UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS

JÉSSICA FABIANA MARIANO DOS SANTOS

Espectroscopia linear e não linear em vidros aluminossilicato de
cálcio dopados com Térbio

São Carlos

2019

JÉSSICA FABIANA MARIANO DOS SANTOS

Espectroscopia linear e não linear em vidros aluminosilicato de
cálcio dopados com Térbio

Versão corrigida

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de doutora em Ciência e Engenharia de Materiais.

Área de concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Tomaz Catunda

AUTORIZO A REPRODUÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTES TRABALHOS,
POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS
DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Prof. Dr. Sérgio Rodrigues Fontes da
EESC/USP com os dados inseridos pelo(a) autor(a).

Me Mariano dos Santos, Jéssica Fabiana
 Espectroscopia linear e não linear em vidros
 aluminossilicato de cálcio dopados com Térbio / Jéssica
 Fabiana Mariano dos Santos; orientador Tomaz Catunda.
 São Carlos, 2019.

 Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em
 Ciência e Engenharia de Materiais e Área de
 Concentração em Desenvolvimento, Caracterização e
 Aplicação de Materiais -- Escola de Engenharia de São
 Carlos da Universidade de São Paulo, 2019.

 1. Espectroscopia. 2. Íon Térbio. 3. Processos de
 transferência de energia. 4. Técnica de Z-scan. 5.
 Vidros aluminossilicato . I. Título.

Eduardo Graziosi Silva - CRB - 8/8907

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidata: Licenciada **JÉSSICA FABIANA MARIANO DOS SANTOS**

Título da tese: "Espectroscopia linear e não linear em vidros aluminossilicato dopados com Térbio".

Data da defesa: 09/05/2019.

Comissão Julgadora:

Resultado:

Prof. Associado **Tomaz Catunda**
(Orientador)
(Instituto de Física de São Carlos/IFSC)

aprovada Tomaz Catunda

Profa. Assoc **Andréa Simone Stucchi de Camargo Alvarez Bernardez**
(Instituto de Física de São Carlos/IFSC)

Aprovada

Prof. Dr. **Mauro Luciano Baesso**
(Universidade Estadual de Maringá/UEM)

APROVADA
Mauro Baesso

Profa. Dra. **Luciana Reyes Pires Kassab**
(FATEC)

por Tomaz Catunda
aprovada

Prof. Dr. **Fabio Simões de Vicente**
(Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho"/UNESP – Rio Claro)

Aprovada

Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais:

Prof. Associado **Rafael Salomão**

Presidente da Comissão de Pós-Graduação:

Prof. Titular **Murilo Araujo Romero**

DEDICATÓRIA

*Aos meus pais Adriana e Casemiro;
meus irmãos Rafael e Bruna
e ao meu Danilo...
pelos sonhos compartilhados,
por todo amor dedicado.*

Agradecimentos

À CAPES pelo apoio financeiro indispensável em todo o projeto de doutorado.

Ao Prof. Dr. Tomaz Catunda pela orientação, amizade e discussões frutíferas que sempre me nortearam desde o mestrado; meu eterno agradecimento.

Ao Prof. Dr. Luiz Antônio de Oliveira Nunes pela amizade, contribuições neste trabalho e em minha formação.

À Dra Gláucia G. G. Costa, pelas contribuições neste trabalho e em minha formação.

Aos professores Nelson Astrath, e Mauro Luciano Baesso (UEM) pela confecção das amostras e discussões.

À Dra. Idelma Ap. Alves Terra, pelas análises e diversas contribuições neste trabalho

Ao Dr. Vitor S. Zanuto, pelas análises Raman e diversas contribuições neste trabalho.

*Aos secretários do departamento, em especial ao Victor Barioto, sempre muito prestativo.
Aos professores e técnicos pelos inúmeros serviços prestados para a concretização deste trabalho.*

Aos novos e velhos amigos do grupo: Rui, Priscila, Kesavulu, Yves, Renato, Victor, Maryleide, Alex, Carol, Vitor e Márcio; por todos os ensinamentos, cafés e momentos de descontração.

A todos meus familiares e amigos.

A todos que não mencionei aqui e que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho, meu sincero agradecimento.

RESUMO

SANTOS, J. F. M. (2019). **Espectroscopia linear e não linear em vidros aluminosilicato de cálcio dopados com Térbio**. 160p. Tese (Doutorado em Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2019.

