^{3+} demonstraram uma banda de absorção óptica em torno de 975 nm, a qual se intensifica com o aumento da concentração de Yb^{3+} . Por esta razão, e pela semelhança com os espectros das amostras PZABP + xYb da figura 4.2, esse pico de absorção pode ser creditado à presença dos íons Yb^{3+} formados devido à introdução do óxido Yb_2O_3 . Como previsto pela equação 2.1.8, o coeficiente de absorção óptica aumenta linearmente com os acréscimos na concentração de Yb^{3+} , conforme ilustra o gráfico 4.8.

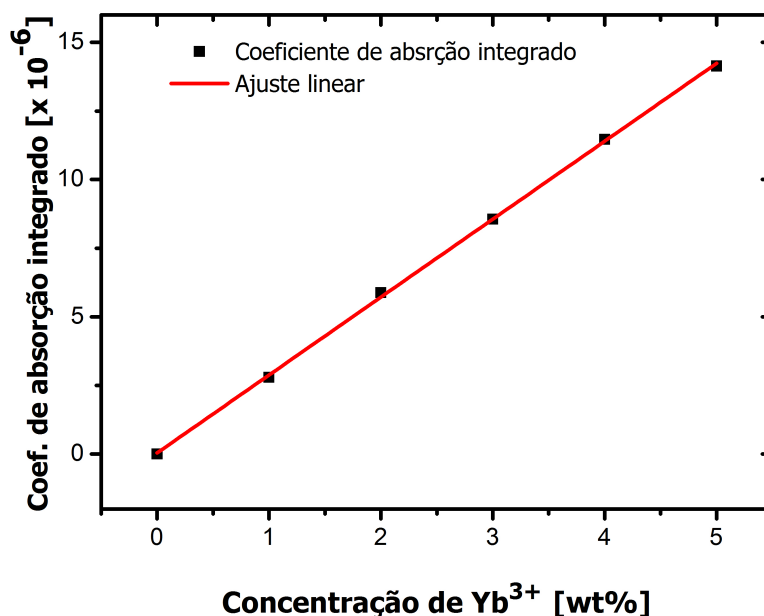


Figura 4.8 – Área sob a forma de linha do espectro de absorção óptica em função da concentração de Yb^{3+} nas amostras PZABP + 1ZnTe + xYb.

A seção de choque de absorção dos íons Yb^{3+} inseridos na matriz PZABP dopada com nanocristais de ZnTe, foi determinada através da relação 2.1.8. Os resultados encontrados, juntamente com os valores dos coeficientes de absorção integrados e das espessuras das amostras estão listados na tabela 4.3.

Tabela 4.3 – Valores encontrados para a espessura, coeficiente de absorção e seção de choque de absorção integrados para as amostras PZABP + 1ZnTe + xYb na região do UV - Vis.

| Amostras | Espessura (d) [mm] | Coef. de absorção integrado $\times 10^{-6}$ | Seção de choque integrada $[\times 10^{-26} m^2]$ |
|---------------------|--------------------|--|---|
| PZABP + 1ZnTe + 0Yb | $1,73 \pm 0,04$ | 0,00 | 0,00 |
| PZABP + 1ZnTe + 1Yb | $1,99 \pm 0,08$ | 2,79 | 2,73 |
| PZABP + 1ZnTe + 2Yb | $1,91 \pm 0,05$ | 5,89 | 2,88 |
| PZABP + 1ZnTe + 3Yb | $1,94 \pm 0,07$ | 8,56 | 2,81 |
| PZABP + 1ZnTe + 4Yb | $1,61 \pm 0,07$ | 11,49 | 2,85 |
| PZABP + 1ZnTe + 5Yb | $1,64 \pm 0,09$ | 14,13 | 2,88 |

Portanto, os espectros de absorção óptica e as imagens de AFM demonstraram que os íons de Yb^{3+} e os nanocristais de ZnTe foram introduzidos com sucesso na matriz PZABP. Além disso, o tamanho médio dos nanocristais e importantes propriedades ópticas, que serão utilizadas posteriormente nos cálculos dos parâmetros de emissão laser, como o coeficiente de absorção integrado e a seção de choque integrada, foram estimados.

4.2 Espectros de Espalhamento Raman

A formação dos nanocristais de ZnTe e a estrutura molecular das amostras foram analisadas via Espectroscopia Raman, realizada a temperatura ambiente. A figura 4.9 apresenta os espectros Raman da matriz PZABP e da amostra PZABP + 4Yb. Os espectros foram deslocados para apresentar uma melhor visualização.

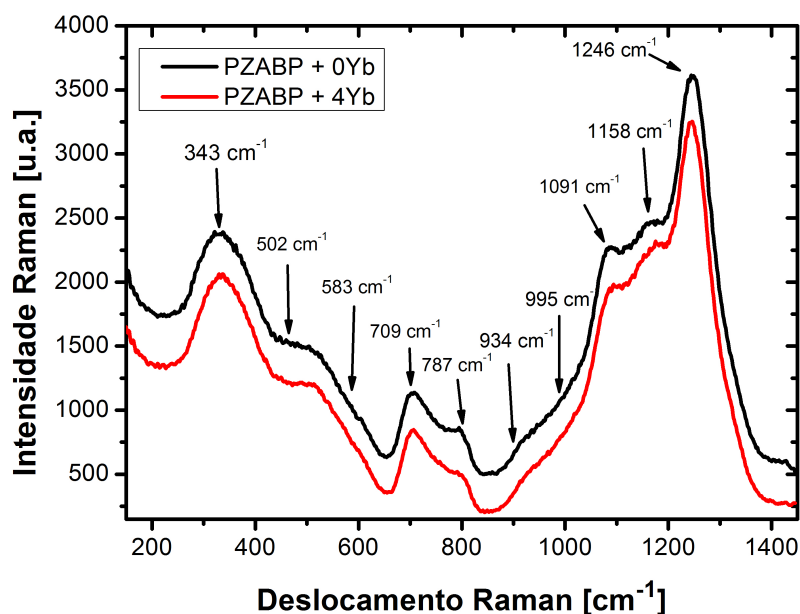


Figura 4.9 – Espectro Raman das amostras PZABP + 0Yb e PZABP + 4Yb. Os espectros acima foram deslocados para permitir uma melhor visualização.

Todas as amostras do conjunto PZABP + xYb apresentaram espectros Raman similares aos expostos na figura 4.9. Como podemos notar, a presença do íon Yb^{3+} não altera consideravelmente a forma estrutural da matriz, uma vez que os íons formados ocupam interstícios na rede e não modificam os modos vibracionais das moléculas. As pequenas diferenças observadas são, provavelmente, devidas às tensões no vidro que surgem durante sua produção. As bandas de emissão Raman foram determinadas fazendo-se a deconvolução do espectro, como mostram as figuras 4.10, 4.11 e 4.12.

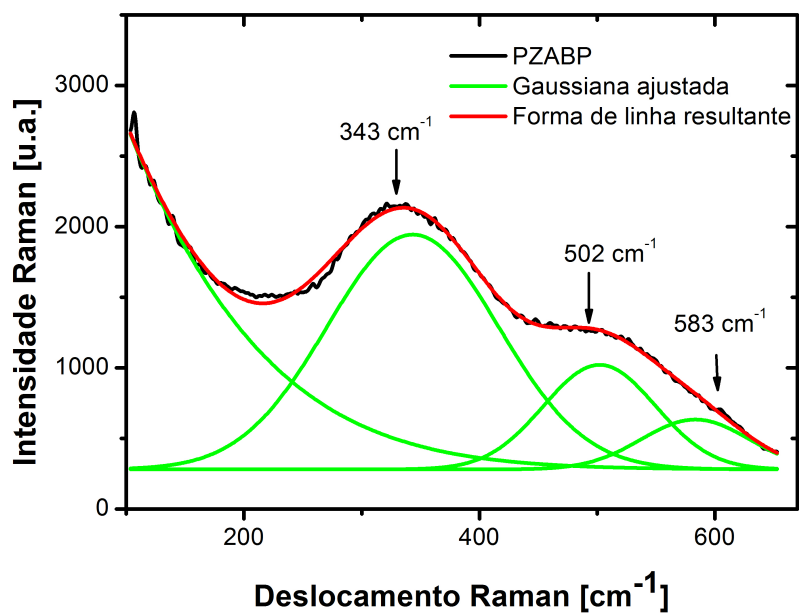


Figura 4.10 – Espectro Raman das amostras PZABP + 0Yb e PZABP + 4Yb.

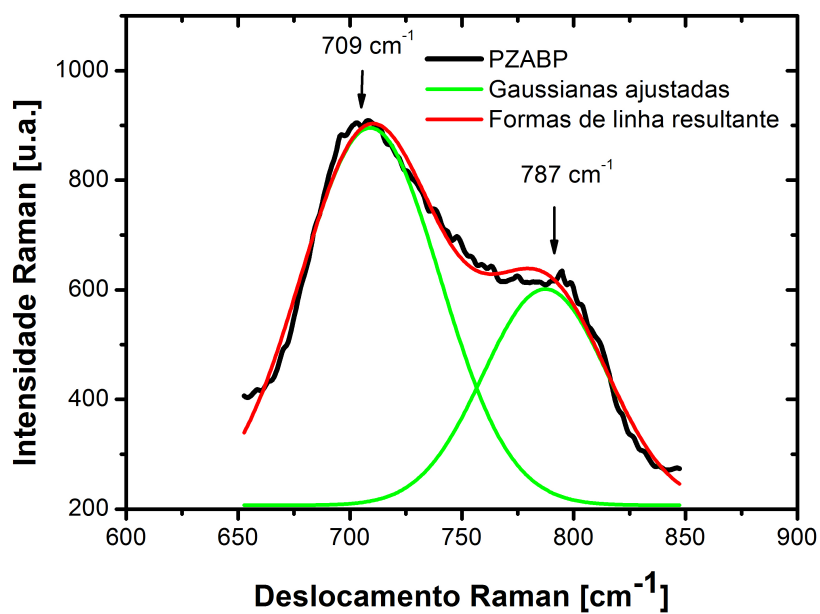


Figura 4.11 – Espectro Raman das amostras PZABP + 0Yb e PZABP + 4Yb.

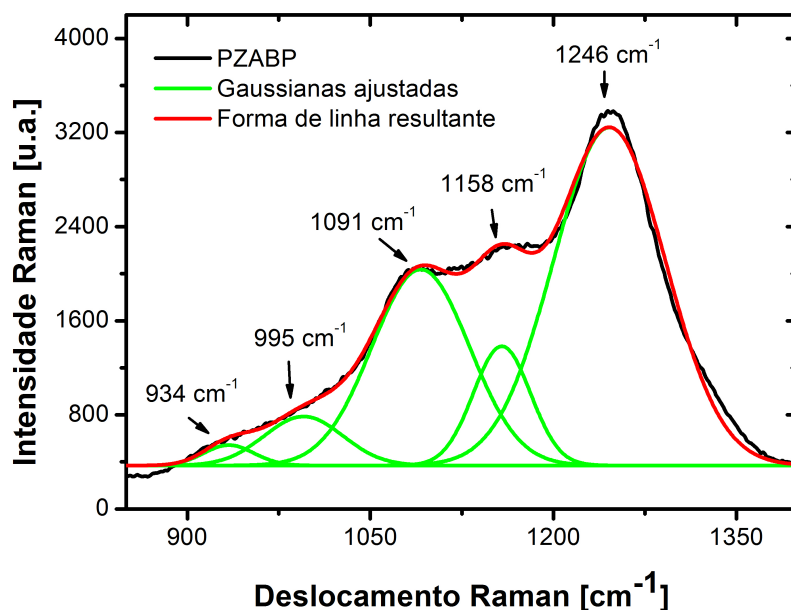


Figura 4.12 – Espectro Raman das amostras PZABP + 0Yb e PZABP + 4Yb.

O principal agente formador dos vidros fosfatos é o óxido P_2O_5 , dessa forma grande parte das ligações de sua estrutura molecular ocorrem entre os átomos de oxigênio e de fósforo, P - O. A estrutura molecular é formada através da conexão de unidades tetraédricas de PO_4 . Estas unidades apresentam um átomo de oxigênio que é fixo ao átomo de fósforo por meio de uma dupla ligação, denominado de oxigênio terminal. Sendo assim, o fósforo ainda tem a possibilidade de conectar-se a mais três átomos de oxigênio, denominados de oxigênios ligantes, pertencentes à outras unidades estruturais. O número de oxigênios ligantes (n) de uma unidade estrutural define sua conectividade, representada por Q^n (53, 54). Portanto, a partir do espectro Raman podemos obter informações sobre as ligações formadas na estrutura molecular e seus modos de vibração, identificando as bandas de emissão observadas.

Os espectros Raman das amostras apresentaram um total de dez bandas de emissão, relativamente largas, centralizadas em torno de 343 cm^{-1} , 502 cm^{-1} , 583 cm^{-1} , 709 cm^{-1} , 787 cm^{-1} , 934 cm^{-1} , 995 cm^{-1} , 1091 cm^{-1} , 1158 cm^{-1} e 1246 cm^{-1} . A transição em 343 cm^{-1} é atribuída às vibrações das deformações de várias cadeias de fosfatos e às vibrações de deformação dos poliedros de fósforo PO_3 (53). A banda centrada em 502 cm^{-1} corresponde às vibrações dos desdobramentos das ligações O - P - O e aos modos PO_2 (53), e a banda em 583 cm^{-1} pode estar relacionada a um modo fundamental de vibração do ZnO (55). A transição em 709 cm^{-1} indica o modo de estiramento simétrico das pontes de oxigênio ($P-O-P$)_{sim} entre duas unidades tetraédricas de fosfato Q^3 (54, 56), enquanto que a transição em 787 cm^{-1} tem origem em suas vibrações assimétricas (57). A pequena banda observada em 934 cm^{-1} pode ser causada pelas vibrações do estiramento simétrico de uma unidade tetraédrica $(PO_4)^{3-}$ isolada, ou seja, sem oxigênios ligantes (Q^0) (53). A banda próxima a 995 cm^{-1} é devido ao

estiramento simétrico do grupo PO_2 (57) e a banda em 1091 cm^{-1} é causada por seu estiramento anti-simétrico (53). A transição em 1158 cm^{-1} assinala o modo de estiramento dos oxigênios não-ligantes O - P - O, $(PO_2)_{sim}$, indicando a formação de tetraedros de fosfato do tipo Q^2 . A última banda, centrada em 1246 cm^{-1} , pode ser identificada como o estiramento simétrico dos oxigênios terminais da ligação $P = O$, $(P = O)_{sim}$ (54).

Os espectros de emissão Raman das amostras do conjunto PZAB + 1ZnTe + xYb, além das bandas presentes nas amostras PZABP + xYb, apresentaram picos de espalhamento Raman aproximadamente centrados em 108 cm^{-1} , 216 cm^{-1} , 323 cm^{-1} e 428 cm^{-1} , como mostra a figura 4.13.

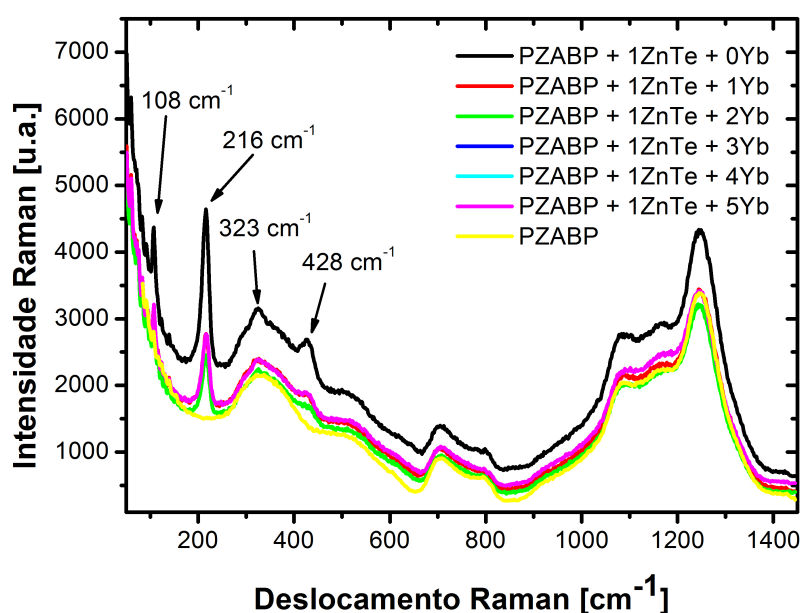


Figura 4.13 – Espectro Raman das amostras PZABP + 1ZnTe + xYb.

Como os espectros do conjunto PZABP + xYb não apresentam essas transições Raman, podemos atribuí-las aos nanocristais de ZnTe presentes nas amostras (51). Esses modos normais de vibração foram identificados e verificou-se que a transição centrada em 108 cm^{-1} corresponde ao modo transversal acústico de segunda ordem (2TA) (58, 59, 60, 61, 62, 63), e a transição 216 cm^{-1} , ao modo longitudinal óptico de primeira ordem (1LO) (62, 63). O pico observado em 323 cm^{-1} está relacionado aos modos longitudinal e transversal óptico de terceira ordem, acoplado ao modo longitudinal acústico de primeira ordem (3LO/TO + 1LA) (58, 62). A transição centrada em 428 cm^{-1} está associada ao modo longitudinal óptico de segunda ordem (2LO) (59, 60).

O fato dos espectros Raman de todas as amostras do conjunto PZABP + xYb apresentarem a mesma forma de linha, nos mostra que o íon de Yb^{3+} não alterou a de forma significativa a estrutura molecular da matriz vítrea PZABP. Já a inserção dos nanocristais de ZnTe foi cons-

tatada pela técnica com o aparecimento das bandas de emissão centralizadas em 108 cm^{-1} , 216 cm^{-1} , 323 cm^{-1} e 428 cm^{-1} , que são características do ZnTe. Esse resultado demonstra novamente que os nanocristais de ZnTe foram bem incorporados pela matriz PZABP.

4.3 Espectros de Fotoluminescência

A figura 4.15 apresenta os espectros de fotoluminescência (PL) das amostras PZABP + xYb, obtidos com a técnica descrita na secção 3.4 na qual utilizou-se um laser de excitação com comprimento de onda em 808 nm. Os espectros de absorção das amostras, figura 4.2, nos mostram que os íons Yb^{3+} não absorvem radiação nesse comprimento de onda. Entretanto, eles são elevados ao estado excitado através da transferência de energia que ocorre entre a matriz vítrea e eles. De forma semelhante ao que ocorre com o espalhamento Raman, visto na secção 2.1.2, a radiação incidente ao interagir com uma nuvem eletrônica formada em torno de uma ligação molecular cria um estado excitado virtual. O estado virtual da matriz pode interagir com os íons Yb^{3+} via interação multipolar Coulombiana e transferir energia de forma não radiativa. A figura 4.14 esquematiza esse processo de transferência em que o nível virtual de energia decai até o nível mais energético do íon Yb^{3+} através da emissão de fônons. O íon Yb^{3+} é então promovido ao seu estado excitado e emitirá um fóton ao retornar para o estado fundamental.

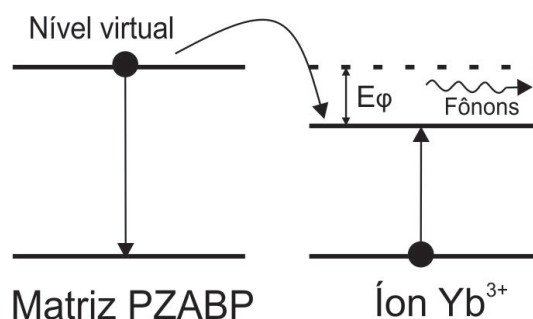


Figura 4.14 – Espectro de fotoluminescência das amostras PZABP + xYb.

Foram realizadas três medições em diferentes pontos das amostras, sendo os resultados finais compostos pela média aritmética das medidas.