Apresentamos uma série de novos resultados acerca dos vidros aluminosilicato de cálcio com diferentes concentrações de sílica (7,0 e 34,0% em massa) dopados com o íon Tb^{3+} ($\text{Tb}_4\text{O}_7 = 0,05 - 15,0\%$ em massa). A partir de medidas de absorção, excitação, emissão e tempos de decaimento; discutimos detalhadamente os mecanismos de emissão verde e azul do Tb^{3+} neste sistema vítreo. As emissões na região do azul (nível $^5\text{D}_3$) foram analisadas tanto pela excitação direta no UV (emissão de Stokes) quanto por conversão ascendente de energia (emissão anti-Stokes), após a excitação em 488 nm (excitação ressonante com o nível $^5\text{D}_4$). Para excitação em 325 nm, verificou-se que a intensidade da luminescência verde aumenta linearmente com a concentração, enquanto a emissão azul é fortemente reduzida com o aumento da concentração de Tb^{3+} . No caso da excitação em 488 nm, observou-se uma forte saturação das emissões no verde, para intensidades duas ordens de grandeza menores que o esperado ($I_{\text{sat}} = 2,3 \times 10^6 \text{ W/cm}^2$). Por meio de um sistema de equações de taxa, mostramos que esse comportamento pode ser explicado pelo mecanismo de absorção do estado excitado e por uma seção de choque de absorção ($^5\text{D}_4 \rightarrow ^5\text{D}_3$) aproximadamente duas ordens de magnitude maior do que a observada na transição $^7\text{F}_6 \rightarrow ^5\text{D}_4$. Espectros de excitação e emissão realizados a baixa temperatura (6 K) evidenciaram a presença de emissões atribuídas à matriz hospedeira. Medidas de Z-scan resolvidas no tempo, com excitação em 488 nm também foram realizadas e nos permitiram calcular a variação da polarizabilidade ($\Delta\alpha_p$) das amostras. A concentração de sílica apresentou forte influência nas propriedades não lineares aferidas. Para a amostra com menor concentração de sílica (7,0% em massa), o valor de $\Delta\alpha_p$ é aproximadamente 10 vezes maior do que para a amostra com maior concentração de sílica (34% em massa).

Palavras-chave: Espectroscopia. Íon Térbio trivalente. Processos de transferência de energia. Técnica de Z-scan. Vidros aluminosilicato de cálcio.

ABSTRACT

SANTOS, J. F. M. (2019). **Linear and nonlinear spectroscopy in Terbium doped calcium aluminosilicate glasses**. 160p. Tese (Doutorado em Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2019.

We present a series of new results concerning Tb^{3+} ($\text{Tb}_4\text{O}_7 = 0,05 - 15,0 \text{ wt.}\%$) doped calcium aluminosilicate glasses with different silica concentrations (7.0 and 34.0 wt.%). Through optical absorption, excitation spectra, photoluminescence, and fluorescence decay measurements, the blue and green Tb^{3+} emission are discussed in detail. Emissions in the UV-blue region ($^5\text{D}_3$ level) were analyzed by direct UV excitation (Stokes emission) and by upconversion (anti-Stokes emission), resonant excitation with level $^5\text{D}_4$ level. For the excitation at 325 nm, the intensity of the green luminescence increases linearly with the Tb^{3+} concentration. In opposite, the blue emission is strongly reduced with increasing the Tb^{3+} concentration from 0.5 to 15.0% (wt%). In the case of the 488 nm excitation, strong saturation of the green emissions was observed for pump intensity two orders of magnitude lower than expected ($I_{\text{sat}} = 2,3 \times 10^6 \text{ W/cm}^2$). By means a rate equations system, we explain this behavior by the excited state absorption and by an absorption cross section ($^5\text{D}_4 \rightarrow ^5\text{D}_3$) approximately two orders of magnitude larger than $^7\text{F}_6 \rightarrow ^5\text{D}_4$ transition. Excitation and emission spectra were performed at low temperature (6 K) in the Tb doped LSCAS glass. These spectra showed matrix emission bands. Time-resolved Z-scan measurements were performed (at 488 nm). From these measurements, we determine the polarizability change ($\Delta\alpha_p$) in Tb doped glasses. The silica concentration presents a great influence on the nonlinear properties measured. The $\Delta\alpha_p$ value in low silica calcium aluminosilicate glass (7.0 wt.%) is approximately 10 times higher than the value determined the sample with a higher silica content (34.0 wt.%).

Keywords: Spectroscopy. Trivalent Terbium ions. Energy transfer processes. Z-scan technique. Calcium aluminosilicate glass.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 Algumas aplicações ópticas dos íons terras-raras em diferentes áreas	25
Figura 1.2 Representação esquemática do diagrama parcial de níveis de energia do Tb nas valências 3+ e 4+. Adaptado de [5].....	26
Figura 2.1 Diagrama parcial de níveis de energia dos TR ³⁺ na matriz LaF ₂ . Adaptado de [27].....	32
Figura 2.2 Desenho esquemático do desdobramento dos níveis eletrônicos do íon Tb ³⁺ (4f ⁸). Figura adaptada de [30].	34
Figura 2.3 Representação esquemática da influência do ambiente químico (campo cristalino) em níveis de configuração 4f e 4f ^{N-1} 5d [1].	35
Figura 2.4 Energia das transições 4f ^{N-1} 5d para os íons Ln ³⁺ livres. Os pontos em vermelho referem-se a transições permitidas por spin, enquanto as indicadas em preto referem-se a transições proibidas por spin. Adaptada de Dorenbos [33].	37
Figura 2.5: Energia da primeira transição 4f ^{N-1} 5d permitida por spin para os Ln em função da energia do íon Ce ³⁺ no mesmo composto. Os pontos cheios referem-se a dados derivados de espectros de emissão. Os três pontos representados por quadrados com uma cruz no interior, para o Nd, foram obtidos a partir de medidas de absorção do estado excitado e; os círculos sem preenchimento foram coletados de espectros de absorção. As marcações em vermelho foram por nós adicionadas. Reproduzido de [33].	38
Figura 2.6 Comparação esquemática dos processos de transferência de energia upconversion (ETU- <i>energy transfer by upconversion</i>) e absorção do estado excitado (ESA- <i>Excited state absorption</i>).	40
Figura 2.7 Representação esquemática do processo relaxação cruzada (CR- <i>cross relaxation</i>). Em que (E ₃ - E ₂) = (E ₁ - E ₀).	40
Figura 2.8 Diagrama parcial de energia do íon Tb ³⁺ com as principais emissões dos níveis metaestáveis ⁵ D ₃ e ⁵ D ₄ . Reproduzido de dos Santos [29]	41
Figura 2.9 Potência emitida em função da potência absorvida para vários cristais fluoretos dopados com Tb ³⁺ (emissão em torno de 545 nm). Figura reproduzida da ref. [13]	42
Figura 2.10 Comparação entre o espectro de emissão do Tb ³⁺ em: (a) Um cristal Cs ₂ NaYF ₆ (λ _{ex} =219,5 nm) [46] e (b) no vidro LSCAS (λ _{ex} =250 nm).	43
Figura 2.11: Espectro da transmitância de vidros aluminossilicato de cálcio com diferentes concentrações de SiO ₂ e Al ₂ O ₃ . As linhas em azul e vermelho foram por nós adicionadas para	