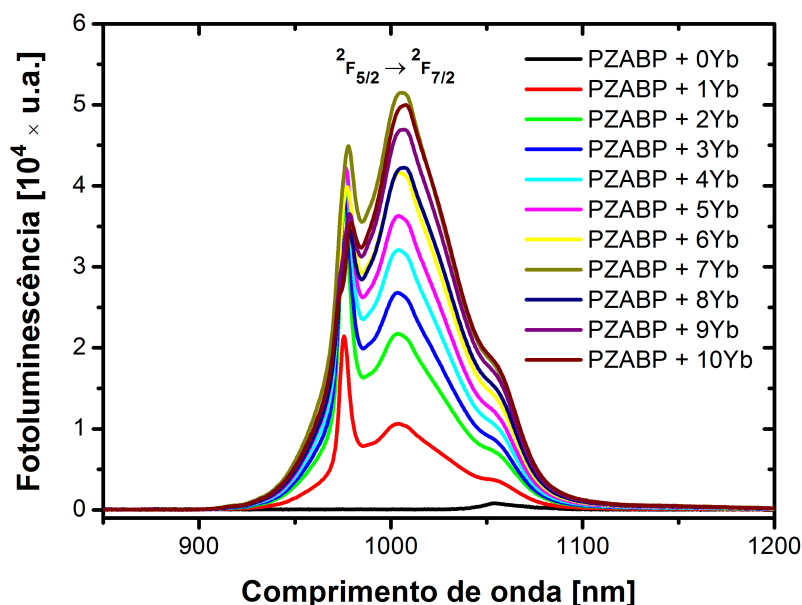


Figura 4.15 – Espectro de fotoluminescência das amostras PZABP + xYb.

Podemos observar que as amostras dopadas com Yb^{3+} apresentam duas linhas de emissão muito próximas uma da outra, centradas em 975 nm e 1001 nm, que são características do íon Yb^{3+} (64), uma vez que essas linhas não estão presentes no espectro da matriz PZABP. Essas emissões correspondem à transição eletrônica ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$ e podem ser observadas simultaneamente quando a influência de um campo elétrico externo causa um desdobramento dos níveis de energia em diversos subníveis com energias próximas ao do nível principal. Isto permite que ocorram diversas transições eletrônicas entre estes subníveis resultando em emissões com diferentes comprimentos de onda, porém com valores aproximados. Este desdobramento, denominado de efeito *Stark*, também é o responsável pelo alargamento das bandas de emissão dos dopantes. O íon Yb^{3+} é particularmente sensível ao efeito *Stark* e ao ser inserido na matriz PZABP apresentou uma ampla banda de emissão que se estende de 925 nm a 1100 nm (2). Isto torna possível a aplicação deste material em lasers sintonizáveis na faixa do infravermelho, sem a necessidade de se adicionar outros íons emissores (65).

Conforme era previsto, a medida em que aumenta-se a concentração de Yb^{3+} a intensidade da fotoluminescência também aumenta. Entretanto, o aumento da intensidade das duas linhas de emissão não é proporcional, uma vez que o pico centrado em 1001 nm cresce mais rapidamente do que o pico em 975 nm, chegando a ultrapassá-lo para concentrações de Yb^{3+} superiores a 6%. Este efeito é denominado de auto-absorção e ocorre quando um fóton emitido por um íon ao decair para um estado de menor energia é reabsorvido por outro íon de mesma espécie. Ao ser reemitido, este fóton pode ou não possuir comprimento de onda igual ao incidente. Portanto, se o fóton é reemitido com o mesmo comprimento de onda, a intensidade da linha de emissão laser do material não será comprometida, caso contrário, sua intensidade

poderá ser reduzida.

A figura 4.16 mostra a dependência da área sob a forma de linha dos espectros de emissão com a concentração de íons Yb^{3+} .

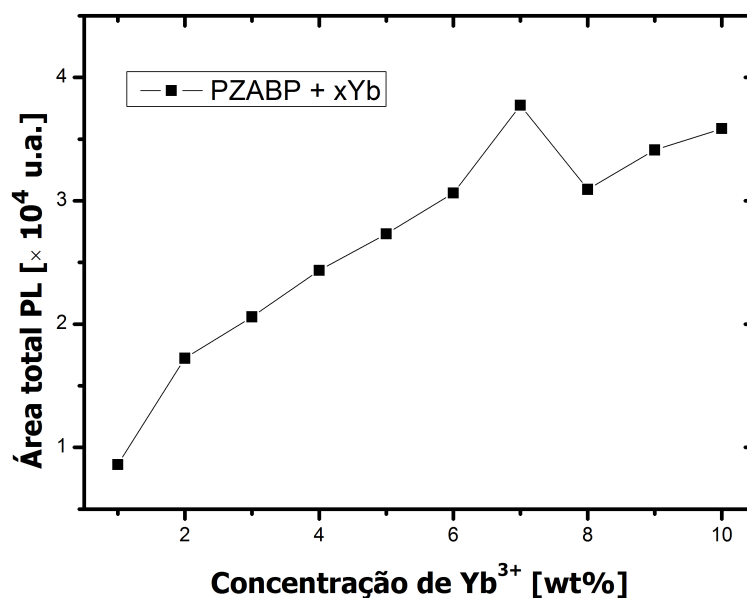


Figura 4.16 – Dependência da área da banda de emissão com a concentração de Yb^{3+} para as amostras PZABP + xYb.

Observamos que a intensidade da emissão luminescente aumenta com os acréscimos na concentração de Yb^{3+} . Mesmo para altas concentrações, acima de 6%, quando os efeitos de auto-absorção tornam-se mais evidentes, verificou-se que não houve supressão da fotoluminescência. Isto demonstra que a matriz PZABP suporta altas concentrações de dopantes, o que é uma característica desejável a materiais com aplicações em lasers de alta potência, uma vez que a intensidade de emissão é proporcional ao número de íons emissores.

Algumas vezes, sistemas dopados com íons Yb^{3+} podem apresentar uma linha de emissão próxima a 500 nm, mesmo este íon não possuindo uma transição eletrônica permitida com essa energia. Este efeito denomina-se *luminescência cooperativa* e tem origem na interação eletrônica entre dois íons no estado excitado que promovem um estado virtual de maior energia com probabilidade de transição diferente de zero, como mostra a figura 4.17 (41). Ao ocorrer a transição eletrônica do estado virtual para o fundamental, um fóton é emitido com o dobro da energia de transição de um único íon e, conseqüentemente, com a metade do comprimento de onda. Assim, se os fótons emitidos pelo íon Yb^{3+} na transição ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$ possuem comprimento de onda em torno de 1000 nm, os fótons emitidos por luminescência cooperativa apresentariam comprimento de onda de aproximadamente 500 nm. As amostras PZABP + xYb não apresentaram efeitos de luminescência cooperativa, uma vez que não foi detectado em seus

espectros de luminescência, figura 4.15, picos de emissão próximos a 500 nm.

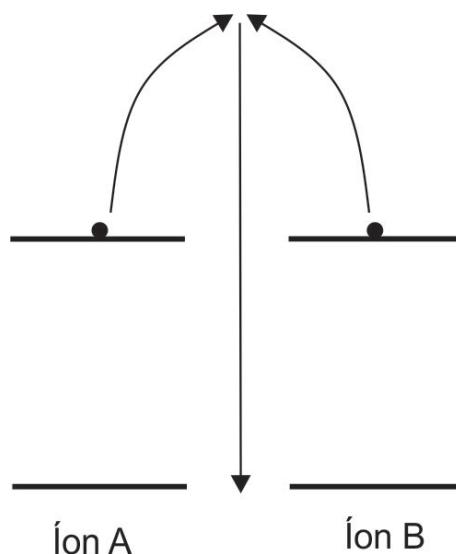


Figura 4.17 – Esquema dos níveis de energia para o efeito de luminescência cooperativa entre os íons A e B.

A luminescência cooperativa e a redução da intensidade de emissão com a concentração de dopantes dependem fortemente da distância de separação inter-iônica. Distâncias muito reduzidas podem intensificar esses efeitos pois aumentam a interação coulombiana entre os íons, fazendo-os dissipar energia não radiativamente ou emitir radiação de forma cooperativa. A presença desses fenômenos fornecem indícios da formação de aglomerados de íons na matriz hospedeira, o que leva a uma perda da qualidade óptica e a redução da eficiência quântica do material.

A ausência desses efeitos na matriz PZABP, nos leva a crer que não houve aglomeração de íons Yb^{3+} e evidencia que ela é uma boa matriz hospedeira para este íon, permitindo uma dopagem relativamente homogênea e em altas concentrações. Como uma observação final, verificou-se que a matriz PZABP apresenta uma pequena emissão em torno de 1052 nm, como mostra seu espectro em 4.15.

Os espectros de luminescência das amostras nanoestruturadas com nanocristais de ZnTe e dopadas com Yb^{3+} , PZABP + 1ZnTe + xYb, são ilustrados pela figura 4.18. As configurações utilizadas no experimento foram as mesmas adotadas para as amostras PZABP + xYb, descritas na seção 3.4, em que a excitação do sistema foi realizada com um laser de comprimento de onda em 808 nm.

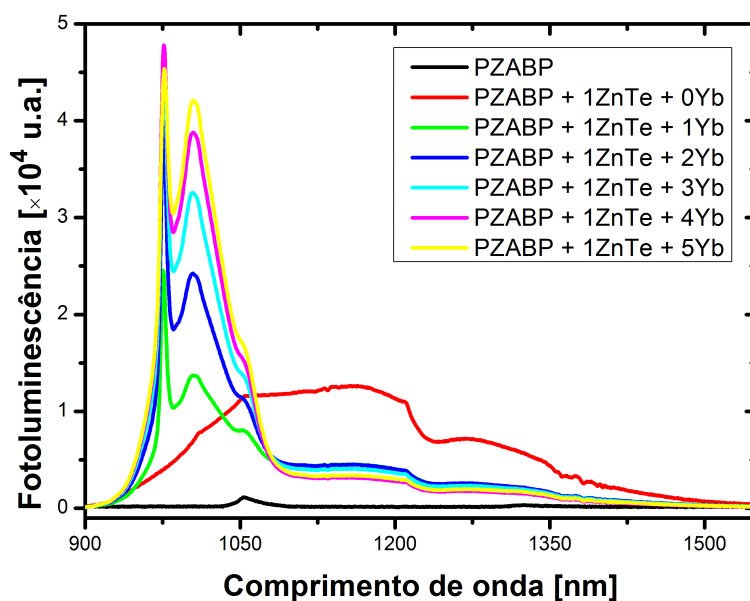


Figura 4.18 – Espectro de fotoluminescência das amostras PZABP + 1ZnTe + xYb usando um laser de excitação com 808 nm.

Foi observado que a matriz dopada apenas com os nanocristais de ZnTe apresentou uma ampla banda de emissão que se estende de 925 nm a 1500 nm. Nessa região, a matriz PZABP possui apenas um pequeno pico centrado em 1052 nm e que tem intensidade desprezível comparado às emissões das outras amostras do conjunto. Portanto, considerando que a luminescência da matriz não contribui de forma expressiva, atribuímos essa banda de emissão aos nanocristais de ZnTe.

O efeito da luminescência dos nanocristais de ZnTe, observado no gráfico 4.18, demonstra que, de alguma forma, a radiação em 808 nm foi capaz de excitar essas nanoestruturas. Uma das hipóteses que poderiam justificar essa observação é a de que as nanopartículas são excitadas por meio de um processo que envolve a absorção de dois fótons (27). Nesse mecanismo, ilustrado na figura 4.19, um elétron da nanopartícula absorve dois fótons sequencialmente, de forma que o primeiro cria um estado metaestável de energia e o segundo, absorvido logo em seguida, eleva a partícula a um estado de maior energia. Outra situação provável é que a presença das nanopartículas de ZnTe cause uma alteração no *gap* de energia da matriz PZABP, introduzindo níveis de energia aceitadores entre as bandas de valência e de condução do vidro que permitam a absorção da radiação incidente. Portanto, a energia armazenada pelos nanocristais de ZnTe através desses efeitos pode ser transmitida aos íons Yb^{3+} .

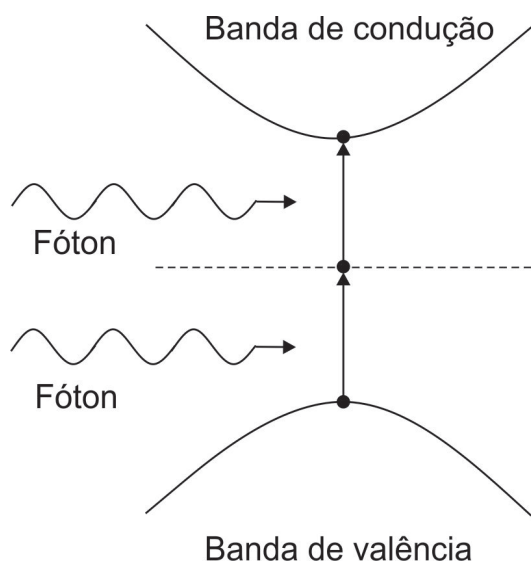


Figura 4.19 – Esquema do mecanismo de absorção de dois fótons pela nanopartícula de ZnTe.

A grande extensão da banda de emissão é uma consequência da alta dispersão do tamanho dos raios médios das nanopartículas formadas. As propriedades ópticas das nanopartículas semicondutoras são similares às descrições da mecânica quântica para uma partícula no interior de uma caixa, dessa forma, os nanocristais com propriedades de *bulk* possuem maior densidade de estados e menor *gap* de energia do que os *quantum dots*, e portanto, apresentam uma linha de emissão mais larga (15). No processo de crescimento dos nanocristais, não foi realizado o tratamento térmico das amostras porque isto poderia inviabilizar a formação dos QD's de ZnTe. Como resultado, obtivemos dois grupos de nanopartículas com propriedades de *bulk* e de QD's, porém, formaram-se nanocristais de diversos tamanhos. Possivelmente, também estão presentes na matriz íons de Zn^{2+} e Te^{2-} que se dissociaram e não conseguiram formar nanopartículas. Como a energia do estado excitado de uma partícula decresce com o aumento de seu tamanho (15), podemos concluir que a banda de emissão dos nanocristais de ZnTe foi alargada devido à composição de fótons com vários comprimentos de onda distintos.

As amostras dopadas com Yb^{3+} apresentaram as duas linhas de emissão, centradas em 975 nm e 1001 nm, que são próprias da transição eletrônica ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$ deste íon (64), considerando que as amostras PZABP e PZABP + 1ZnTe + 0Yb não demonstraram picos bem definidos localizados nessa região. Observamos que a introdução dos nanocristais de ZnTe promoveu um aumento da luminescência das amostras PZABP + 1ZnTe + xYb, como pode ser visto na figura 4.20 que relaciona a área calculada sob a forma de linha dos espectros das amostras em função da concentração de Yb^{3+} .

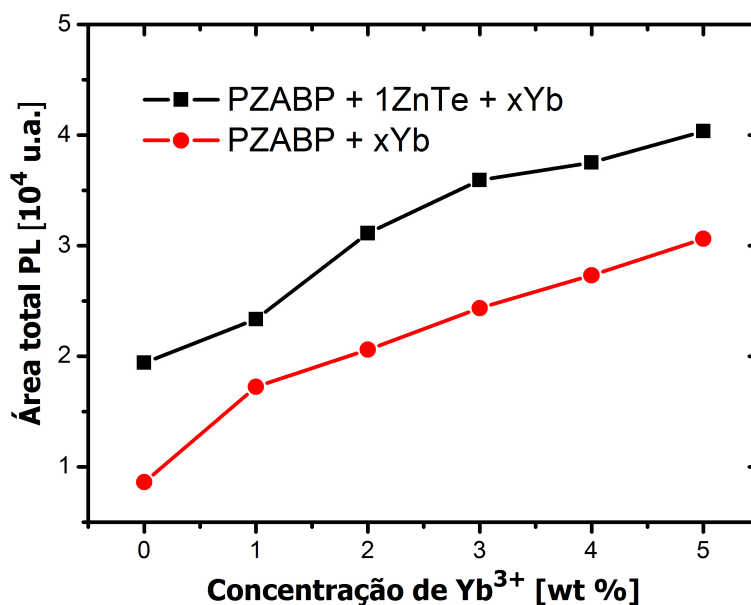


Figura 4.20 – Dependência da área da banda de emissão com a concentração de Yb³⁺ para as amostras PZABP + 1ZnTe + xYb.

Conforme esperado, a intensidade de emissão das amostras PZABP + 1ZnTe + xYb aumenta com a concentração de Yb³⁺. Novamente, não foi observado efeitos de saturação na luminescência, mesmo o sistema vítreo sendo dopado com nanopartículas de ZnTe e co-dopado com consideráveis concentrações de Yb³⁺, o que reafirma a alta tolerância da matriz PZABP com relação a grandes quantidades de dopantes, já discutida anteriormente.

Comparando-se as áreas obtidas pela integração dos espectros de emissão das amostras, vê-se que a intensidade da fotoluminescência do conjunto PZABP + 1ZnTe + xYb é maior do que a das amostras PZABP + xYb, com x variando de 1% a 5%, sendo o aumento relativo em torno de 40 % a 50 %. A luminescência do conjunto PZABP + 1ZnTe + xYb é composta pela emissão dos nanocristais de ZnTe e dos íons Yb³⁺, entretanto, como ilustra o gráfico 4.21, a presença dos nanocristais provoca um aumento dos picos de emissão do íon Yb³⁺. Isto demonstra que parte da radiação emitida pelos nanocristais está excitando os íons Yb³⁺, aumentando o número de íons no estado excitado e, conseqüentemente, a intensidade de sua linha de emissão quando estes decaem para o estado fundamental. Dessa forma, verificou-se que ocorreu transferência de energia entre os nanocristais de ZnTe e os íons Yb³⁺.

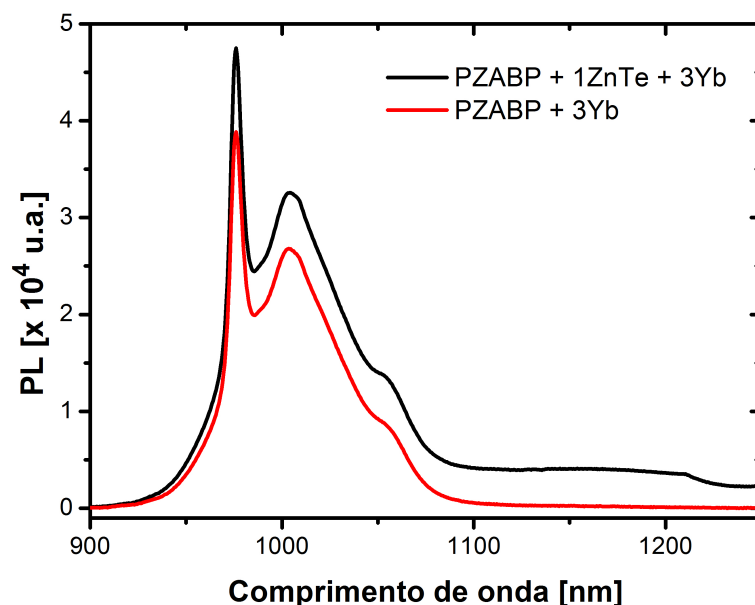


Figura 4.21 – Comparação da banda de emissão do íon Yb^{3+} para as amostras PZABP + 3Yb e PZABP + 1ZnTe + 3Yb.

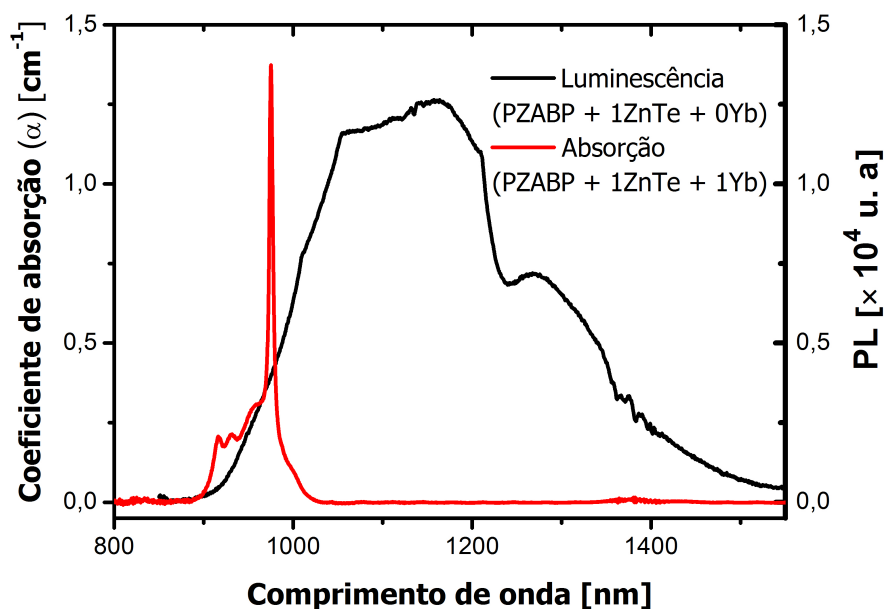


Figura 4.22 – Superposição das bandas de absorção do íon Yb^{3+} e emissão dos nanocristais de ZnTe.