destacarmos amostras com composições muito semelhantes às que utilizamos em nossas análises. Reproduzido de Steimacher <i>et al.</i> [14].	44
Figura 2. 12 : Espectros de absorção óptica na região do UV para o LiF, CaF, SiO ₂ e Al ₂ O ₃ . Figura reproduzida de [48].	45
Figura 2.13 (a) Variação da polarizabilidade dos Terras-raras (cátion) em função do número atômico. Adaptado de Zhao <i>et al.</i> [56]. (b) Polarizabilidade do cátion (TR ³⁺) e do ânion oxigênio em óxidos de TR em função do raio ao cubo do TR ³⁺ .	48
Figura 2.14 (a) Relação entre os parâmetros R _m e V _m , presentes na Eq.(2.4) e a raiz do E _g . A curva empírica que ajusta os dados é dada por: $E_g = 20(1 - R_m V_m)$. Figura reproduzida de Duffy [59]. (b) O comportamento do índice de refração em função do teor de SiO ₂ . Os quadrados foram obtidos de Shelby, para amostras em que a razão Al ₂ O ₃ /CaO = 0,5. Os círculos preenchidos referem-se a medidas de Steimacher. Reproduzido da referência [14].	49
Figura 2.15 (a) Dependência entre o índice de refração e a concentração de íon Nd (N _i). Dados obtidos por Steimacher <i>et al.</i> , na ref. [45]. (b) Dependência entre a polarizabilidade molecular (α_m) calculada pela Eq. (2.5) e a concentração de íons Nd ³⁺ .	51
Figura 2. 16 Redistribuição da população após excitação. Na representação N _{ex} refere-se ao nível excitado metaestável e N _g ao nível fundamental. A seta contínua representa o bombeamento e a tracejada o decaimento não radiativo.	52
Figura 2. 17: Medidas da variação da polarizabilidade em diferentes matrizes vítreas e cristais dopados com Nd ³⁺ . Reproduzido de Powell <i>et al.</i> [62].	53
Figura 2.18 Simulação da dependência com a frequência (ω) dos termos $\alpha ex\omega$, $\alpha g\omega$ e $\Delta\alpha p\omega$ para o Nd ³⁺ :YAG. As curvas foram obtidas por meio da Eq. (2.15) e dos dados de Margerie <i>et.al.</i> [64], indicados no esquema a direita. O esquema também ilustra o diagrama de níveis de energia do sistema.	55
Figura 2.19 dependência de $\Delta\alpha p$ em função de 1/E _g (eV ⁻¹) em cristais dopados com Nd ³⁺ . Os valores de $\Delta\alpha p$ estão normalizados em relação ao valor no Nd:YAG.	56
Figura 3.1 (a) Foto colorida das amostras de LSCAS após corte e polimento com dimensões de aproximadamente 2x5xL ₂ mm. (b) Foto destacando a intensa emissão verde (545 nm), após a excitação com laser de Ar ⁺ em 488 nm, na amostra de LSCAS com 0,5% de Tb ³⁺ .	58
Figura 3.2 (a) Esquema do sistema de aquisição utilizado para obtermos os espectros de excitação de nossas amostras. (b) Foto do sistema de aquisição com destaque para a posição em que o criostato é adicionado ao experimento, para as medidas a baixa temperatura (6 K).	59

Figura 3.3 Esquema da montagem experimental utilizada nas medidas de luminescência após excitação na transição ${}^7F_6 \rightarrow {}^5D_4$ com um laser de Ar^+ ($\lambda_{exc} = 488 \text{ nm}$). Em que D_1 é um fotodetector de Si e D_2 um espectrofotômetro. A aquisição dos espectros em função do comprimento de onda ocorreu com o <i>chopper</i> desligado.	60
Figura 3. 4 Esquema do sistema de amplificação utilizado para amplificar o sinal aferida das emissões por <i>upconversion</i> a partir do nível 5D_3	61
Figura 3.5 Simulação do sinal típico de Z-scan de fenda fechada para $n_2 > 0$. Consideramos $\Delta\Phi_0 = 0,1$	63
Figura 3.6 Esquema da montagem experimental utilizado nas medidas de Z-scan com excitação no nível 5D_4 , utilizando um laser de Ar^+ em 488 nm, A amostra foi deslocada em torno da região focal, em geral com passo de 0,25mm.	64
Figura 3.7 Representação esquemática da técnica de Z-scan resolvida no tempo.	65
Figura 4.1 Representação esquemática do diagrama de níveis de energia do íon Tb em cristais fluoretos. Os níveis indicados por linhas pretas referem-se a níveis de configuração $4f^8$, enquanto as indicadas em roxo referem-se a configuração $4f^75d^1$ Reproduzida de Metz <i>et al.</i> [13].	70
Figura 4.2 Espectro de absorção em função do número de onda ($\nu = 1/\lambda$) para a transição ${}^7F_6 \rightarrow {}^5D_4$ na amostra de LSCAS dopada com 5% em massa de Tb. A área integrada sob a curva está representada em vermelho.....	71
Figura 4.3 Espectro de absorção do vidro CAS variando-se a concentração de Tb^{3+} entre 0,25 e 40,0 % (% em massa). Reproduzido de Sontakke <i>et al.</i> [6].	72
Figura 4.4 Espectros de excitação para diferentes matrizes vítreas dopadas com Tb. Em (a) e (b) temos os vidros CAS e LSCA, respectivamente. Os espectros foram obtidos variando-se a concentração de Tb^{3+} entre 0,25 e 40,0 % (% em massa). Reproduzidos de Sontakke, <i>et al.</i> [5]. (c) Espectro do vidro zinco fosfato (com 5% em massa de Tb). Reproduzido de Kesavulu, <i>et al.</i> [8]. (d) Espectro do vidro fluoroborato, dopado com 1% em mol de Tb. Reproduzido de Sales, <i>et al.</i> [9].	73
Figura 4. 5 Espectros de emissão para as diferentes concentrações de Tb^{3+} (0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 e 5,0 % em peso), obtidos excitando-se as amostras em 325 nm (nível 5D_1). Reproduzido de Terra [67]. ...	74
Figura 4.6 Curvas de decaimento temporal da luminescência nas transições: (a) ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ (544 nm) e (b) ${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_6$ (381 nm) para diferentes concentrações de Tb^{3+} . Reproduzido de dos Santos <i>et al</i> [16].	75
Figura 4. 7 : Espectro de emissão por <i>upconversion</i> na amostra de LSCAS com diferentes concentrações de Tb^{3+} (0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 e 15,0%), obtido excitando as amostras em 488 nm. Reproduzido de Terra, [67].	77