A banda de emissão das nanopartículas de ZnTe é aproximadamente ressonante com a transição eletrônica ${}^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$ dos íons Yb^{3+} , como podemos verificar pela sobreposição das duas bandas indicadas no gráfico 4.22. Isto proporciona uma transferência de energia radiativa, como visto na seção 2.2, em que um fóton emitido pela nanopartícula de ZnTe pode

ser absorvido pelo íon Yb^{3+} promovendo-o para um estado excitado. Este processo de transferência de energia pode ser otimizado monitorando-se o tamanho dos nanocristais de ZnTe. Controlando-se o crescimento das nanoestruturas no material, é possível regular sua emissão para comprimentos de onda mais próximos de 975 nm, onde ocorre maior absorção, assim um maior número de íons poderiam ser excitados. Esta propriedade é uma das principais vantagens dos nanocristais semicondutores em relação às nanopartículas metálicas.

A transferência de energia entre nanopartículas metálicas e íons terras-raras se dá basicamente por mecanismos relacionados ao efeito plasmon como o aumento do campo elétrico local, que causa um aumento da densidade de excitação local ao redor das nanopartículas, transferência de energia por meio de interações multipolares elétricas e transferência radiativa. Contudo estes mecanismos dependem fortemente da distância entre os íons e as nanopartículas, e assim, boa parte da energia pode ser dissipada por processos não-radiativos. Ao contrário, nas nanopartículas semicondutoras, a principal forma de transmissão é a radiativa, que não é tão dependente da distância, o que torna a transferência de energia mais eficiente. Estudos comparativos sobre as propriedades ópticas de íons de Európio, Eu^{3+} , inseridos em sílica gel mostraram que a intensidade de emissão dos íons é maior na presença de nanopartículas semicondutoras de CdS do que na presença de nanopartículas de prata (66, 67).

Considerando que em aplicações em lasers de alta potência é desejável uma intensa emissão de radiação com um comprimento de onda específico, a introdução de nanopartículas semicondutoras de ZnTe representa uma atraente alternativa para se intensificar a linha de emissão do íon Yb^{3+} . Um meio ativo de um laser dopado apenas com este íon, ao ser bombeado por uma fonte de radiação que emite em 808 nm, por exemplo, utilizaria apenas uma fração dessa radiação para excitar os íons e grande parte seria dissipada em forma de calor ou reemitida com o mesmo comprimento de onda incidente. Porém, inserindo-se nanocristais de ZnTe, que possuem maior seção de choque de absorção, uma maior fração dessa radiação incidente poderia ser coletada e transferida aos íons Yb^{3+} , aumentando a densidade populacional do estado excitado. Portanto, com o decaimento do sistema para o estado fundamental, a emissão do laser seria mais intensa.

Os espectros de fotoluminescência dos conjuntos PZABP + xYb e PZABP + 1ZnTe + xYb também foram obtidos utilizando-se um laser de excitação em 532 nm. Isto porque as amostras dopadas com nanocristais de ZnTe apresentam uma ampla banda de absorção, centrada em 535 nm, devido a estas nanoestruturas (figura 4.4). Dessa forma, a energia do feixe de excitação seria aproximadamente ressonante com a absorção das amostras e uma maior quantidade de energia poderia ser retida e transferida aos íons Yb^{3+} .

Os parâmetros adotados para a realização das medidas e o aparato experimental utilizado estão descritos na seção 3.4, e os espectros obtidos podem ser conferidos na figura 4.23.

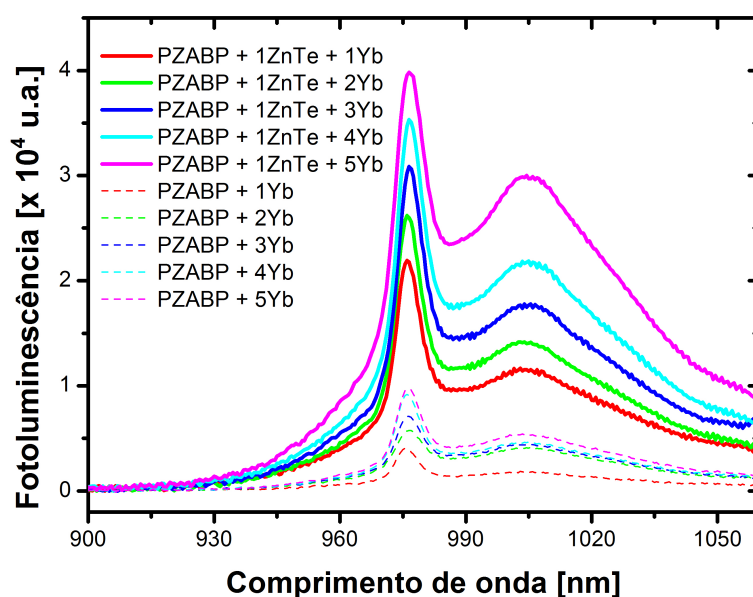


Figura 4.23 – Espectros de emissão dos conjuntos de amostras PZABP + xYb e PZABP + 1ZnTe + xYb, com x variando de 1% a 5%, utilizando-se o laser de excitação de 532 nm.

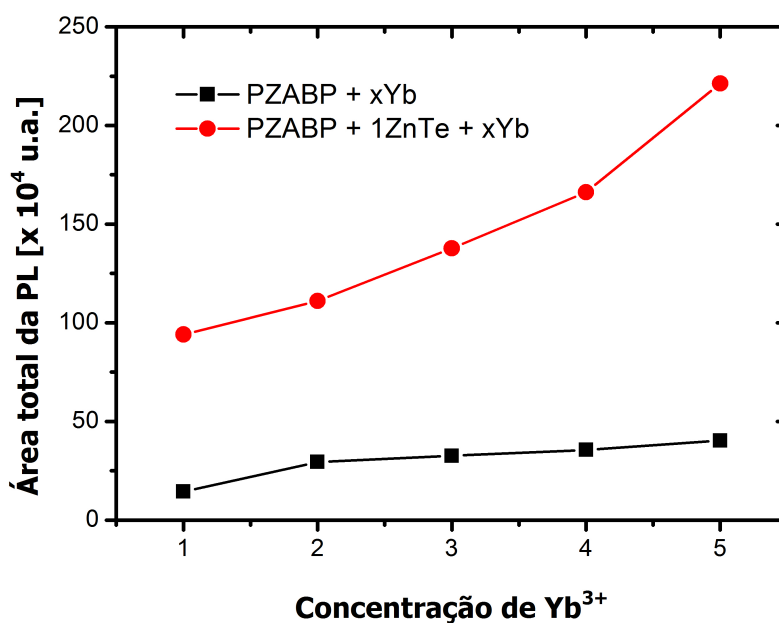


Figura 4.24 – Dependência da área da banda de emissão com a concentração de Yb^{3+} para os conjuntos PZABP + xYb e PZABP + 1ZnTe + xYb, com x variando de 1% a 5%, utilizando-se o laser de excitação de 532 nm.

Os gráficos 4.23 e 4.24 nos mostram que com o comprimento de onda de excitação ressonante com a absorção dos nanocristais de ZnTe, houve um grande aumento na intensidade de

emissão luminescente das amostras PZABP + 1ZnTe + xYb em relação ao conjunto PZABP + xYb. Comparando-se as áreas dos espectros de emissão, vê-se que a luminescência das amostras com as nanopartículas foi cerca de 4 a 6,5 vezes maior do que as amostras dopadas apenas com o íon terra-rara. Este acréscimo na luminescência das amostras PZABP + 1ZnTe + xYb revela que há uma transferência de energia muito mais acentuada entre os nanocristais de ZnTe e os íons Yb^{3+} quando excita-se as amostras com 532 nm, uma vez que os nanocristais acumulam uma maior quantidade de energia que pode ser repassada para os íons.

Os principais mecanismos de transferência de energia entre as nanopartículas de ZnTe e os íons Yb^{3+} são basicamente os mesmos quando excita-se as amostras com o laser de 808 nm. Portanto, pode ocorrer transferência radiativa, em que o fóton emitido pelo nanocristal é absorvido e reemitido pelo íon, e transferência de energia assistida por fônons, na qual o sistema relaxa via emissão de fônons até o nível aceitador do íon Yb^{3+} e este emite um fóton ao decair para o estado fundamental (figura 2.10), como discutido na seção 2.2. No entanto, levando-se em conta a diversificação dos tamanhos e formas dos nanocristais e a possível presença dos íons Zn^{2+} e Te^{2-} , podem haver outros mecanismos de relaxação e transferência de energia além desses processos dominantes.

4.4 Tempo de Vida e Eficiência Quântica

O tempo de vida de um estado excitado é, por definição, o tempo necessário para que o número de átomos no estado excitado se reduza por um fator de $1/e$. Esse tempo pode ser medido experimentalmente através de técnicas de espectroscopia e também pode ser estimado combinando-se as equações 2.1.74 e 2.1.70. O tempo de vida experimental (τ_{exp}), por estar sujeito à ocorrência de transições não-radiativas, geralmente apresenta um valor menor do que o tempo de vida calculado (τ_{cal}), que não considera esses fatores. Portanto, a razão entre os tempos de vida experimental e calculado pode ser utilizada para definir uma grandeza denominada de eficiência quântica η que determina a fração da energia absorvida convertida em radiação, dada por:

$$\eta = \frac{\tau_{exp}}{\tau_{cal}} \quad (4.4.1)$$

O tempo de vida experimental pode ser escrito como

$$\tau_{exp}^{-1} = A_{rad} + A_{nrad} \quad (4.4.2)$$

em que A_{rad} e A_{nrad} são as taxas de transição radiativa e não-radiativa respectivamente. A taxa de transição radiativa é dada pela equação 2.1.70 e a taxa de transição não-radiativa pode ser representada como a soma das contribuições de todos os processos não-radiativos da forma (68)

$$A_{nrad} = A_{mf} + A_{Yb} + A_{OH} + \sum A_{mt} + \sum A_{tr}. \quad (4.4.3)$$

O primeiro termo da equação refere-se ao mecanismo de relaxação via multifônons, que depende particularmente da temperatura e da matriz vítrea. O segundo termo está associado à efeitos que envolvem as interações entre os íons de Íterbo. Os três últimos termos estão relacionados com as interações entre os íons Yb^{3+} e possíveis impurezas que podem ser anexadas durante a confecção dos vidros, como grupos de hidroxila (OH^-), íons de metais de transição e outros íons terras-raras, respectivamente.

O tempo de vida e a eficiência quântica são propriedades muito importantes para materiais destinados à aplicações em lasers de alta potência. Tempos de vida longos conferem aos materiais uma maior capacidade de inversão de população, permitindo ao meio ativo acumular mais energia, o que, conseqüentemente, aumenta a intensidade da emissão laser. Além disso, altos valores de eficiência quântica garantem que boa parte da energia utilizada no bombeio será convertida em radiação emitida. Outros benefícios trazidos indiretamente por um sistema eficiente é baixa produção de calor, pois as altas temperaturas atingidas pelo meio ativo podem danificar o aparelho.

As medições do tempo de vida do estado excitado $^2F_{5/2}$ do íon Yb^{3+} para as amostras $\text{PZABP} + x\text{Yb}$ e $\text{PZABP} + 1\text{ZnTe} + x\text{Yb}$ foram realizadas com a técnica de Fotoluminescência Resolvida no Tempo, com as configurações descritas na seção 3.5. A figura 4.25 ilustra o decaimento exponencial da intensidade de emissão observado para ambos os conjuntos.

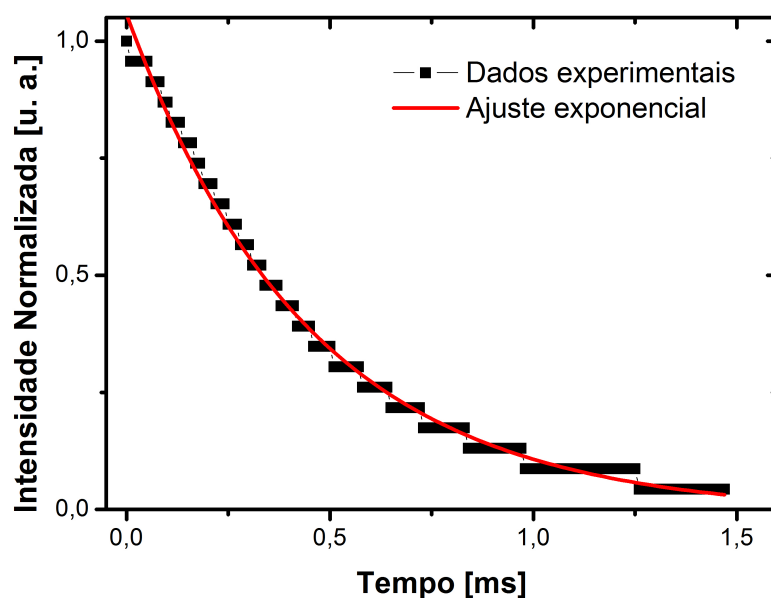


Figura 4.25 – Curva de decaimento radiativo do nível $^2F_{5/2}$ com o ajuste exponencial da amostra $\text{PZABP} + 10\text{Yb}$.

O ajuste teórico da curva de decaimento da intensidade é realizado pela exponencial

4.4.4

$$I^{PL} = I_0^{PL} \exp\left(\frac{-t}{\tau_{exp}}\right) \quad (4.4.4)$$

e nos retorna diretamente o valor do tempo de vida experimental (τ_{exp}) do nível $^2F_{5/2}$ do íon Yb^{3+} . Os gráficos 4.26 e 4.27 nos mostram a dependência do tempo de vida experimental e da distância interiônica com a concentração de Yb^{3+} para as amostras PZABP + xYb e PZABP + 1ZnTe + xYb, respectivamente. A distância interiônica R_M pode ser encontrada pela equação (69)

$$R_M = \sqrt[3]{\frac{\sum w}{\rho 2A_v M}}, \quad (4.4.5)$$

em que ρ é a densidade da amostra, A_v é o número de Avogadro e M é o número de moles de Yb_2O_3 , sendo

$$\sum w = (\text{numero moles} \times \text{massa molar oxido a}) + (\text{numero moles} \times \text{massa molar oxido b}) + \dots$$

Os valores encontrados para os tempos de vida, experimental e calculado, e as distâncias interiônicas são apresentados nas tabelas 4.4 e 4.5, onde a eficiência quântica foi determinada usando-se a equação 4.4.1. O índice de refração das amostras foi medido utilizando-se um refratômetro Abbe e o valor encontrado foi praticamente constante em função do aumento da concentração de dopantes, oscilando em torno de 1,59.

Tabela 4.4 – Valores dos tempos de vida, experimental e calculado, eficiência quântica e distância interiônica do conjunto PZABP + xYb.

| Amostra | τ_{exp} [ms] | τ_{cal} [ms] | η | R_M [Å] |
|--------------|-------------------|-------------------|--------|-----------|
| PZABP + 1Yb | 1,08 | 1,45 | 0,75 | 14,21 |
| PZABP + 2Yb | 0,98 | 1,30 | 0,76 | 11,35 |
| PZABP + 3Yb | 0,75 | 1,30 | 0,57 | 10,40 |
| PZABP + 4Yb | 0,68 | 1,32 | 0,51 | 9,38 |
| PZABP + 5Yb | 0,55 | 1,16 | 0,48 | 9,38 |
| PZABP + 6Yb | 0,51 | 1,30 | 0,40 | 8,42 |
| PZABP + 7Yb | 0,55 | 1,31 | 0,42 | 8,40 |
| PZABP + 8Yb | 0,43 | 1,29 | 0,33 | 7,71 |
| PZABP + 9Yb | 0,41 | 1,28 | 0,32 | 7,56 |
| PZABP + 10Yb | 0,43 | 1,30 | 0,33 | 7,33 |

Tabela 4.5 – Valores dos tempos de vida, experimental e calculado, eficiência quântica e distância interiônica do conjunto PZABP + 1ZnTe + xYb.

| Amostra | τ_{exp} [ms] | τ_{cal} [ms] | η | R_M [Å] |
|---------------------|-------------------|-------------------|--------|-----------|
| PZABP + 1ZnTe + 1Yb | 1,08 | 1,30 | 0,83 | 15,33 |
| PZABP + 1ZnTe + 2Yb | 0,91 | 1,24 | 0,74 | 12,81 |
| PZABP + 1ZnTe + 3Yb | 0,80 | 1,27 | 0,63 | 10,47 |
| PZABP + 1ZnTe + 4Yb | 0,71 | 1,25 | 0,57 | 10,94 |
| PZABP + 1ZnTe + 5Yb | 0,61 | 1,24 | 0,50 | 9,93 |

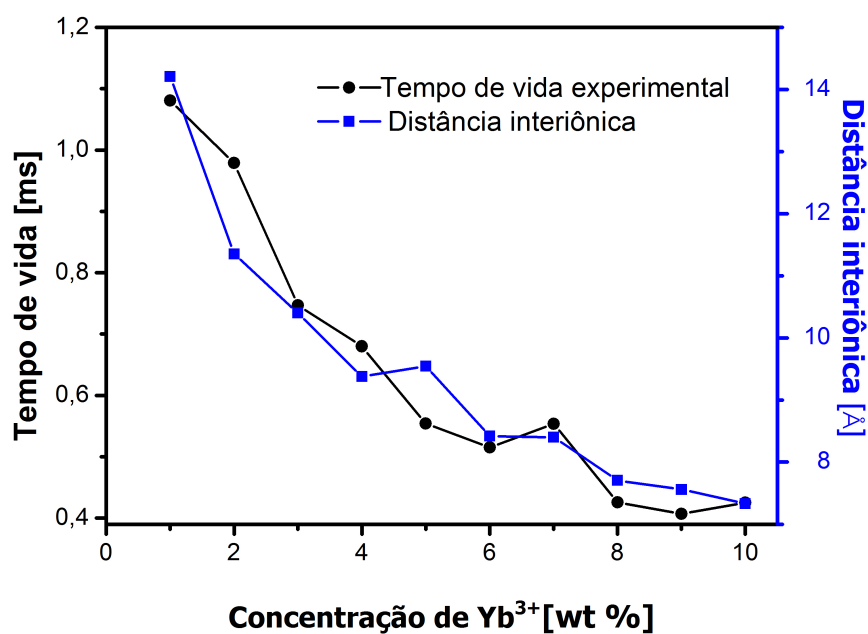


Figura 4.26 – Dependência do tempo de vida experimental e da distância interiônica média com a concentração de Yb³⁺ para as amostras do conjunto PZABP + xYb.

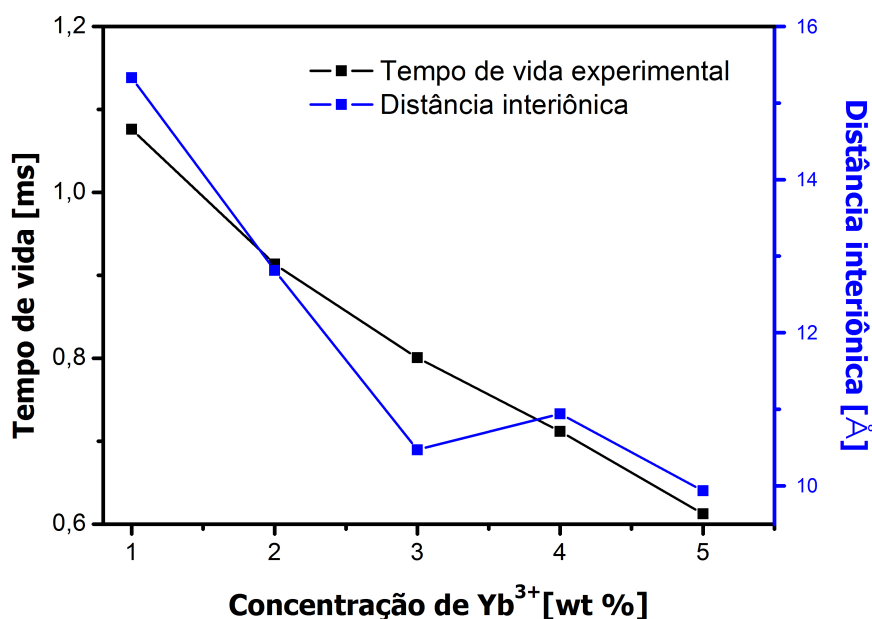


Figura 4.27 – Dependência do tempo de vida experimental e da distância interiônica média com a concentração de Yb³⁺ para as amostras do conjunto PZABP + 1ZnTe + xYb.