Figura 4.8 (a) Dependência do quadrado do produto entre a absorção e a energia do fóton $ah\nu^2$ com a energia do fóton nas matrizes aluminosilicato de cálcio com diferentes concentrações de sílica. Do LSCAS para AM39, SiO ₂ =7,9; 28,4; 32,5; 33,2; 41,6%; respectivamente. (b) Valores do <i>bandgap</i> (E_g) determinados a partir de (a) para as diferentes concentrações de SiO ₂ . Reproduzidos de Novatski et al.[15]	78
Figura 4.9 Espectro de absorbância das amostras de LSCAS (em vermelho) e CAS (em preto) dopadas com 0,5% em massa de Tb ₄ O ₇ . Em destaque apresentamos a região entre 340 e 520 nm com a indicação de picos de absorbância para a amostra de LSCAS.	79
Figura 4.10 Espectro de excitação (λ_{ob} = 545 nm) das amostras de LSCAS e CAS dopadas com 0,5% em massa de Tb ₄ O ₇ . Em destaque apresentamos a região entre 275 e 490 nm, ampliada em 80 vezes, com a indicação de algumas das transições para ambas as amostras. Reproduzido de dos Santos <i>et al.</i> [47].	80
Figura 4.11 Espectro de emissão para as amostras de CAS (em preto) e LSCAS (em vermelho) após a excitação em 250 nm.....	81
Figura 4.12 Espectros de emissão das amostras CAS e LSCAS dopadas com 0,5% de Tb, após a excitação em 325 nm.....	82
Figura 4.13 Comparação entre os espectros de emissão da amostra LSCAS dopada com 0,5% em peso de Tb, após a excitação em 325nm (acima) e em 250nm. A direita indicamos os níveis populados pelas respectivas excitações no diagrama parcial de níveis de energia do Tb ³⁺	83
Figura 4.14 Espectro de emissão por conversão ascendente de energia (<i>upconversion</i>) nas amostras de CAS (em preta) e LSCAS (em vermelho) após a excitação em 488 nm.....	84
Figura 4.15 Curvas de decaimento temporal da luminescência para as amostras de CAS (preto) e LSCAS (vermelho), dopadas com 0.5% de Tb. Em (a), o decaimento refere-se a transição $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ (λ_{em} = 545 nm) e, em (b), o decaimento refere-se a transição $^5D_3 \rightarrow ^7F_6$ (λ_{em} = 385 nm). Os tempos de decaimento determinados pela Eq. (4.3) estão indicados na Figura.....	84
Figura 4.16 (a) Espectros de absorção na região do UV-Vis para amostras de LSCAS dopadas com diferentes concentrações de Tb. (b) Transmitância das amostras de LSCAS com Tb, na região de 255 a 325 nm. A concentração de Tb aumenta da esquerda para a direita.	86
Figura 4.17 Espectros Raman para as diferentes concentrações de Tébrio. Os espectros foram normalizados pelo pico em 850 cm ⁻¹ atribuído as ligações Si-O.	87
Figura 4.18 Influência da concentração de Tb no valor do <i>bandgap</i> (E_g) da matriz LSCAS.	88
Figura 4.19 Variação do E_g com a concentração de Tb em diferentes matrizes. Os círculos vermelhos se referem as nossas amostras (SiO ₂ = 7% em massa) e o ponto indicado por uma estrela (em	