Os gráficos 4.26 e 4.27 e os dados listados nas tabelas 4.4 e 4.5 mostram que o tempo de vida experimental, assim como a distância média de separação entre os íons, decrescem com o aumento na concentração de Yb³⁺. Pode-se observar que, de forma geral, o comportamento do tempo de vida experimental acompanha o comportamento da distância interiônica, sugerindo que as causas da redução do tempo de vida estão correlacionadas com a interação entre os íons de Yb³⁺. Isto ocorre porque a diminuição da distância interiônica aumenta a interação e a migração de energia entre íons vizinhos. O conseqüente aumento da perturbação local favorece a emissão estimulada fazendo com que os íons decaiam mais rapidamente, reduzindo o tempo de vida do estado $^2F_{5/2}$.

A probabilidade de ocorrer relaxação via processos multifônons no sistema vítreo PZABP é relativamente pequena porque, uma vez que o gap de energia do material é 1246cm^{-1} (154 meV) seriam necessários 8 fônons para que essa transição se realizasse, visto que a diferença de energia entre os níveis é de 1,239 eV, o que corresponde a um fóton com comprimento de onda 1001 nm. Entretanto, outro fator que pode suprimir o tempo de vida experimental é a transferência de energia não-radiativa entre os íons Yb³⁺ e os radicais OH⁻ ligados a matriz PZABP.

Saba-se que os vidros fosfatos incorporam facilmente grupos OH⁻ provenientes da atmosfera durante seu processo de fabricação. Estes radicais ligam-se à rede do vidro por meio de ligações de hidrogênio e como resultado observa-se a presença de uma ampla e intensa banda no espectro de absorção que se estende de 3000cm^{-1} a 3600cm^{-1} , para o caso dos vidros

fosfatos (70, 71). Os grupos de hidroxila podem interagir com os íons Yb^{3+} causando perdas para o ganho do meio ativo devido à sua larga banda de absorção, o que implica na redução da eficiência quântica do sistema e do tempo de vida do estado excitado. Além disso, a quantidade de hidroxila incorporada está associada às imperfeições do material, causando mais perdas por espalhamento (72). Portanto, para otimizar a eficiência do material para aplicações em dispositivos fotônicos de alta potência, devemos minimizar a quantidade de grupos OH^- através de um rigoroso controle da atmosfera durante a produção.

A figura 4.28 mostra um espectro de transmitância por transformada de Fourier da matriz vítrea PZABP. A larga banda de absorção centrada em 3000cm^{-1} pode ser atribuída às vibrações do estiramento do grupo OH^- .

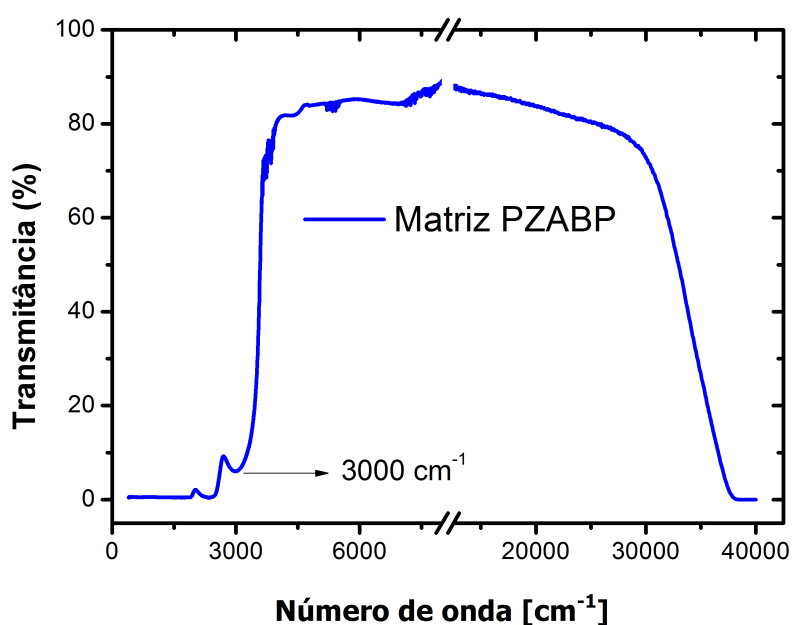


Figura 4.28 – Espectro de transmitância por transformada de Fourier na região do infravermelho da matriz PZABP.

Os resultados demonstram ainda que a introdução das nanopartículas de ZnTe não acarreta na redução do tempo de vida experimental e nem causa prejuízos à eficiência quântica do sistema, ao contrário, elas proporcionam uma ligeira melhora desses parâmetros além de intensificarem sua luminescência. Os gráficos 4.29 e 4.30 traçam uma comparação do tempo de vida e da eficiência quântica, respectivamente, para amostras com mesma concentração de Yb^{3+} porém com ou sem a presença das nanopartículas de ZnTe.

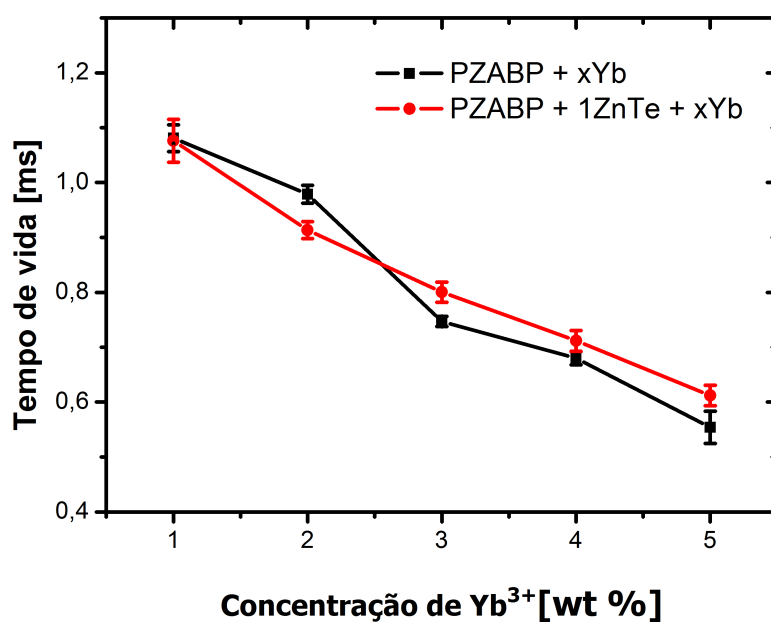


Figura 4.29 – Comparação do tempo de vida experimental dos conjuntos PZABP + xYb e PZABP + 1ZnTe + xYb.

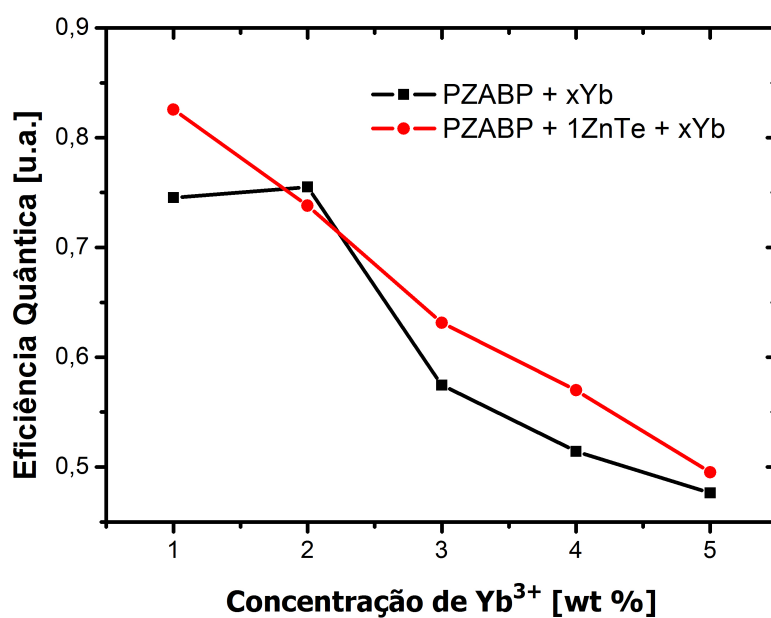


Figura 4.30 – Comparação da eficiência quântica dos conjuntos PZABP + xYb e PZABP + 1ZnTe + xYb.

O tempo de vida do estado $^2F_{5/2}$ do íon Yb^{3+} também sofre variações devido ao campo elétrico local produzido pela matriz hospedeira. A tabela 4.6 reporta a dados encontrados na literatura de alguns vidros fosfatos comercialmente conhecidos. Comparando-se os resultados

encontrados na tabela 4.4 com os valores dispostos em 4.6, vê-se que o tempo de vida experimental e a eficiência quântica do sistema vítreo PZABP dopado com Yb^{3+} estão bem próximos, ou até mesmo superiores, ao valores encontrados na literatura. Além disso, esses parâmetros podem ser aprimorados controlando-se o tamanho das nanopartículas de ZnTe, visto que sua presença aumentou o tempo de vida e a eficiência quântica do material.

Tabela 4.6 – Propriedades espectroscópicas do íon Yb^{3+} inserido em diferentes sistemas vítreos.

| Amostra | τ_{exp} [ms] | τ_{cal} [ms] | η | Referências |
|----------|-------------------|-------------------|--------|-------------|
| PN-20 | 1,09 | - | - | (73) |
| 30PT1Yb | 1,26 | 1,19 | 1,05 | (74) |
| 30PT3Yb | 1,15 | 2,11 | 0,54 | (74) |
| PKSAYb05 | 0,80 | 1,07 | 0,74 | (75) |
| PKSAYb10 | 0,74 | 1,10 | 0,67 | (75) |
| PKSAYb20 | 0,38 | 1,14 | 0,33 | (75) |
| BSBMYb1 | 0,66 | 0,71 | 0,92 | (76) |

4.5 Parâmetros de Emissão Laser

Obter os parâmetros que definem um limiar para a ação laser pode ser uma árdua tarefa, dependendo da complexidade do sistema, e muitas vezes torna-se necessário recorrermos às soluções numéricas. As particularidades de cada mecanismo podem nos levar a diferentes equações para expressar a mesma propriedade de dois lasers distintos, por exemplo a potência mínima de bombeio ou a eficiência laser (27).

Portanto, o objetivo deste trabalho será a determinação de alguns parâmetros mais relevantes, dentre os diversos existentes, que contribuem para um bom desempenho de um sistema laser composto de um material vítreo dopado com íons terras-raras. Sendo assim, as propriedades obtidas serão derivadas sem muitas manipulações algébricas, as quais podem ser encontradas nas referências (77, 78).

Estimar os parâmetros de emissão laser de um material requer um amplo conhecimento de sua estrutura de níveis de energia e de suas seções de choque de absorção (σ_{abs}) e emissão (σ_{emi}). A partir dos espectros de absorção, podemos encontrar σ_{abs} através da relação 2.1.8. Entretanto, os métodos mais usuais de determinação da seção de choque de emissão do íon Yb^{3+} para a transição ${}^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$ são o método da reciprocidade e a conhecida fórmula de Fuchtbauer-Ladenburg.

O método da reciprocidade se baseia na teoria de McCumber e a seção de choque de

emissão está relacionada com a seção de choque de absorção de acordo com (27)

$$\sigma_{emi}(\lambda) = \frac{Z_l}{Z_u} \sigma_{abs}(\lambda) \exp\left(\frac{E_{zl} - hc\lambda^{-1}}{kT}\right), \quad (4.5.1)$$

onde Z_u e Z_l representam as funções de partição dos níveis de energia superior e inferior, respectivamente, k é a constante de Boltzmann, T é a temperatura e E_{zl} é a energia de separação entre os subníveis menos energéticos dos níveis fundamental e excitado, gerados pelo efeito Stark.

O cálculo da seção de choque de emissão através da fórmula de Fuchtbauer-Ladenburg requer o conhecimento prévio do tempo de vida experimental do estado excitado e do espectro de emissão, sendo escrita como (73)

$$\sigma_{emi} = \frac{\lambda^4 I_p}{8\pi c n^2 \tau_{exp} \int I(\lambda) d\lambda} \quad (4.5.2)$$

em que n é o índice de refração do material e I_p é a intensidade do pico de emissão mais intenso. Os gráficos 4.31 e 4.32 mostram os espectros das seções de choque de absorção e emissão observados para as amostras PZABP + 1Yb e PZABP + 1ZnTe + 2Yb, respectivamente. Todas as amostras do conjunto apresentaram formas de linha semelhantes. Os espectros da seção de choque de absorção foram obtidos através da equação 2.1.8 e os de emissão pela fórmula de Fuchtbauer-Ladenburg 4.5.2. Os espectros mostram que a superposição das bandas de absorção e emissão da transição eletrônica ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$ está centralizada em 975 nm, que corresponde a transição entre os subníveis menos energéticos do níveis ${}^2F_{5/2}$ e ${}^2F_{7/2}$. A diferença de intensidade dos picos de absorção e emissão é devido ao aprisionamento de parte da energia entre os íons de Yb^{3+} , onde um íon emite um fóton que é absorvido por outro íon. Este efeito pode ser observado, mesmo para uma amostra fina e com baixa concentração de íons.

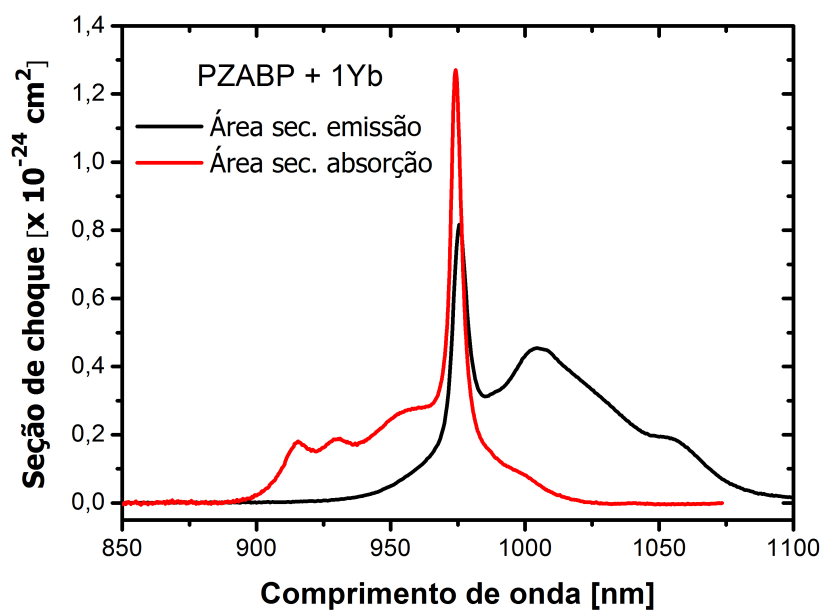


Figura 4.31 – Espectros das seções de choque de absorção e de emissão do conjunto PZABP + xYb.

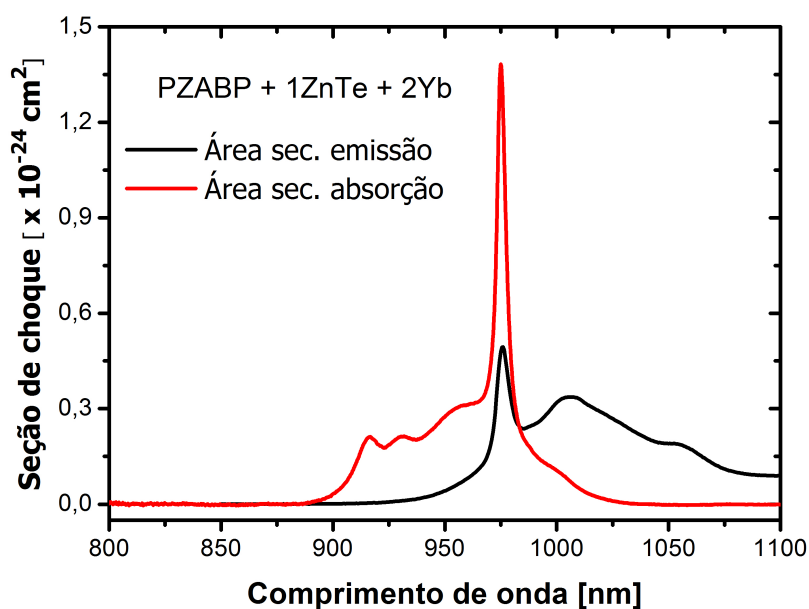


Figura 4.32 – Espectros das seções de choque de absorção e de emissão do conjunto PZABP + 1ZnTe + xYb.

A partir dos espectros das seções de choque de absorção e emissão é possível obtermos outros parâmetros importantes que contribuem para um bom desempenho de um sistema laser composto por um material vítreo dopado com íons terras-raras e bombeado por lasers de diodo. Dentre eles, um parâmetro que deve ser avaliado é o β_{min} , definido como a fração mínima

de íons de Yb^{3+} que deve ser excitada para compensar as perdas por reabsorção do estado fundamental no comprimento de onda do laser. Este parâmetro pode ser estimado pela equação

$$\beta_{min} = \frac{\sigma_{abs}(\lambda)}{\sigma_{abs}(\lambda) + \sigma_{emi}(\lambda)} = \left\{ 1 + \exp\left(\frac{E_{zl} - hc\lambda^{-1}}{kT}\right) \right\}^{-1}. \quad (4.5.3)$$

Quando a fração mínima de íons de Yb^{3+} é excitada, as taxas de transição entre os níveis eletrônicos serão iguais tanto no processo de absorção como no de emissão, assim, decorre que o material torna-se aproximadamente transparente no comprimento de onda de emissão. Portanto, para minimizar-se as perdas por absorção óptica ressonante, é desejável que β_{min} apresente baixos valores.

Outro parâmetro relevante que caracteriza a dinâmica de bombeamento do sistema é a saturação da intensidade de bombeio, I_{sat} . Ela determina a intensidade mínima do laser de bombeio para que a fração mínima de íons de Yb^{3+} seja excitada e o meio ativo torne-se transparente ao comprimento de onda de emissão do laser. Dessa forma, é recomendado que I_{sat} tenha valores mais baixos o possível, a fim de que o sistema possa ser bombeado por lasers menos potentes. A intensidade de saturação pode ser obtida pela relação

$$I_{sat} = \frac{hc}{\lambda_{bomb}\sigma_{abs}(\lambda_{bomb})\tau_{exp}}. \quad (4.5.4)$$

A intensidade mínima da radiação absorvida pelo meio ativo proveniente do laser de bombeio, I_{min} , compõe outro parâmetro importante que deve ser avaliado. Este parâmetro é necessário para que o limiar de ação laser seja atingido e envolve ambas as propriedades de emissão e absorção, sendo calculado pela seguinte expressão:

$$I_{min} = \frac{hc}{\lambda_{bomb}\sigma_{abs}(\lambda_{bomb})\tau_{exp}} \left\{ 1 + \exp\left(\frac{E_{zl} - hc\lambda^{-1}}{kT}\right) \right\}^{-1}. \quad (4.5.5)$$

Este parâmetro também deve possuir o menor valor possível para que garantir um bom desempenho do sistema laser. Combinando as equações 4.5.3, 4.5.4 e 4.5.5 vemos que a intensidade mínima absorvida está relacionada com a intensidade de saturação da forma

$$I_{min} = \beta_{min}I_{sat}. \quad (4.5.6)$$

O produto da seção de choque de emissão pelo tempo de vida radiativo, $\sigma_{emi} \times \tau_{exp}$, pode ser utilizado como uma figura de mérito na avaliação do sistema laser. Como a seção de choque de emissão está relacionada à intensidade de radiação extraída e o tempo de vida à quantidade de energia armazenada pelo meio ativo, é interessante que a figura de mérito do laser possua o maior valor possível a fim de se obter um alto ganho.