vermelho) foi determinado pela Eq.(4.3), na ausência da concentração de Tértio. Os quadrados pretos indicam dados de vidros aluminosilicato de cálcio ($\text{SiO}_2 = 10\%$ em mol) obtidos por Sontakke *et al.* na Ref [5] e, os losangos rosa indicam dados de Eg para vidros aluminosilicato de cálcio ($\text{SiO}_2 = 58\%$ em mol) obtidos por Sontakke *et al.* na Ref [6]. As linhas pontilhadas foram adicionadas como guia para a leitura..... 89

Figura 4.20 (a) Espectro de excitação das amostras LSCAS com diferentes concentrações de Tb. Variamos o comprimento de onda de excitação entre 235 e 525 nm e observamos a emissão verde em 545nm. (b) Espectro de excitação na região transições de configuração $4f^8 \rightarrow 4f^8$ (Ampliação da Fig.4.19 (a) em 20 vezes) 90

Figura 4. 21 (a) Área integrada da transição $^7F_6 \rightarrow ^5D_4$ observada no espectro de excitação em função da concentração de Tb^{3+} ; (b) Dependência com a concentração de dopante da área integrada das transições $^7F_6 \rightarrow 4f^N-15d$ (centradas em ~ 270 nm) 90

Figura 4.22 Espectro de emissão no limite de baixa concentração de Tb^{3+} (0,05% em massa) com excitação em 325 nm (laser de He-Cd). Reproduzido de dos Santos *et al.*, [16]. 91

Figura 4.23 Espectros de emissão da amostra de LSCAS com 0,05% em peso de Tb, a temperatura ambiente. Em (a) apresentamos os espectros para excitação entre 260 e 300 nm e, em (b) para excitação entre 320 nm e 350 nm. 92

Figura 4.24 (a)-(h) Comparação entre os espectros de emissão, com excitações entre 260 nm e 350 nm, para a amostra de LSCAS com 0,05% de Tb a 300K (em preto) e a 6K (em vermelho). 93

Figura 4.25 Espectro de emissão da amostra base: (a) após a excitação em 250 nm e (b) após a excitação em 340 nm. As curvas em vermelho referem-se a emissão a 6K e, as curvas em preto a emissão a 300 K. 94

Figura 4.26 (a) Sobreposição do espectro de emissão após excitação em 320 nm, da amostra de LSCAS com 0,05% de Tb e, o espectro de emissão da amostra base (dividido por um fator de 1,5). (b) e (c) Apresentam os espectros atribuídos a base e ao íon, respectivamente. 95

Figura 4.27 (a). Espectros de excitação ($T = 6$ K) para a amostra base de LSCAS. As curvas em azul e em preto referem-se a λ_{obs} de 430 e 545 nm, respectivamente. (b) Detalhe para o espectro de excitação apresentado em (a) na região de comprimentos de onda entre 275 e 400 nm 96

Figura 4.28 Comparação entre os espectros de excitação ($\lambda_{\text{obs}} = 545$ nm) da amostra de LSCAS não dopada (azul) e o da amostra com 0,05% em massa de Tb (vermelho). Ambos os espectros foram obtidos a temperatura de 6K. 98

Figura 4. 29 Espectro normalizado que apresenta a sobreposição entre os espectros de absorção do Tb^{3+} e Tb^{4+} e o espectro de emissão do Tb^{3+} na amostra LSCAS. No detalhe é apresentado um

diagrama simplificado do mecanismo de energia entre o $Tb^{3+} \rightarrow Tb^{4+}$. Reproduzido de Sontakke *et al.* [5]. 99

Figura 4.30 Espectros XANES na borda L_3 do Tb para as amostras LSCAS. As curvas em azul, vermelho e verde, referem-se as concentrações de 0,2; 0,5 e 15,0 % em massa de Tb, respectivamente. As linhas em preto (Tb_2O_3) e cinza (Tb_4O_7), referem-se aos óxidos utilizados como referência para o Tb^{3+} e o Tb^{4+} , respectivamente. 100

Figura 4.31 (a). A curva contínua em preto representa a seção de choque de absorção da matriz LSCAS dopada com 2,0% em massa de CeO_2 . (b) Para a mesma amostra temos o espectro de excitação (em azul pontilhado) monitorando a emissão em 410 nm e o espectro de emissão (em azul contínuo) após excitação em 320 nm. Reproduzidos da ref. [83]. 101

Figura 5.1 Área integrada das emissões do nível 5D_3 (I_A) dividida pela área integrada das emissões do nível 5D_4 (I_V) para diferentes materiais dopadas com íons Tb. Dados obtidos nas referências [5], [6], [8], [9], [47], [84]. 104

Figura 5.2 Esquema de níveis do íon Tb^{3+} . As setas sólidas indicam a excitação (R_{14}) e as taxas de decaimento radiativo. Indicamos a taxa de relaxação cruzada (W_{43CR}) por linha tracejada, assim como o decaimento multifônon (MF). 105

Figura 5.3: Comparação entre os valores da razão I_A/I_V determinados pela Eq. (5.7) e os valores experimentais, calculados por meio da área integrada das emissões da Figura 4. 5 para as diferentes concentrações de Tb. O parâmetro $x = W_{41rad} + W_{42rad}W_{43rad} = 1,1$ foi determinado a partir do espectro de emissão para a amostra com 0,05% de Tb ($N_t = 4,7 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$). 106

Figura 5.4 Comparação entre os valores determinados pela Eq.5.7 (indicados por quadrado) e a razão I_A/I_{Vexp} (indica por círculos). De (a)-(c) os dados referem-se a matrizes fluoro borato, aluminossilicato e zinco fosfato obtidos por Sales *et al.* [9], Sontakke *et al.* [6] e Kesavulu *et al.* [8]; respectivamente. Em (d) destacamos os resultados de (a)-(c) na região em que a concentração de Tb é inferior a $2,0 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 107

Figura 5.5 Diagrama parcial de energia do íon Tb^{3+} com a representação dos principais processos de transferência de energia e emissões após a excitação em 488 nm 108

Figura 5.6 Dependência temporal das populações dos níveis 5D_4 (n_3) e 5D_3 (n_4). Em todas as simulações as curvas contínuas (em vermelho, azul escuro e verde escuro) foram obtidas utilizando λ_1 e λ_2 dados pela Eq. (5.20). Já as curvas tracejadas (rosa, ciano e verde claro) foram determinadas a partir de λ_1 e λ_2 fornecidos pelas Eqs. (5.21)– (5.22), respectivamente. Nas simulações de (a)-(d) utilizamos os valores de $\tau_4=1$; $\tau_3= 2\tau_4$; $\gamma= 1$ e $\sigma_{esa}= 100\sigma_g$. Em (a) observa-se a comparação das soluções (curvas contínuas e tracejadas) para $n_3(t)$ utilizando os valores de s iguais a 0,0001; 0,001 e

0,01. (b) A simulação fornecida em (a) para $n_3(t)$ é apresentada em escala dilogarítmica. (c) Similarmente, temos a comparação para as soluções para $n_4(t)$ utilizando os valores de s iguais a 0,0001; 0,001 e 0,01. (d) A simulação fornecida em (c) para $n_4(t)$ é apresentada em escala dilogarítmica. As curvas obtidas para os valores de s iguais a 0,0001 e 0,001 foram multiplicadas por valores convenientes para permitir a melhor observação. Os fatores de multiplicação estão indicados nas simulações..... 112

Figura 5.7 Valores do tempo de decaimento efetivo (τ_{eff}) determinados a partir do ajuste das curvas simuladas para a parte transiente da Eq. (5.18) para diferentes valores do parâmetro s 113

Figura 5.8 Espectro de emissão anti-Stokes (*upconversion*) das transições $^5D_3 \rightarrow ^7F_{j=3,4,5,6}$ e das emissões Stokes ($^5D_4 \rightarrow ^7F_{j=3,4,5,6}$), obtidas pela excitação em 488 nm com o laser de Ar^+ . A linha atribuída a excitação foi removida do espectro. 114