O cálculo dos parâmetros para a matriz PZABP dopada com o íon Yb^{3+} foram realizados considerando-se o comprimento de onda do laser de bombeio $\lambda_{bomb} = 975\text{nm}$ e o comprimento de onda de emissão laser $\lambda_{emi} = 1001\text{nm}$. Os valores de σ_{abs} e σ_{emi} nos comprimentos de onda λ_{bomb} e λ_{emi} foram extraídos dos espectros das seções de choque de absorção e emissão, respectivamente, e encontram-se nas tabelas 4.7 e 4.8.

Tabela 4.7 – Seções de choque de absorção e emissão das amostras PZABP + xYb.

| Amostra | $\sigma_{abs}(1001\text{nm})\text{m}^2$ | $\sigma_{abs}(975\text{nm})\text{m}^2$ | $\sigma_{emi}(1001\text{nm})\text{m}^2$ |
|--------------|---|--|---|
| PZABP + 1Yb | $7,77 \times 10^{-26}$ | $1,17 \times 10^{-24}$ | $4,43 \times 10^{-25}$ |
| PZABP + 2Yb | $9,43 \times 10^{-26}$ | $1,23 \times 10^{-24}$ | $5,08 \times 10^{-25}$ |
| PZABP + 3Yb | $9,85 \times 10^{-26}$ | $1,33 \times 10^{-24}$ | $5,21 \times 10^{-25}$ |
| PZABP + 4Yb | $9,76 \times 10^{-26}$ | $1,30 \times 10^{-24}$ | $5,17 \times 10^{-25}$ |
| PZABP + 5Yb | $11,2 \times 10^{-26}$ | $1,47 \times 10^{-24}$ | $5,93 \times 10^{-25}$ |
| PZABP + 6Yb | $9,96 \times 10^{-26}$ | $1,32 \times 10^{-24}$ | $5,39 \times 10^{-25}$ |
| PZABP + 7Yb | $9,88 \times 10^{-26}$ | $1,30 \times 10^{-24}$ | $5,33 \times 10^{-25}$ |
| PZABP + 8Yb | $9,99 \times 10^{-26}$ | $1,34 \times 10^{-24}$ | $5,39 \times 10^{-25}$ |
| PZABP + 9Yb | $9,98 \times 10^{-26}$ | $1,37 \times 10^{-24}$ | $5,49 \times 10^{-25}$ |
| PZABP + 10Yb | $9,92 \times 10^{-26}$ | $1,34 \times 10^{-24}$ | $5,41 \times 10^{-25}$ |

Tabela 4.8 – Seções de choque de absorção e emissão das amostras PZABP + 1ZnTe + xYb.

| Amostra | $\sigma_{abs}(1001\text{nm})\text{m}^2$ | $\sigma_{abs}(975\text{nm})\text{m}^2$ | $\sigma_{emi}(1001\text{nm})\text{m}^2$ |
|---------------------|---|--|---|
| PZABP + 1ZnTe + 1Yb | $0,90 \times 10^{-25}$ | $1,33 \times 10^{-24}$ | $2,32 \times 10^{-25}$ |
| PZABP + 1ZnTe + 2Yb | $1,02 \times 10^{-25}$ | $1,38 \times 10^{-24}$ | $3,25 \times 10^{-25}$ |
| PZABP + 1ZnTe + 3Yb | $1,02 \times 10^{-25}$ | $1,32 \times 10^{-24}$ | $3,70 \times 10^{-25}$ |
| PZABP + 1ZnTe + 4Yb | $1,03 \times 10^{-25}$ | $1,35 \times 10^{-24}$ | $4,27 \times 10^{-25}$ |
| PZABP + 1ZnTe + 5Yb | $1,05 \times 10^{-25}$ | $1,35 \times 10^{-24}$ | $4,33 \times 10^{-25}$ |

Os parâmetros de emissão laser encontrados para os conjuntos de amostras PZABP + xYb e PZABP + 1ZnTe + xYb estão listados nas tabelas 4.9 e 4.10.

Tabela 4.9 – Parâmetros de emissão laser das amostras PZABP + xYb.

| Amostra | $\beta_{min}(1001nm)$ | $I_{sat}kW/cm^2$ | $I_{min}kW/cm^2$ | $\sigma_{emi} \times \tau_{exp} (\times 10^{-20}cm^2ms)$ |
|--------------|-----------------------|------------------|------------------|--|
| PZABP + 1Yb | 0,149 | 16,13 | 2,40 | 0,48 |
| PZABP + 2Yb | 0,157 | 16,93 | 2,65 | 0,50 |
| PZABP + 3Yb | 0,159 | 20,51 | 3,26 | 0,39 |
| PZABP + 4Yb | 0,159 | 23,02 | 3,65 | 0,35 |
| PZABP + 5Yb | 0,159 | 25,01 | 3,97 | 0,33 |
| PZABP + 6Yb | 0,156 | 29,96 | 4,67 | 0,28 |
| PZABP + 7Yb | 0,156 | 28,20 | 4,41 | 0,30 |
| PZABP + 8Yb | 0,156 | 35,73 | 5,59 | 0,23 |
| PZABP + 9Yb | 0,154 | 36,61 | 5,64 | 0,22 |
| PZABP + 10Yb | 0,155 | 35,77 | 5,54 | 0,23 |

Tabela 4.10 – Parâmetros de emissão laser das amostras PZABP + 1ZnTe + xYb.

| Amostra | $\beta_{min}(1001nm)$ | $I_{sat}kW/cm^2$ | $I_{min}kW/cm^2$ | $\sigma_{emi} \times \tau_{exp} (\times 10^{-20}cm^2ms)$ |
|---------------------|-----------------------|------------------|------------------|--|
| PZABP + 1ZnTe + 1Yb | 0,279 | 14,19 | 3,95 | 0,25 |
| PZABP + 1ZnTe + 2Yb | 0,238 | 16,12 | 3,83 | 0,30 |
| PZABP + 1ZnTe + 3Yb | 0,215 | 19,20 | 4,13 | 0,30 |
| PZABP + 1ZnTe + 4Yb | 0,194 | 21,18 | 4,11 | 0,30 |
| PZABP + 1ZnTe + 5Yb | 0,195 | 24,67 | 4,82 | 0,27 |

Para o conjunto PZABP + xYb, a fração mínima de íons de Yb^{3+} que deve ser excitada para compensar as perdas por reabsorção, β_{min} , manteve-se aproximadamente constante com o aumento da concentração de Yb^{3+} , apresentando valores entre 1,5 e 1,6. Entretanto, a intensidade de saturação, I_{sat} , e a intensidade mínima absorvida, I_{min} , aumentam gradativamente em função da concentração de Yb^{3+} . Isto ocorre porque, mesmo com β_{min} permanecendo constante, o acréscimo na concentração implica em um maior do número de íons emissores que devem ser excitados, o que conseqüentemente amplia a demanda de energia do laser de bombeio e causa uma maior absorção de radiação pelo meio ativo. Conforme era esperado, verificamos que a figura de mérito, $\sigma_{emi} \times \tau_{exp}$, que está relacionada com a eficiência do sistema, decresce com o aumento na concentração de Yb^{3+} . As figuras 4.26 e 4.27 mostram que a distância in-ter-iônica se reduz com o acréscimo de íons, o que intensifica os processos de transferência de energia não-radiativa entre os íons e diminui a eficiência e a figura de mérito do sistema.

A introdução dos nanocristais de ZnTe produziram algumas alterações nos parâmetros laser da matriz PZABP dopada com íons de Yb^{3+} . Como pode ser observado, o parâmetro β_{min}

decrece em função da concentração de Yb^{3+} , apresentando uma variação de 0,279 a 0,195. A intensidade de saturação, I_{sat} , aumenta com o acréscimo da concentração de íons porém os valores apresentados pelas amostras $\text{PZABP} + 1\text{ZnTe} + x\text{Yb}$ são ligeiramente menores do que os das amostras $\text{PZABP} + x\text{Yb}$. Os nanocristais de ZnTe absorvem parte da energia da radiação incidente, que seria dissipada, e transferem aos íons de Yb^{3+} . Por isso, a intensidade de saturação do laser de bombeio requerida para excitar a fração mínima de íons de Yb^{3+} é menor para as amostras co-dopadas com nanocristais de ZnTe . Porém, a intensidade mínima absorvida pelo meio ativo, I_{min} , é maior para o conjunto $\text{PZABP} + 1\text{ZnTe} + x\text{Yb}$ devido à absorção dos nanocristais, como pode ser confirmado comparando-se as tabelas 4.9 e 4.10. O parâmetro I_{min} também decrece com o aumento da concentração de Yb^{3+} , apresentando valores entre 3,95 kW/cm^2 e 4,82 kW/cm^2 . A figura de mérito, $\sigma_{emi} \times \tau_{exp}$, do conjunto $\text{PZABP} + 1\text{ZnTe} + x\text{Yb}$ permaneceu praticamente constante apresentando valores em torno de 0,3. Contudo, em relação ao conjunto $\text{PZABP} + x\text{Yb}$, seu valor foi significativamente reduzido. Este fato pode ter ocorrido em razão de a alta dispersão do tamanho dos nanocristais de ZnTe produzirem uma ampla banda de emissão, o que reduz σ_{emi} uma vez que este é inversamente proporcional a $\int I(\lambda) d\lambda$ como mostra a equação 4.5.2.

A tabela 4.11 mostra os parâmetros de emissão laser do íon Yb^{3+} inserido em outras matrizes vítreas. Os parâmetros obtidos para ambos os conjuntos $\text{PZABP} + x\text{Yb}$ e $\text{PZABP} + 1\text{ZnTe} + x\text{Yb}$ estão comparáveis aos valores encontrados na literatura. Os parâmetros β_{min} , I_{sat} e I_{min} da amostra $\text{PZABP} + 1\text{Yb}$ estão bem próximos ao do vidro fosfato PKSAYb10 que contém a mesma quantidade de dopante. Comparando com as outras matrizes da tabela 4.11, vemos que estes parâmetros da matriz PZABP apresentam valores menores do que as demais matrizes, visto que a amostra PKMAYb60 é dopada com 6% de Yb^{3+} .

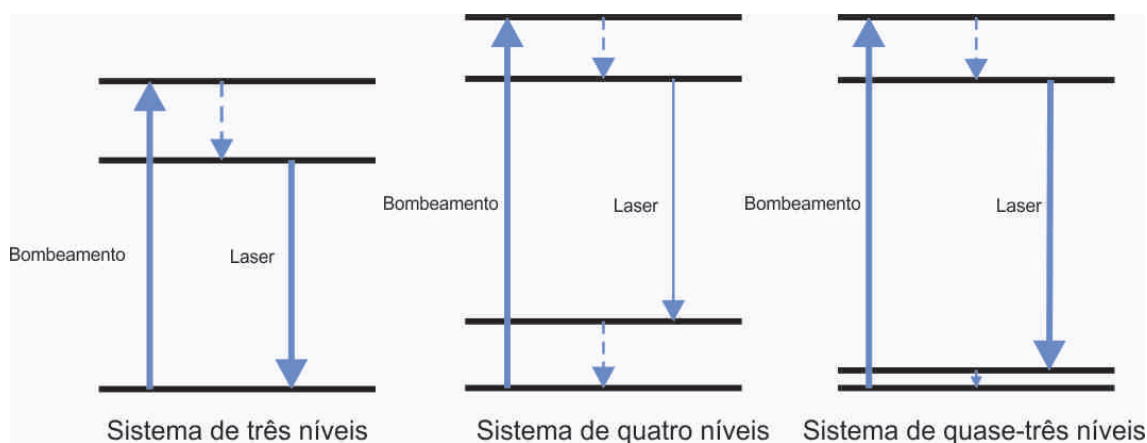
A presença dos nanocristais de ZnTe causa um aumento nos parâmetros β_{min} e I_{min} da matriz PZABP mas mesmo assim esses valores continuam comparáveis aos encontrados na literatura. As figuras de mérito dos conjuntos $\text{PZABP} + x\text{Yb}$ e $\text{PZABP} + 1\text{ZnTe} + x\text{Yb}$ foram relativamente baixas comparadas à maioria dos materiais da tabela 4.11, sendo o maior valor igual a 0,50 apresentado pela amostra $\text{PZABP} + 2\text{Yb}$. Entretanto, os valores de $\sigma_{emi} \times \tau_{exp}$ encontrados para ambos os conjuntos ainda podem ser considerados razoáveis levando-se em conta que a alta dopagem de Yb^{3+} e a co-dopagem com nanocristais é uma condição necessária para aplicações em lasers de alta potência. Posto isto, concluímos que as amostras $\text{PZABP} + x\text{Yb}$ e $\text{PZABP} + 1\text{ZnTe} + x\text{Yb}$ apresentaram parâmetros de emissão laser relativamente bons, que as apontam como materiais promissores para aplicações em fotônica de alta potência e dispositivos lasers.

Tabela 4.11 – Parâmetros de emissão laser do íon Yb^{3+} em outros sistemas vítreos.

| Amostra | $\beta_{min}(1001nm)$ | $I_{sat}kW/cm^2$ | $I_{min}kW/cm^2$ | $\sigma_{emi} \times \tau_{exp} (\times 10^{-20} cm^2 ms)$ |
|----------|-----------------------|------------------|------------------|--|
| PN-20 | 0,058 | 8,89 | 0,51 | 1,48 |
| 30PT1Yb | - | - | 1,79 | 2,14 |
| 30PT3Yb | - | - | 2,14 | 1,78 |
| BSBMYb1 | 0,210 | 17,30 | 3,70 | 0,92 |
| PKSAYb05 | 0,171 | 11,73 | 2,00 | 2,34 |
| PKSAYb10 | 0,157 | 16,40 | 2,58 | 1,83 |
| PKMAYb05 | 0,785 | 13,50 | 10,60 | 0,23 |
| PKMAYb60 | 0,775 | 60,00 | 46,50 | 0,08 |

4.5.1 Sistema de Níveis de Energia dos Lasers de Yb^{3+}

A amplificação óptica da radiação no interior da cavidade ressonante laser decorre do processo de emissão estimulada em que a radiação de bombeio induz uma transição eletrônica um estado de maior para outro de menor energia. A figura 4.33 esquematiza as transições entre os níveis de energia de diversos sistemas laser.

**Figura 4.33** – Diagrama de níveis de energia de diversos sistemas laser.

No sistema laser de três níveis, a radiação de bombeio eleva o íon a um estado excitado e este decai para um estado de menor energia por meio de uma transição multifônons. Posteriormente, o íon retorna diretamente ao seu estado fundamental emitindo um fóton no comprimento de onda de emissão laser. Nesse sistema, ocorre um efeito indesejado de reabsorção no comprimento de onda de emissão. Dessa forma, para ocorrer a ação laser exige-se uma alta potência de bombeamento para que mais da metade dos íons emissores sejam elevados ao nível superior de energia para emissão.

No sistema laser de quatro níveis, o elétron é elevado a um nível superior de energia pela radiação de bombeio e decai rapidamente para o nível de maior energia da emissão laser via processos multifônons, similarmente ao sistema laser de três níveis. A diferença entre eles é que no sistema de quatro níveis, a transição eletrônica que dá origem a emissão laser termina em um nível de menor energia porém bem acima do nível fundamental. Então, novamente o elétron decai deste nível ao fundamental por emissão de fônons. Esta disposição dos níveis de energia evita com que ocorra reabsorção no meio ativo no comprimento de onda de emissão laser, o que, conseqüentemente, aumenta a eficiência do sistema e nos permite bombeá-lo com menor potência.

Existe ainda uma configuração intermediária, denominada de sistema laser de quase-três níveis, na qual a transição laser termina em um nível de menor energia que está ligeiramente acima do nível fundamental. Nesse caso, ainda pode existir alguma população neste nível mais baixo em equilíbrio térmico na temperatura de operação do laser. Conseqüentemente, poderá ocorrer perdas por reabsorção no comprimento de onda de emissão laser. Portanto, para haver ganho no meio ativo e emissão laser, a intensidade da radiação de bombeio deverá ser alta. Um aspecto importante do sistemas laser de quase-três níveis é a disposição dos níveis de energia, pois o comprimento de onda de emissão depende basicamente de um balanço entre a emissão e a reabsorção. Dessa forma, as perdas no ressonador pode produzir uma linha de emissão mais larga do que outros sistemas de níveis de energia.

Geralmente, os lasers que utilizam o íon de Yb^{3+} como emissor operam como um sistema de quase-três níveis. A transição eletrônica ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$ apresenta uma larga banda de emissão, centrada em 975 nm e 1001 nm, devido aos efeitos de desdobramento dos níveis ${}^2F_{5/2}$ e ${}^2F_{7/2}$. Isto permite o bombeamento desse sistema, normalmente feito por um laser de diodo, em 975 nm para que este decaia não-radiativamente ao nível de maior energia da emissão laser e, posteriormente, ocorra a transição eletrônica para um nível próximo ao fundamental, com a emissão de um fóton com comprimento de onda igual a 1001 nm. A figura ilustra 4.34 o diagrama de energia de quase-três níveis que seria possível para uma aplicação com as amostras $\text{PZABP} + x\text{Yb}$.

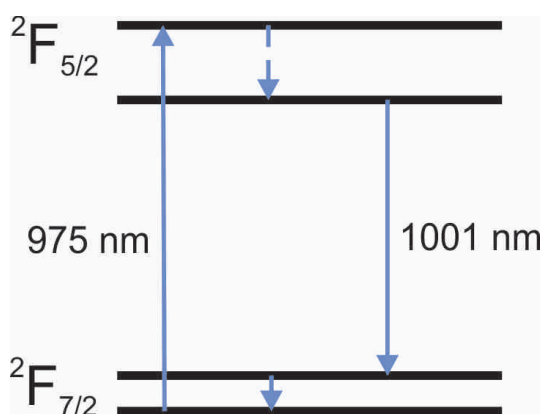


Figura 4.34 – Diagrama de níveis de energia de para um possível laser de Yb^{3+} produzido com as amostras $\text{PZABP} + x\text{Yb}$.

Embora a estrutura de níveis de energia do íon Yb^{3+} seja relativamente simples e, em consequência, esses sistemas apresentem poucos defeitos quânticos, a degenerescência dos níveis ${}^2F_{7/2}$ e ${}^2F_{5/2}$ requer que o laser opere com uma alta intensidade de bombeamento para que haja um balanço positivo entre as perdas e o ganho no meio ativo. Outro inconveniente, é a proximidade entre os picos em 975 nm e 1001 nm. Os espelhos utilizados em uma cavidade ressonante devem ser, preferencialmente, altamente transparentes no comprimento de onda de bombeio e possuírem uma alta refletividade no comprimento de onda de emissão. Portanto, a grande proximidade entre esses picos representam uma limitação tecnológica uma vez que é difícil de se produzir espelhos com essas características para comprimentos de onda tão próximos.

Mesmo alterando alguns parâmetros de emissão laser, a inserção dos nanocristais de ZnTe pode ser benéfica para um sistema de alta potência, pois pode haver uma compensação favorável entre o aumento da emissão e a redução da eficiência laser. Além disso, a limitação gerada pela proximidade dos comprimentos de onda de absorção e emissão do íon de Yb^{3+} pode ser contornada, pois como os nanocristais de ZnTe podem ser excitados em 532 nm, o espelho do ressonador deverá ser transparente em 532 nm e ter alta refletividade em 1001 nm, podendo ser mais facilmente produzido. A presença dos nanocristais de ZnTe nas amostras intensificam a emissão do Yb^{3+} basicamente porque eles possuem maior seção de choque de absorção, armazenando uma maior quantidade de energia, e a transferem de forma radioativa aos íons. O diagrama de níveis de energia para uma possível aplicação em laser das amostras $\text{PZABP} + 1\text{ZnTe} + x\text{Yb}$ está esquematizado na figura 4.35. Os íons de Yb^{3+} são excitados pela emissão dos nanocristais de ZnTe, que é ressonante com sua absorção, comportando-se com um sistema de quase-três níveis.

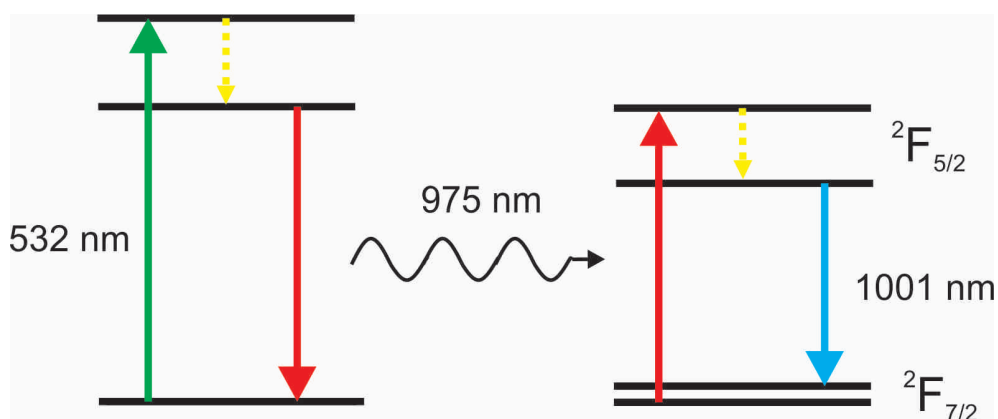


Figura 4.35 – Diagrama de níveis de energia de para um possível laser produzido com as amostras PZABP + 1 ZnTe + xYb.

4.6 Lente Térmica e Capacidade Térmica Volumétrica

Conforme vimos na seção 4.1 a matriz PZABP e as amostras PZABP + xYb não absorvem radiação na região do visível, não sendo possível aplicar a técnica de Lente Térmica na determinação de suas propriedades térmicas, pois o laser de excitação disponível emite apenas nessa região do espectro. Entretanto, o conjunto de amostras PZABP + 1ZnTe + xYb absorve radiação no comprimento de onda do laser de excitação, 514,5 nm, e todas apresentam sinais de lente térmica convergente, como mostrado na figura 4.36.

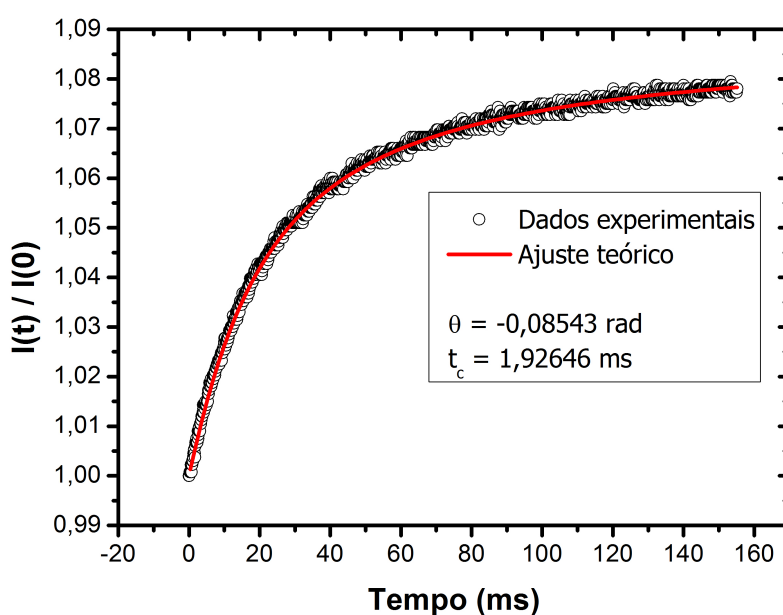


Figura 4.36 – Sinal de lente térmica do conjunto de amostras PZABP + [1ZnTe + xYb].

Fazendo o ajuste teórico dos sinais utilizando a equação 2.3.1, obtemos os parâmetros θ

e t_c , e a partir deles podemos determinar as propriedades térmicas das amostras. A difusividade térmica (D) é diretamente obtida da equação 2.3.5, logo

$$D = \frac{\omega_e^2}{4t_c}.$$

A expressão 2.3.6 prevê uma relação linear entre a diferença de fase do laser de prova, θ , e a potência do laser de excitação, P_e . Foi verificado que para todas as amostras essa linearidade se manteve, como ilustra a figura 4.37.

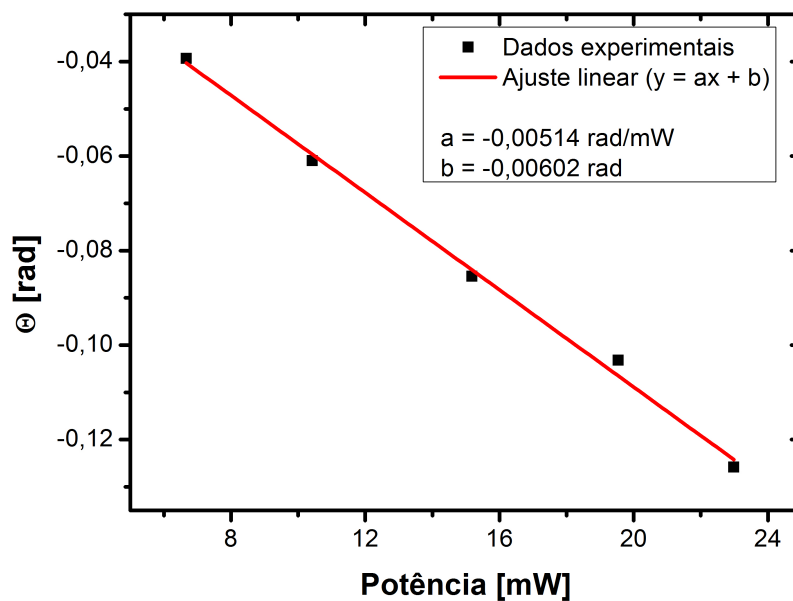


Figura 4.37 – Diferença de fase (θ) em função da potência do laser de excitação (P_e) para o conjunto de amostras PZABP + [1Te + xYb].

A observação dessa relação linear é importante porque ela nos assegura que os resultados obtidos estão dentro dos limites de validade do modelo teórico. Além disso, a variação do caminho óptico com a temperatura (ds/dT) pode ser obtido com o ajuste linear do gráfico 4.37, igualando-se o coeficiente angular da reta (a) com o termo, $-\frac{A_{ef}}{K\lambda_p}\varphi\frac{ds}{dT}$ que multiplica P_e na equação 2.3.6

$$\theta = -P_e \frac{A_{ef}}{K\lambda_p} \varphi \frac{ds}{dT}.$$

A fração da energia convertida em calor foi calculada segundo a relação

$$\varphi = 1 - \eta \frac{\lambda_e}{\langle \lambda_{em} \rangle},$$

em que adotamos o comprimento de onda médio de emissão $\lambda_{em} = 1001nm$.

Para determinar o valor final da difusividade térmica, realizamos uma varredura nas amostras tomando pontos em diferentes regiões, e calculamos a média aritmética dos valores obtidos. Os resultados encontrados estão listados na tabela 4.12.

A figura 4.38 representa a curva da variação de temperatura em função do tempo, durante o aquecimento, obtida com a técnica da Capacidade Térmica Volumétrica. Todas as amostras do conjunto PZABP + 1ZnTe + xYb apresentaram curvas semelhantes.

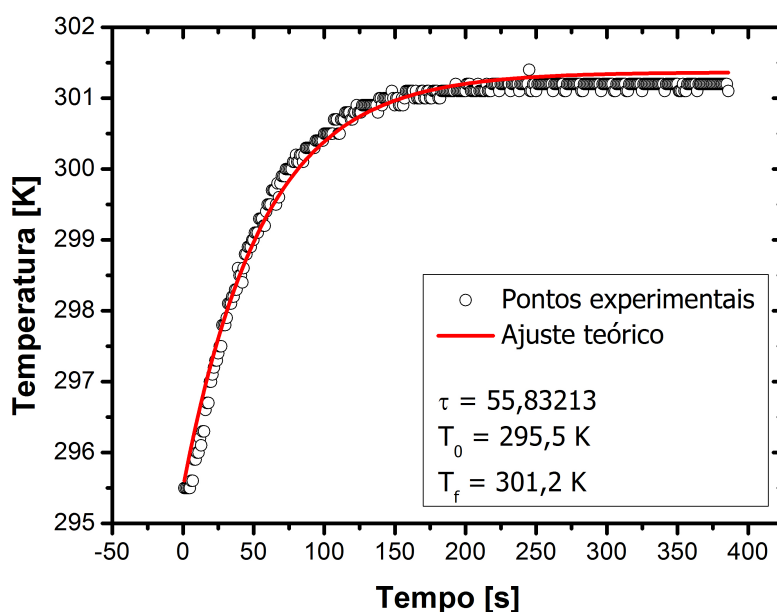


Figura 4.38 – Variação da temperatura em função do tempo das amostras PZABP + 1ZnTe + xYb (Curva de aquecimento).

O parâmetro τ é obtido com o ajuste teórico feito pela equação 2.4.2 e a partir da relação 2.4.3

$$\tau = \frac{\rho c l}{8\sigma T_0^3},$$

obtém-se o valor da capacidade térmica volumétrica ρc . A condutividade térmica (K) e a difusividade térmica (D) estão relacionadas por

$$K = \rho c D$$

logo, com os valores de D obtidos com a técnica de Lente Térmica, encontramos a condutividade térmica do material. Os valores de K e ρc das amostras PZABP + 1ZnTe + xYb encontram-se na tabela 4.12 e o gráfico 4.39 mostra suas variações em função da concentração.

Tabela 4.12 – Propriedades térmicas das amostras PZABP + 1ZnTe + xYb, obtidas com as técnicas de Espectroscopia de Lente Térmica e Capacidade Térmica Volumétrica.

| Amostras | $D [10^{-3} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}]$ | $\rho c [J \text{cm}^{-3} \text{K}^{-1}]$ | $K [10^{-3} \text{Wcm}^{-1} \text{K}^{-1}]$ | ϕ | $ds/dT [10^{-6} \text{K}^{-1}]$ |
|---------------------|---|---|---|--------|---------------------------------|
| PZABP + 1ZnTe + 0Yb | $2,5 \pm 0,2$ | $1,3 \pm 0,2$ | $3,3 \pm 0,4$ | 1 | $1,1 \pm 0,2$ |
| PZABP + 1ZnTe + 1Yb | $2,5 \pm 0,1$ | $1,3 \pm 0,2$ | $3,3 \pm 0,4$ | 0,57 | $1,5 \pm 0,2$ |
| PZABP + 1ZnTe + 2Yb | $2,6 \pm 0,3$ | $1,3 \pm 0,2$ | $3,4 \pm 0,4$ | 0,62 | $2,5 \pm 0,5$ |
| PZABP + 1ZnTe + 3Yb | $2,6 \pm 0,3$ | $1,3 \pm 0,2$ | $3,4 \pm 0,4$ | 0,68 | $2,2 \pm 0,4$ |
| PZABP + 1ZnTe + 4Yb | $2,6 \pm 0,1$ | $1,3 \pm 0,2$ | $3,4 \pm 0,4$ | 0,71 | $3,2 \pm 0,1$ |
| PZABP + 1ZnTe + 5Yb | $2,5 \pm 0,2$ | $1,3 \pm 0,2$ | $3,3 \pm 0,4$ | 0,74 | $1,8 \pm 0,1$ |

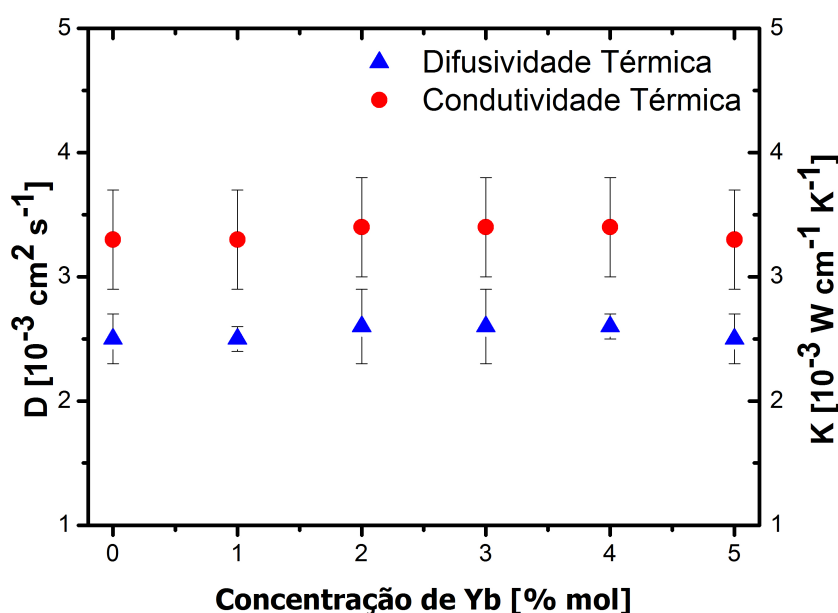


Figura 4.39 – Variação da difusividade e condutividade térmica em função da concentração de Yb^{3+} nas amostras PZABP + 1ZnTe + xYb.

Os resultados encontrados (tabela 4.12) mostram que o ρc , a difusividade e a condutividade térmica das amostras PZABP + 1ZnTe + xYb não se alteram significativamente com o aumento na concentração de Yb^{3+} . O fato de D e K não diminuírem com o aumento da concentração demonstra que a matriz PZABP tem boa aceitação a grande quantidade de dopantes, o que nos permite dopá-las com altas concentrações, melhorando assim suas propriedades ópticas, sem comprometer suas propriedades térmicas. Além disso, elas apresentaram valores relativamente altos de difusividade e condutividade térmica, que são propriedades necessárias à materiais destinados à aplicações em dispositivos fotônicos de alta potência (79). Essas propriedades ainda podem ser otimizadas controlando-se o tamanho, o formato e a concentração dos nanocristais de ZnTe, pois é conhecido na literatura que a presença de nanocristais semicondutores podem introduzir mecanismos adicionais de transporte de calor (80).

Isto ocorre porque a condutividade térmica do material está relacionada à propagação de calor, principalmente, devido às vibrações quantizadas da rede, sendo escrita como (81)

$$K = \frac{1}{3} c v_s l \quad (4.6.1)$$

onde c é o calor específico, v_s é a velocidade média dos fônons e l é o livre caminho médio dos fônons. Da equação 2.4.1, podemos escrever a difusividade térmica como (81)

$$D = \frac{v_s l}{3\rho} \quad (4.6.2)$$

em que ρ é a densidade volumétrica.

O livre caminho médio dos fônons é delimitado por eventos como interações anarmônicas com outros fônons e efeitos de espalhamento com elétrons, imperfeições ou impurezas da rede. Portanto, a inserção de nanocristais semicondutores, como o ZnTe, pode produzir novos mecanismos de espalhamento de fônons, alterando as propriedades térmicas da matriz vítrea.

Estes mecanismos de espalhamento ainda estão sendo estudados, mas existem alguns modelos na literatura que consideram que a condutividade e a difusividade térmica dependem basicamente do tamanho das nanoestruturas, do parâmetro de espalhamento especular (p) e de sua dimensionalidade (d) (80). Isto porque o efeito de espalhamento devido a uma nanopartícula depende da razão superfície (interface) / volume, e esses fatores afetam fortemente essa razão.

Observa-se experimentalmente que com a diminuição do tamanho da nanopartícula, geralmente, ocorre uma redução da difusividade e da condutividade. Contudo, existe um limiar do valor do diâmetro da nanopartícula (x), abaixo do qual observa-se uma forte influência do tamanho dos pontos quânticos no aumento da condutividade e da difusividade térmica. Para nanofios de Si e SiGe, este efeito foi observado para $x < 20nm$ (80). Apesar dessa dependência ainda não ser completamente compreendida acredita-se que um de seus aspectos fundamentais é o aumento da razão superfície (interface) / volume. Desse modo, a redução do tamanho da nanopartícula implicaria em um aumento dos processos de espalhamento.

O espalhamento de fônons que ocorre na superfície das nanopartículas pode ser parcialmente especular ou parcialmente difuso, com probabilidades de ocorrência iguais a p ou $1 - p$, respectivamente, onde p é definido como parâmetro de espalhamento especular e varia de 0 a 1. Quando $p = 0$, dizemos que o espalhamento é totalmente difuso, e quando $p = 1$, totalmente especular. Dessa forma, percebe-se que a difusividade e a condutividade decrescem com a diminuição de p , pois baixos valores desse parâmetro correspondem a uma superfície rugosa, o que implica em um aumento do espalhamento difuso.

Tratando-se, de maneira geral, de nanoestruturas, verifica-se também que sua dimensionalidade (d , $d=0$ nanopartículas, $d = 1$ nanofios e $d = 2$ filmes finos) é um fator considerável na determinação de suas propriedades térmicas. Nanoestruturas de mesmo tamanho e mesmo parâmetro de espalhamento especular podem apresentar condutividade e difusividade térmica

distintas, uma vez que para diferentes dimensionalidades existem diferentes razões superfície (interface) / volume.

Portanto, controlando esses fatores durante o processo de crescimento dos nanocristais podemos melhorar as propriedades térmicas de nossas amostras tornando-as mais eficientes.

Outro resultado interessante foi o baixo valor encontrado para a variação do caminho óptico com a temperatura (ds/dT), sendo o menor valor obtido de $(1,1 \pm 0,2) 10^{-6} K^{-1}$ para a amostra PZABP + 1ZnTe + 0Yb, e o maior de $(2,5 \pm 0,4) 10^{-6} K^{-1}$ para a amostra PZABP + 1ZnTe + 2Yb. Essa propriedade é de grande importância para materiais destinados à aplicações em lasers pois ela está relacionada a qualidade óptica do material, visto que ela mensura o desvio sofrido pelo feixe no interior da cavidade laser. Por isso, baixos valores de ds/dT são características desejáveis para diversos dispositivos ópticos.

A amostra PZABP + 1ZnTe + 4Yb apresentou o valor de $(3,2 \pm 0,1) 10^{-6} K^{-1}$ que é bem superior aos demais valores obtidos, porém esse valor pode ser considerado extrapolado levando-se em conta que as medidas de ds/dT demandam muito tempo e por isso são mais sujeitas à variações causadas pela estabilidade da rede elétrica e do laser. Além disso, a inhomogeneidade da distribuição dos dopantes e pequenos defeitos de fabricação, muito comuns na produção de materiais vítreos, são fatores que elevam a incerteza das medidas e as vezes conduzem a um resultado incoerente.

Observando a tabela 4.12 vemos que a concentração de Yb^{3+} influencia na variação do caminho óptico com a temperatura, visto que o menor valor de ds/dT é da amostra com 0% de Yb^{3+} . Entretanto, esse aumento não é necessariamente linear porque o ds/dT depende de um conjunto de fatores como a espessura da amostra, o coeficiente de absorção e a fração da energia convertida em calor. A presença dos nanocristais de ZnTe também podem alterar o valor do ds/dT . Apesar de inicialmente a dopagem ser a mesma, a maior concentração de Yb^{3+} nas amostras PZABP + 1ZnTe + 4Yb e PZABP + 1ZnTe + 5Yb pode ter dificultado a formação desses nanocristais, fazendo com que o ds/dT da amostra PZABP + 1ZnTe + 5Yb ficasse abaixo do valor médio de outras amostras com menores concentrações de Yb^{3+} . A inibição da formação das nanopartículas de ZnTe pode ser vista no espectro de absorção 4.7 e na própria coloração das amostras apresentadas na figura 3.1, onde nota-se que as amostras PZABP + 1ZnTe + 4Yb e PZABP + 1ZnTe + 5Yb são mais claras do que as outras.

A tabela 4.13 lista as propriedades térmicas de alguns sistemas vítreos já estudados e da matriz PZABP.

Tabela 4.13 – Propriedades térmicas de matrizes vítreas conhecidas.

| Matrizes vítreas | $K [10^{-3} W cm^{-1} K^{-1}]$ | $D [10^{-3} cm^2 s^{-1}]$ | $ds/dT [10^{-6} K^{-6}]$ | Referências |
|---|--------------------------------|---------------------------|--------------------------|---------------|
| Aluminossilicatos (Soda-lime) | 10 | 4,6 | 2,1 | (82, 83, 84) |
| Ga:La:S | 4,3 | 2,7 | 2,6 | (85) |
| ZBLAN | 7,7 | 2,5 | -2 a -6 | (86) |
| LG750 | 6,0 | 2,9 | 0,8 | (87) |
| $PbO \cdot Bi_2O_3 \cdot Ga_2O_3 \cdot BaO$ | 4,47 | 2,0 | 1,4 | (88) |
| PZABP | $(3,4 \pm 0,4)$ | $2,5 \pm 0,2$ | $1,1 \pm 0,2$ | Este trabalho |

O valor da difusividade térmica encontrado para a matriz PZABP foi comparável ao das outras matrizes e abaixo apenas dos aluminossilicatos, que possui o maior valor de D entre todos. O ds/dT obtido ficou abaixo da maioria das amostras, com seu valor comparável a matriz LG750, que é um vidro fosfato comercialmente utilizado para aplicações fotônicas (87). A condutividade térmica da matriz PZABP apresentou um valor razoavelmente bom mas não tanto quanto aos outros sistemas vítreos. Entretanto, vale ressaltar que, não só a condutividade térmica mas todas suas propriedades, podem ser aprimoradas controlando-se o processo de crescimento dos nanocristais de ZnTe.

Muitas vezes, lasers de alta potência operam com um sistema de refrigeração para controlar a temperatura em sua cavidade ressonante, sendo muito importante conhecermos as propriedades termo-ópticas desses materiais em baixas e altas temperaturas. O comportamento da difusividade térmica das amostras PZABP + 1ZnTe + 0Yb e PZABP + 1ZnTe + 5Yb foi analisado em um intervalo de temperatura de 13 K a 290 K. Foram selecionados pontos em diferentes regiões da amostra, sendo que cada ponto foi submetido a essa variação de temperatura, para evitar-se que a inomogeneidade do vidro induza a erros de interpretação do comportamento da difusividade térmica em função da temperatura. Ambas amostras apresentaram sinal de lente térmica convergente, como mostra a figura 4.40.

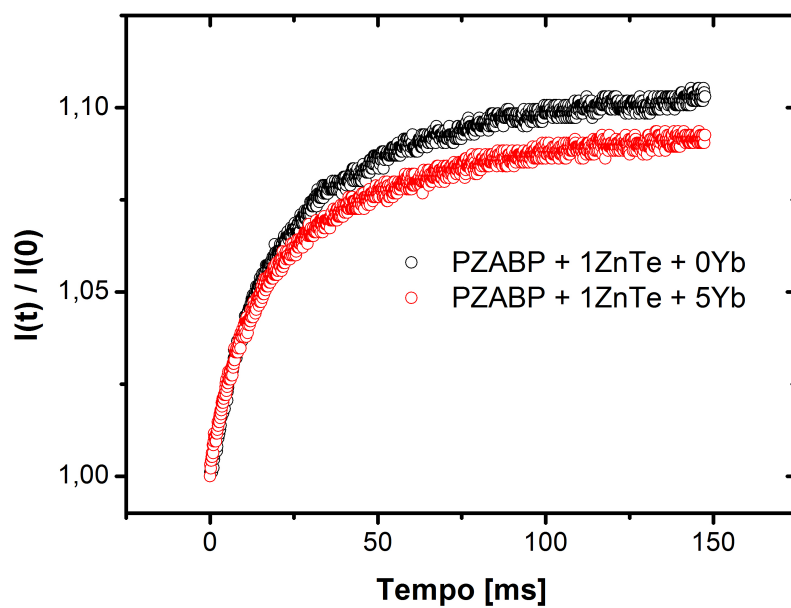


Figura 4.40 – Sinal de lente térmica das amostras PZABP + 1ZnTe + 0Yb e PZABP + 1ZnTe + 5Yb, a temperatura de 55 K.

O gráfico 4.41 mostra a dependência da difusividade térmica das amostras com a temperatura .

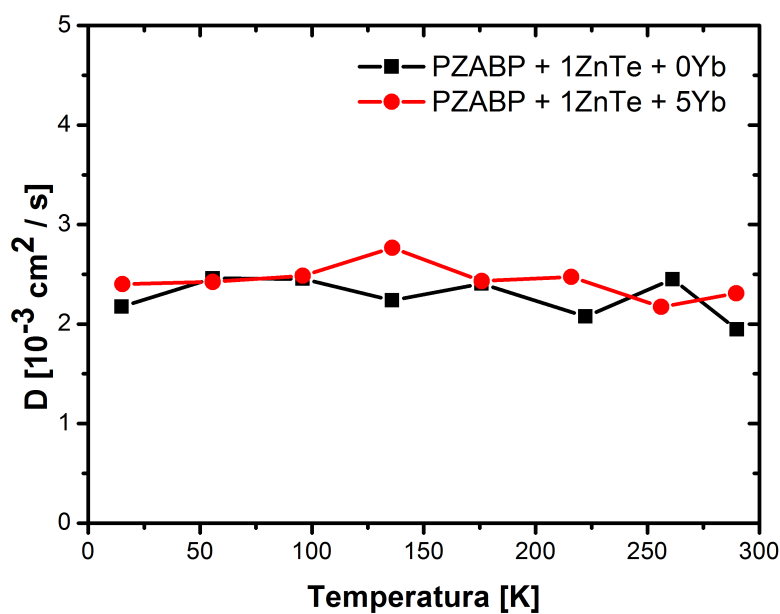


Figura 4.41 – Comportamento da difusividade térmica das amostras PZABP + 1ZnTe + 0Yb e PZABP + 1ZnTe + 5Yb em função da temperatura.

Podemos notar que a difusividade térmica das amostras se manteve aproximadamente constante com a variação da temperatura, oscilando em torno de um valor médio de $D = (2,3 \pm 0,2) \times 10^{-3} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ para a amostra PZABP + 1ZnTe + 0Yb e $D = (2,4 \pm 0,2) \times 10^{-3} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ para a amostra PZABP + 1ZnTe + 5Yb. Esses valores estão muito próximos aos encontrados em temperatura ambiente.

Como os processos de transporte de calor em sistemas dopados com nanoestruturas depende basicamente do livre caminho médio e da velocidade média dos fônons, de acordo com as equações 4.6.1 e 4.6.2, esperava-se que a difusividade e a condutividade térmica do material aumentasse com a redução da temperatura. Sendo o número de fônons produzidos, em uma temperatura moderada, proporcional a T, com o decréscimo da temperatura o número de fônons seria menor, diminuindo as interações anarmônicas entre eles e, conseqüentemente, aumentando seu livre caminho médio (89). Com isto, deveríamos observar um aumento da difusividade térmica com a redução da temperatura.

Entretanto, levando-se em consideração a estrutura atômica aforma dos vidros e a alta concentração de dopantes na matriz que aumenta o grau de desordem na rede, é possível que a baixa temperatura não tenha sido suficiente para causar uma redução significativa dos modos de vibração da rede. Dessa forma, o número de interações anarmônicas não se reduziria, não causando alterações no livre caminho médio e na velocidade média dos fônons. Como consequência, a condutividade e a difusividade térmica em baixa temperatura das amostras teriam valores aproximadamente iguais aos encontrados em temperatura ambiente. Portanto, é possível que a principal contribuição para o transporte de calor na matriz PZABP seja devida aos fônons de baixa frequência (90). Assim, para reduzirmos o número de fônons de baixa frequência e observar uma variação na condutividade térmica do material teríamos que levá-lo à temperaturas extremamente baixas, fora dos limites de nosso equipamento.

A relação entre a diferença de fase θ e a potência do laser de excitação P_e também foi investigada. Verificou-se que essa relação manteve-se linear, como mostra a figura 4.42, o que demonstra que as medidas realizadas estão dentro dos limites de validade do modelo.

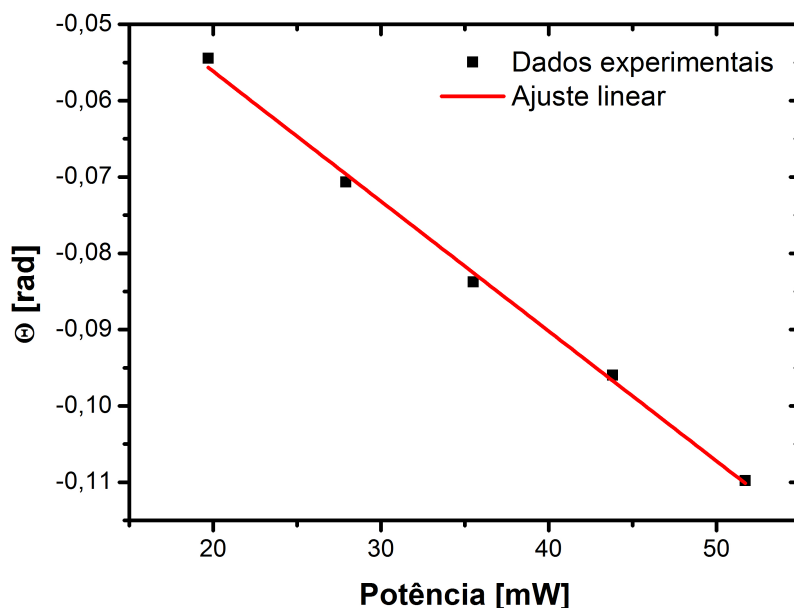


Figura 4.42 – Diferença de fase (θ) em função da potência do laser de excitação (P_e) da amostra PZABP + 1ZnTe + 0Yb a temperatura de 15 K.

De forma geral, as amostras PZABP + 1ZnTe + xYb apresentaram propriedades térmicas interessantes para aplicações em lasers de alta potência. Os valores encontrados para a difusividade e condutividade térmica foram altos, mesmo para as medidas realizadas em baixa temperatura, e isso é um resultado importante para essas aplicações pois altos valores de D e K permitem ao material dissipar rapidamente o calor produzido no interior do meio ativo do laser. Assim como suas propriedades ópticas, a matriz PZABP permite altas concentrações de Yb^{3+} sem prejuízo de suas propriedades térmicas, visto que os valores de D , K e ds/dT não diminuíram com o aumento da concentração. Outro resultado notável que obtivemos foram os baixos valores de ds/dT , que indicam que o feixe laser ao se propagar por esse material não sofre muitos desvios, permitindo um bom alinhamento do sistema óptico. Além disso, as propriedades térmicas da matriz ainda podem ser otimizadas controlando-se a formação dos nanocristais de ZnTe e a concentração dos dopantes. De acordo com os resultados obtidos e os possíveis aprimoramentos que podem ser feitos, vemos que a matriz PZABP nanoestruturada com nanocristais de ZnTe e dopada com íons de Yb^{3+} apresenta todas as propriedades térmicas necessárias à aplicações em lasers e demais dispositivos fotônicos de alta potência, demonstrando-se como uma opção viável para estes fins.

CAPÍTULO 5

Conclusões e Perspectivas Futuras

Neste trabalho, foi desenvolvido um novo material para aplicações em lasers de alta potência e outros dispositivos fotônicos, no qual utilizou-se um vidro fosfato de composição nominal $60P_2O_5 \cdot 15ZnO \cdot 5Al_2O_3 \cdot 10BaO \cdot 10PbO$, em mol %, como material hospedeiro, o íon Yb^{3+} como emissor e nanocristais de ZnTe como sensibilizadores. As amostras foram produzidas pelo método de fusão-resfriamento, sendo confeccionados dois conjuntos distintos: PZABP + xYb e PZABP + 1ZnTe + xYb. O crescimento dos nanocristais de ZnTe e a incorporação dos íons Yb^{3+} foram monitorados pelas técnicas de Absorção Óptica e Espectroscopia Raman, que comprovaram que os dopantes foram inseridos com sucesso na matriz PZABP. As propriedades térmicas e ópticas dos materiais foram estudadas através de diversas técnicas espectroscópicas, bem como os processos de transferência de energia entre íons Yb^{3+} vizinhos e entre os nanocristais de ZnTe e os íons Yb^{3+} .

A matriz PZABP demonstrou-se um excelente material hospedeiro para os íons de Yb^{3+} , juntamente com os nanocristais de ZnTe. Conforme visto em seus espectros de absorção 4.1 e de transmitância 4.28, a matriz possui uma ampla janela óptica, o que possibilita uma co-dopagem com outros íons que emitem em diversas regiões do espectro. Outra notável característica deste material é a sua alta tolerância à grandes quantidades de dopantes sem prejuízo às suas propriedades termo-ópticas.

Os espectros de absorção mostraram que houve a formação de dois grupos de nanocristais com tamanhos médios diferentes, na forma de pontos quânticos e *bulk*. A banda de absorção do ZnTe no formato de *bulk* é mais ampla e mais intensa do que a banda de absorção do ZnTe na forma de ponto quântico, o que nos leva a crer que grande parte dos nanocristais apresentam-se no formato de *bulk*. Isto, em grande parte, se deve às próprias limitações do processo produtivo de pontos quânticos de semicondutores em materiais vítreos. O tamanho médio dos nanocristais de ZnTe foram estimados pela aproximação de massa efetiva. O valor encontrado foi aproximadamente 2,18 nm, que apresenta boa concordância com o valor de 2,15 nm obtido pela técnica de Microscopia de Força Atômica. Os espectros mostram ainda que os íons Yb^{3+} foram distribuídos com boa homogeneidade, uma vez que o coeficiente de absorção das amostras crescem linearmente com a concentração de Yb^{3+} .

As amostras exibem uma ampla banda de emissão com picos centrados em 975 nm e 1001 nm, devido à transição $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$ característica do íon Yb^{3+} . Foi verificado que a área integrada da emissão aumenta com o acréscimo na concentração de Yb^{3+} , não havendo saturação da luminescência. Como não foi observado efeito de luminescência cooperativa, há indícios de que não ocorreu formação de aglomerados de Yb^{3+} nas amostras, sendo a redução da eficiência do sistema atribuída à transferência de energia entre íons de Yb^{3+} vizinhos e entre íons de Yb^{3+} e radicais OH^- , incorporados durante a produção das amostras.

Verificou-se que inserção dos nanocristais de ZnTe intensificou a luminescência dos íons Yb^{3+} em torno de 40% a 50%, quando excitados com um laser de comprimento de onda de 808 nm. Esse acréscimo na intensidade de emissão foi atribuído, principalmente, aos processos

de transferência de energia radiativa entre os nanocristais de ZnTe e os íons de Yb^{3+} , uma vez que a emissão dos nanocristais é aproximadamente ressonante com a absorção dos íons. Com a excitação em 532 nm, ressonante com a absorção das nanopartículas de ZnTe em 535 nm, a luminescência dos íons Yb^{3+} para o conjunto PZABP + 1ZnTe + xYb foi cerca de 4 a 6,5 vezes maior do que para o conjunto PZABP + xYb. Este resultado demonstra que os nanocristais de ZnTe transferem uma quantidade de energia significativa para os íons de Yb^{3+} podendo ser utilizados como sensibilizadores desses íons para aplicações em lasers de alta potência.

O tempo de vida do estado excitado ${}^2F_{5/2}$ do íon Yb^{3+} e a eficiência quântica do sistema foram medidos e os valores obtidos estão comparáveis aos de outras matrizes vítreas encontrados na literatura. A introdução dos nanocristais de ZnTe não causou a redução do tempo de vida e da eficiência quântica, ao contrário, promoveu uma suave melhora desses parâmetros. Esta característica é importante para o desenvolvimento de um laser de alta potência, uma vez que poderíamos utilizar os nanocristais para intensificar a emissão dos íons sem prejudicar a eficiência quântica do sistema. O único fator que reduziu o tempo de vida e a eficiência quântica foi o aumento na concentração de íons de Yb^{3+} , porque a redução da distância interiônica aumenta a interação e a migração de energia entre íons de Yb^{3+} vizinhos.

A fim de avaliar o desempenho deste novo material como um meio ativo para lasers, foram estimados alguns dos principais parâmetros de emissão laser, como a fração mínima de íons emissores que deve ser excitada (β_{min}), a saturação da intensidade de bombeio (I_{sat}), a intensidade mínima de radiação absorvida pelo meio ativo proveniente do laser de bombeio (I_{min}) e a figura de mérito, dada por $\sigma_{emi} \times \tau_{exp}$. Os resultados encontrados para o conjunto PZABP + xYb foram comparáveis aos de outros sistemas vítreos descritos na literatura. Observou-se que a introdução dos nanocristais de ZnTe aumentou os valores dos parâmetros β_{min} , I_{sat} , I_{min} e causou uma redução na figura de mérito do sistema. Entretanto, os resultados das amostras do conjunto PZABP + 1ZnTe + xYb continuaram comparáveis aos valores encontrados na literatura. Apesar da presença dos nanocristais de ZnTe causarem um prejuízo aos parâmetros de emissão laser, sua utilização como sensibilizadores para os íons de Yb^{3+} em um sistema laser de alta potência pode ser vantajosa. Isto porque para gerar uma emissão mais intensa seria necessário uma grande quantidade de íons emissores, o que poderia saturar a matriz hospedeira, ao passo que essa intensidade de emissão pode ser conseguida com menos íons de Yb^{3+} fazendo-se a co-dopagem com os nanocristais de ZnTe.

As propriedades térmicas das amostras, como a difusividade e a condutividade térmica, a capacidade térmica volumétrica (ρc), e a variação do caminho óptico com a temperatura (ds/dT), foram determinadas e elas apresentaram valores interessantes para aplicações em lasers e dispositivos fotônicos de alta potência, comparáveis a outras matrizes vítreas comercialmente conhecidas. A matriz PZABP apresentou alta difusividade térmica e essa é uma propriedade importante para estes tipos de aplicações porque permite ao material dissipar calor rapidamente. Todavia, sua condutividade térmica foi um pouco abaixo aos valores encontrados na literatura.

A difusividade e a condutividade térmica permaneceram constantes com o aumento na concentração de Yb^{3+} , demonstrando que a matriz pode ser dopada com altas concentrações de dopantes sem comprometer suas propriedades térmicas. Outro resultado significativo que foi obtido é a baixa variação do caminho óptico com a temperatura (ds/dT). Este parâmetro está relacionado com a qualidade óptica do material e o seu baixo valor indica que o feixe laser não sofrerá desvios muito acentuados no interior da cavidade ressonante.

Portanto, de acordo com os resultados obtidos, concluímos que a matriz vítrea PZABP nanoestruturada com nanocristais de ZnTe e dopada com íons de Yb^{3+} é uma alternativa viável para aplicações em dispositivos fotônicos de alta potência, podendo ser empregadas no desenvolvimento de lasers de pulsos ultra-curtos e de lasers sintonizáveis na região do infravermelho.

Como perspectivas futuras de trabalhos, pretendemos realizar um estudo mais detalhado sobre a influência dos nanocristais de ZnTe nas propriedades termo-ópticas do sistema, variando sua concentração e controlando o seu crescimento. Assim, poderíamos tornar a emissão dos nanocristais de ZnTe mais ressonante com a absorção dos íons de Yb^{3+} e otimizar a transferência de energia entre eles. Contudo, a variação no tamanho médio dos nanocristais poderiam introduzir novos mecanismos de transporte de calor, sendo necessário uma nova avaliação de suas propriedades térmicas. A eficiência e a qualidade óptica do material poderiam ser aprimoradas sintetizando-os em um ambiente com atmosfera controlada. Possivelmente, eliminando os radicais OH^- e os estresses internos durante a fabricação dos vidros, nossos resultados seriam ainda melhores. Outra opção interessante de estudo seria co-dopar a matriz PZABP com outro íon terra-rara e analisar os processos de transferência de energia entre os nanocristais de ZnTe, o íon de Yb^{3+} e o novo íon. Nesse novo sistema, os nanocristais de ZnTe e o íon de Yb^{3+} seriam utilizados como sensibilizadores do outro íon terra-rara, que atuaria como emissor.

Referências

- 1 C. Jacinto, S. L. Oliveira, L. A. O. Nunes, T. Catunda, M. J. V. Bell, Thermal lens study of the OH- influence on the fluorescence efficiency of Yb^{3+} - doped phosphate glasses. *Appl Phys Lett.*, 86, 071911, 2005
- 2 S. Chénais, F. Druon, S. Forget, F. Balembois, P. Georges, On thermal effects in solid-state lasers: The case of ytterbium-doped materials. *Prog. Quant. Electron.*, 30, 89 - 153, 2006
- 3 O. L. Alves, I. F. Gimenez e I. O. Mazali, Vidros, *Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola* 2001. pg: 13-24
- 4 W. H. Zachariassen, The arrangement in glass, *J. Am. Chem. Soc.*, 54, 3841, 1932
- 5 P. K. Gupta, Non-crystalline solids: glasses and amorphous solids, *J. Non-Cryst. Solids*, 195, 158-164, 1996
- 6 E. B. Araújo, *Revista Brasileira de Ensino de Física*, 19, 3, 1997
- 7 A. P. Carmo, Influência de nanopartículas metálicas e semicondutoras em vidros dopados com terras-raras para aplicações fotônicas, Tese de Doutorado em Física - Departamento de Física - Universidade Federal de Juiz de Fora, 2011
- 8 A. K. Varshneya, *Fundamentals of Inorganic Glasses*, Society of Glass Technology, 2006
- 9 Y. Hasegawa, Y. Wada, S. Yanagida, *J Photoch Photobio C*, Strategies for the design of luminescent lanthanide(III) complexes and their photonic applications, 5, 183-202, 2004
- 10 L. Liu, R.J. Xie, N. Hirosaki, T. Takeda, C. Zhang, J. Li, X. Sun, Photoluminescence properties of $\beta SiAlON : Yb^{2+}$, a novel green-emitting phosphor for white light-emitting diodes, *Sci. Technol. Adv. Mater.* 12, 034404 (6pp), 2011
- 11 J. K. A. Gschneidner, L. Eyring, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths: Non-metallic Compounds - I*. [S.l.: s.n.], 1979. 664 p.

- 12 A. J. Freeman, R. E. Watson, Theoretical Investigation of Some Magnetic and Spectroscopic Properties of Rare-Earth Ions, *Phys. Rev.*, 127, 2508 - 2075, 1962
- 13 M. L. Brongersma, P. G. Kik, *Surface Plasmon Nanophotonics*, Springer, 2007
- 14 J. A. Jiménez, S. Lysenko, G. Zhang, H. Liu, Optical Characterization of Ag Nanoparticles Embedded in Aluminophosphate Glass, *J. Electron Mater.*, 36, 7, 2007
- 15 J. R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, Springer, 3ª edição, 2006
- 16 A. D. Yoffe, *Advances in Physics*, 42, 173, 1993
- 17 Ofelt G.S, Intensities of Crystal Spectra of Rare-Earth Ions. *Chem Phys.* 1962; 37: 511 - 520
- 18 Brus L. E, *J. Chem. Phys.*, Electron-electron and electron-hole interactions in small semiconductor crystallites: The size dependence of the lowest excited electronic state, 80, 4403 - 4409, 1984
- 19 Al. L. Efros, A. L. Efros, Quantum size effect in the optical spectra of semiconductor microcrystals, *Sov. Phys. Semicond.*, 16, 775 - 778, 1982
- 20 Q. Guo, H. Akiyama, Y. Mikuriya, K. Saito, T. Tanaka, M. Nishio, Growth of ZnTe layers on (111) GaAs substrates by metalorganic vapor phase epitaxy, *J. Cryst. Growth*, 341, 7 - 11, 2012
- 21 C.E.M. Campos, J.C. de Lima, T.A. Grandi, H. Höhn, Synthesis of nanocrystalline zinc blende ZnTe by mechanical alloying, *J. Non-Cryst. Solids* 354, 3503, 2008
- 22 H.S. Lee, H.L. Park, T.W. Kim, Effect of ZnTe buffer layer on the structural and optical properties of CdTe/ZnTe quantum dots, *J. Cryst Growth*, 293, 27-31, 2006
- 23 Y. Yu, J. Zhou, H. Han, C. Zhang, T. Cai, C. Song, T. Gao, Ab initio study of structural, dielectric, and dynamical properties of zinc-blende ZnX (X = O, S, Se, Te), *J. Alloy Compd.*, 471, 492-497, 2009
- 24 A.M. Salem, T.M. Dahy, Y.A. El-Gendy, Thickness dependence of optical parameters for ZnTe thin films deposited by electron beam gun evaporation technique, *Physica B*, 403, 3027-3033, 2008
- 25 G. R. Fowles, *Introduction to Modern Optics*, Dover Publications, 1989
- 26 *Laser Spectroscopy*, Springer, 1996
- 27 G. Liu, B. Jacquier, *Spectroscopy properties of rare earth in optical materials*, Springer, 2005

- 28 M. J. Weber, Probabilities for Radiative and Nonradiative Decay of Er^{3+} in LaF_3 , *Phys. Rev.* 157, 262 - 272, 1967
- 29 R. L. McCreery, *Raman Spectroscopy for Chemical Analysis*, Wiley-Interscience, 2000
- 30 F. J. Hooler, D. A. Skoog, S. R. Crouch, *Princípios de Análise Instrumental*, 6ª edição, 2009
- 31 W. Greiner, *Quantum Mechanics, Special Chapters*, Springer, 1998
- 32 A. Yariv, *Quantum Electronics*, 3ª edição, Wiley, 1988
- 33 K. A. Gschneidner, Jr. and LeRoy Eyring, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Vol 25, 1998
- 34 E. U. Condon, G. H. Shortley, *The Theory of Atomic Spectra*, Cambridge University Press, London 1935
- 35 J. H. Van Vleck, The puzzle of rare earth spectra in solids *J. Phys. Chem.*, 41, 67 - 80, 1937
- 36 L. J. F. Broer, C. J. Gorter, *JU. Hoogschagen, Physica*, 11, 231 - 250, 1945
- 37 B. R. Judd, *Phys Rev*, 127, 750, 1962
- 38 W. T. Carnall, P. R. Fields, K. Rajnak, Electronic energy levels in the trivalent lanthanide aquo ions, *J. Chem. Phys.*, 49, 4424, 1968
- 39 R. A. Riseberg, H. W. Moos, Multiphonon Orbit-Lattice Relaxation of Excited States of Rare-Earth Ions in Crystals, *Phys. Rev.*, 174, 429 - 438, 1968
- 40 Z. Burshtein, Radiative, nonradiative, and mixed-decay transitions of rare-earth ions in dielectric media, *Opt. Eng.*, 49 (9), 091005, 2010
- 41 B. DiBartolo, *Radiationless Processes*, Plenum Press, 1979
- 42 J. P. Gordon, R. C. C. Leite, R. S. Moore, S. P. S. Porto and J. R. Whinnery, *Bull. Am. Phys. Soc.* 9, 501, 1964
- 43 A. P. Silva, *Implantação das técnicas de fotoacústica e ρc e aplicações em sistemas vítreos*, Tese de doutorado em Física - Departamento de Física - Universidade Federal de Juiz de Fora, 2011
- 44 Shen J., R. D. Lowe and R. D. Snook. "A model for CW Laser-Induced Mode-Mismatched Dual Beam Thermal Lens Spectrometry." *Chem. Phys.* 165 (2-3):385-396, 1992
- 45 I. Hatta. Heat capacity measurements by means of thermal relaxation method in medium temperature range. *Rev. Sci. Instrum.* 50, 292 - 295, 1978

- 46 G. G. Juárez, D. A. Avalos, R. Medina, M. V. Luna, J. J. A. Gil. Metrological aspects of thermal relaxation technique by radiation loss for volumetric heat capacity measurements. 153, 171 - 173, 2008
- 47 A. M. Freitas, Espectroscopia de lente térmica aplicada a vidros aluminossilicatos dopados com nanopartículas de prata e íons Er^{3+} , Dissertação de mestrado em Física - Departamento de Física - Universidade Federal de Juiz de Fora, 2010
- 48 R. B. Bird, W. E. Stewart, E. N. Lightfoot, Fenômenos de Transporte, 2^a ed, Ed. LTC
- 49 Y. Demirel, S. Saxena, Heat transfer through a low-pressure gas enclosure as a thermal insulator: Design considerations
- 50 L. D. Deloach, S. A. Payne, L. L. Chase, L. K. Smith, W. L. Kway, W. F. Krupke, Evaluation of absorption and emission properties of Yb^{3+} doped crystals for laser applications, IEEE J. Quantum, Elect., 29, 1179 - 1191, 1993
- 51 N. O. Dantas, A. S. Silva, S. W. Silva, P. C. Morais, M. A. Pereira-da-Silva, G. E. Marques, ZnTe nanocrystal formation and growth control on UV-transparent substrate, Chem. Phys. Lett., 500, 46-48, 2010
- 52 W. Y. Wu, J. N. Schulman, T. Y. Hsu, U. Efron, Effect of size nonuniformity on the absorption spectrum of a semiconductor quantum dot system, Appl. Phys. Lett., 51, 710 - 712, 1987
- 53 N. Vijaya, C. K. Jayasankar, Structural and spectroscopic properties of Eu^{3+} -doped zinc fluorophosphate glasses, J. Mol. Struct., 1036, 42 - 50, 2013
- 54 C. Ivascu, A. T. Gabor, O. Cozar, L. Daraban, I. Ardelean, FT-IR, Raman and thermoluminescence investigation of $P_2O_5 - BaO - Li_2O$ glass system, J. Mol. Struct., 993, 249 - 253, 2011
- 55 T. C. Damen, S. P. S. Porto, B. Tell, Raman effect in Zinc Oxide, Phys. Rev., 142, 570 - 574, 1965
- 56 L. B. Fletcher, J. J. Witcher, W. B. Reichman, A. Arai, J. Bovatsek, D. M. Kro, Changes to the network structure of Er-Yb doped phosphate glass induced by femtosecond laser pulses, J. Appl. Phys., 106, 083107, 2009
- 57 R. Hussin, et al, Vibrational studies of strontium antimony phosphate glass, Solid State Science and Technologies, 19, 363 - 370, 2011
- 58 R. L. Schmidt, B. D. McCombe, M. Cardona, Resonant first- and second-order Raman scattering in ZnTe, Phys. Rev. B, 11, 746 - 753, 1975

- 59 K. Ersching, C. E. M. Campos, J. C. de Lima, T. A. Grandi, S. M. Souza, D. L. Silva, P. S. Pizani, X-ray diffraction, Raman, and photoacoustic studies of ZnTe nanocrystals, *J. Appl. Phys.*, 105, 123532, 2009
- 60 T. Wojtowicz, et al., MBE Growth and Properties of ZnTe- and CdTe-Based Nanowires, *J. Korean Phys. Soc.*, 53, 3055 - 3063, 2008
- 61 A. Abdi, T. B. Hoang, S. Mackowski, L. M. Smith, H. E. Jackson, J. M. Yarrison-Rice, J. Kossut, G. Karczewski, Probing the excited state distributions of CdTe/ZnTe self-assembled quantum dots using resonant Raman scattering, *App. Phys. Lett.*, 87, 183104, 2005
- 62 Wu Sen, S> Wen-Zhong, O. Hiroshi, G. Qi-Xin, Study of far-infrared reflection and Raman scattering spectra in reactive ion etched ZnTe, *Chin. Phys. Soc.*, 12, 1026 - 1032, 2003
- 63 S. Nakashimat, M Jouannet, M Scagliotti, C Julien, M. Balkanski, Resonant Raman scattering and luminescence in Li-doped ZnTe, *J. Phys. C:Solid State Phys.* 16, 3795 - 3802, 1993
- 64 C. Jacinto, S. L. Oliveira, L. A. O. Nunes, T. Catunda, M. J. V. Bell, Energy transfer processes and heat generation in Yb^{3+} -doped phosphate glasses, *J. Appl. Phys.*, 100, 113103, 2006
- 65 A. F. El-Sherif, M. K. El-Tahlawy, Desing and performance analysis of an tnable and self-pulsation diode pumped double clad D-shaped Yb^{3+} -doped silica fiber laser, *Opt. Eng.*, 50, 4, 044201, 2011
- 66 S. T. Selvan, T. Hayakawa, M. Nogami, Enhanced fluorecence from Eu^{3+} doped silica gels by absorbed CdS nanoparticles, *J. Non-Cryst Solids*, 291, 137 - 141, 2001
- 67 S. T. Selvan, T. Hayakawa, M. Nogami, Remarkable Influence of Silver Islands on the Enhancement of Fluorecence from Eu^{3+} Ion-Doped Silica Gels, *J. Phys. Chem. B*, 103, 7064-7067, 1999
- 68 C.B. Layne, W.H. Lowdermilk, M.J. Weber, Multiyhonon relaxation of rare-earth ions in oxide glasses, *Phys. Rev. B*, 16, 110, 1977
- 69 D. B. Hollis, F. R. Cruickshank, M. J. P. Payne, Structural influence of tellurite glasses on fluoirescence of thulium near $1.86 \mu m$, *J. Non-Cryst. Solids*, 422, 293 - 295, 2001
- 70 R. V. Adams, Infrared Absorption Due to Water in Glass, *Phys. Chem. Glasses* , 2, 39, 1961
- 71 H. Ebendorff-Heidepriem, W. Seeber, D. Ehrt, Dehydration of phosphate glasses, *J. Non-Cryst. Solids*, 163, 74 - 80, 1993

- 72 H. Toratani, H. E. Meissner, T. Izumitani, S. E. Stokoski, Phosphate laser glass of absorption loss of 10^{-4}cm^{-1} , J. Non-Cryst. Solids, 95 and 96, 701 - 708, 1987
- 73 X. Zou, H. Toratani, Evaluation of spectroscopic properties of Yb^{3+} -doped glasses, Phys. Rev. B 52, 15889, 1995.
- 74 P. Nandi, G. Jose, Ytterbium-Doped $\text{P}_2\text{O}_5 - \text{TeO}_2$ Glass for Laser Applications, IEEE J. Quantum Electron, 42, 1115, 2006
- 75 V. Venkatramu, R. Vijaya, S.F. León-Luis, P. Babu, C.K. Jayasankar, V. Lavín, L.J. Dhareshwar, Optical properties of Yb^{3+} -doped phosphate laser glasses, J. Alloys Comp, 509, 5084, 2011
- 76 J.H. Choi, A. Margaryan, Ashot Margaryan, F.G. Shi, Spectroscopic properties of Yb^{3+} in heavy metal contained fluorophosphate glasses, Mater. Res. Bull. 40, 2189-2197, 2005
- 77 O. Svelto, Principles of Lasers, Springer, Fourth Edition, 1998
- 78 J. Hecht, Understanding Lasers, IEEE Press, Third Edition, 2008
- 79 A. S. Payne, D. C. Marshall, A. Bayramian, D. G. Wilke, S. J. Hayden. Laser properties of a new average-power Nd-doped phosphate glass. App Phys B. 61, 257 - 266, 1995
- 80 C. C. Yang, J. Armellin, S. Li, Determinants of Thermal Conductivity and Diffusivity in Nanostructural Semiconductors, 112, 1482 - 1486, 2008
- 81 N. Ashcroft; W. Mermin, David N - Solid State Physics. 1st ed. Saunders, 1976
- 82 M. L. Baesso, A. C. Bento, A. A. Andrade, T. Catunda, E. Pecoraro, L. A. O. Nunes, J. A. Sampaio, S. Gama, Absolute thermal lens method to determine fluorescence quantum efficiency and concentration quenching of solids, Phys. Rev. B., 57, 10545 - 10549, 1998
- 83 M. L. Baesso, J. Shen, R. D. Snook. Mode-mismatched thermal lens determination of temperature coefficient of optical path length in soda lime glass at different wavelengths. J Appl Phys., 75, 3732, 1994
- 84 M. Mansanares, M. L. Baesso, E. C Silva, F. C. G. Gandra, H. Vargas, L. C. M. Miranda. Photoacoustic and KSR studies of iron-doped soda-lime glasses: Thermal diffusivity. Phys Rev B., 40, 7912 - 7915, 1989
- 85 S. M. Lima, T. Catunda, M. L. Baesso, L. D. Villa, Y. Messaddeq, E. B. Stucchi, S. J. L. Ribeiro. Thermal-optical properties of Ga:La:S glasses measured by thermal lens technique. J Non-Cryst Solids., 247, 222-226, 1999
- 86 S. M. Lima, T. Catunda, R. Lebullenger, A. C. Hernandez, M. L Baesso, A. C. Bento, L. C. M. Miranda. Temperature dependence of thermo-optical properties of fluoride glasses determined by thermal lens spectrometry. Phys Rev B. 60, 15173 - 15178, 1999

- 87 J. H. Campbell, T. I. Suratwala, C. B. Thorsness, J. S. Hayden, A. J. Thorne, J. M. Cimino, A. J. Marker III, K. Takeuchi, M. Smolley, G. F. Ficini-Dorn. Continuous melting of phosphate laser glasses. *J Non-Cryst Solids.*, 263 e 264, 342 - 357, 2000
- 88 L. R. P. Kassab, V. D. Del Cacho, M. J. V. Bell, D. N. Messias, S. L. Oliveira, T. Catunda, Thermal lens study of $PbO \cdot Bi_2O_3 \cdot Ga_2O_3 \cdot BaO$ glasses doped with Yb^{3+} . *J Non-Cryst Solids*, 352, 3647 - 3652, 2006
- 89 N. G. C. Astrath, M. J. Barboza, A. N. Medina, A. C. Bento, M. L. Baesso, W. F. Silva, C. Jacinto, T. Catunda, Influence of temperature and excitation procedure on the athermal behavior of Nd^{3+} -doped phosphate glass: Thermal lens, interferometric, and calorimetric measurements, *J. Appl. Phys.*, 106, 073511, 2009
- 90 I. Maasilta, A. J. Minnich, Heat under the microscope, *Phys. Today*, 67, 27 - 32, 2014

APÊNDICE A

Trabalhos Desenvolvidos

A.1 Trabalho publicado durante o doutorado

- Parâmetros de emissão laser de vidros fosfatos transparentes no UV dopados com Yb^{3+} .

Chemical Physics Letters 592 (2014) 164–169



Contents lists available at ScienceDirect

Chemical Physics Letters

journal homepage: www.elsevier.com/locate/cpllett



Laser performance parameters of Yb^{3+} doped UV-transparent phosphate glasses



A.S. Pinheiro ^{a,*}, A.M. Freitas ^b, G.H. Silva ^b, M.J.V. Bell ^b, V. Anjos ^b, A.P. Carmo ^c, N.O. Dantas ^a

^aLaboratório de Novos Materiais Isolantes e Semicondutores (LNMS), Instituto de Física da Universidade Federal de Uberlândia, CP 593, CEP 38400-902 Uberlândia, MG, Brazil

^bGrupo de Espectroscopia de Materiais, Departamento de Física, ICE, Universidade Federal de Juiz de Fora, 36036-330 Juiz de Fora, MG, Brazil

^cInstituto Federal Fluminense – Campus Cabo Frio, CP 112015, CEP 28909-971 Cabo Frio, RJ, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:

Received 20 September 2013

In final form 12 December 2013

Available online 21 December 2013

ABSTRACT

We report on optical investigation of phosphate glasses doped with Yb_2O_3 . UV-Vis and FT-NIR optical absorption, photoluminescence, time-resolved photoluminescence and refractometry techniques are used. Cluster formation of Yb^{3+} was not observed as well as, no evidence of cooperative luminescence among Yb^{3+} . An exponential decay of the ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$ lifetime of ytterbium was found when the inter-ionic distance decreases. The quantum efficiency and laser performance were also investigated. Relatively high figure of merit was found, $0.33 \times 10^{-20} \text{ cm}^2 \text{ ms}$. The values of the minimum fraction of Yb^{3+} for minimum laser gain, pump saturation intensity and minimum absorbed pumping intensity were estimated.

© 2013 Elsevier B.V. All rights reserved.

A.2 Artigos submetidos ou a submeter

- **Enhancement of Yb^{3+} quantum efficiency and luminescence of Glasses doped with ZnTe Nanocrystals**

Autores: A. S. Pinheiro², A. M. Freitas¹, R. F. Falci¹, G. H. Silva¹, M. J. V. Bel¹, V. C. Anjos¹, and N. O. Dantas²

1 Grupo de Espectroscopia de Materiais, Departamento de Física, ICE, Universidade Federal de Juiz de Fora, 36036-330, Juiz de Fora - MG, Brasil.

2 Laboratório de Novos Materiais Isolantes e Semicondutores (LNMIS), Instituto de Física da Universidade Federal de Uberlândia, CP 593, CEP 38400-902, Uberlândia - MG, Brasil.

- **Thermal Analysis of Phosphate Glass Nanostructured with ZnTe Nanocrystals and Doped with Yb^{3+} Ions**

Autores: A. M. Freitas², M. J. V. Bell², V. Anjos³, A. Pinheiro⁴, N. O. Dantas¹

1 Grupo de Espectroscopia de Materiais, Departamento de Física, ICE, Universidade Federal de Juiz de Fora, 36036-330, Juiz de Fora - MG, Brasil.

2 Laboratório de Novos Materiais Isolantes e Semicondutores (LNMIS), Instituto de Física da Universidade Federal de Uberlândia, CP 593, CEP 38400-902, Uberlândia - MG, Brasil.