Figura 5.9 Transiente da fluorescência anti-Stokes após a excitação em $\lambda_{ex}=488nm$ ($P= 31$ mW). O ajuste utilizando a Eq. (5.24) durante o bombeio (τ_+), nos fornece a curva em vermelho com $\tau_3=1,9$ ms e $\tau_4= 0,62$ ms. O ajuste do decaimento do nível 5D_3 ($\tau_- = \tau_4$) nos fornece $\tau_4= 0,67$ ms. 115

Figura 5.10 Dependência das emissões a partir do nível 5D_4 (identificadas como I_v) com a intensidade de excitação; para as amostras de LSCAS com diferentes concentrações de Tb. 116

Figura 5.11 Dependência linear da razão I/I_G com a intensidade de excitação para a amostra de LSCAS dopada com 1,0% de Tb. A partir da solução estacionária da Eq.(5.26) determinamos $I_{seff}= 2.5 \times 10^6$ W/cm². 117

Figura 5.12 Simulação em escala dilogarítmica da saturação das emissões I_v com o aumento do valor da razão σ_{esa} / σ_g [16]. 118

Figura 5.13 (a)- (f) Dependência temporal do decaimento para a transição $^5D_3 \rightarrow ^7F_6$ nas amostras de LSCAS dopadas com diferentes concentrações de Tb. Para cada concentração de Tb apresentamos duas curvas com $P \sim 30$ mW e $P \sim 250$ mW. 119

Figura 6.1 (a) Perfil de Z-scan de fenda fechada ($S = 0,3$) da amostra CAS com 0,5% de Tb^{3+} representado pelos quadrados pretos. Os círculos cinza representam o sinal de fenda aberta ($S= 1,0$). (b) Dependência entre o sinal de fenda fechada (ΔTpv) e a intensidade de excitação. A barra de erro atribuída a cada ponto, refere-se a média das dispersões para as três medidas realizadas para cada ponto. 122

Figura 6.2 Transientes típicos para a amostra CAS dopada com 0,5% de Tb, nas posições de pico e vale, em uma medida de Z-scan de fenda fechada. 122

Figura 6.3 Transientes da medida de Z-scan de Fenda Fechada nas posições de pico (a) e vale (b) para as potências de 27, 44, 64, 100, 140 e 180 mW. Em (c) apresentamos a dependência temporal $S(t)$ para a potência de 180 mW, na posição de pico, (d) apresenta a dependência temporal do $\text{Log}[1-S(t)/A]$ para a potências de 180 mW, construída a partir do item (c). Já em (e) e (f) temos, respectivamente, a dependência do τ e da A com a potência de excitação; no pico (quadrados pretos) e no vale (círculos vermelhos).....	123
Figura 6.4 Comparação do sinal de Z-scan de fenda fechada ($S=0,3$) para uma mesma potência de excitação ($P=140$ mW), nas amostras de CAS (círculos vermelhos) e LSCAS (quadrados pretos) dopadas com 0,5% em massa de Tb. Por meio do ajuste pela Eq.(3.1), obtivemos para a amostra de CAS $\Delta\Phi_0 = (0,039 \pm 0,01)$ rad e $Z_c = (0,20 \pm 0,1)$ cm e; para a amostra de LSCAS $\Delta\Phi_0 = (0,336 \pm 0,006)$ rad e $Z_c = (0,20 \pm 0,1)$ cm.	124
Figura 6.5 Comparação entre o sinal de fenda aberta coletado para a potência de 140 mW, entre as amostras de LSCAS (quadrados pretos) e a amostra de CAS (círculos vermelhos). A curva em preto é dada pela Eq.(3.6). Utilizando-a determinamos o $\Delta\Phi_0 = (0,0045 \pm 0,0002)$ e $Z_c = (0,17 \pm 0,2)$ cm.....	125
Figura 6.6 Transientes da medida de Z-scan de Fenda Fechada nas posições de pico (a) e vale (b) para as potências de 27, 44, 64, 101, 141 e 180 mW na amostra de LSCAS com 0,5% de Tb. O ajuste pela soma de duas exponenciais (em vermelho) nos fornecem as amplitudes (A_1 e A_2) e o tempos de decaimento (τ_1 e τ_2) dos transientes. Em (c) e (d) temos, respectivamente, a dependência dos valores de τ_1 e τ_2 e das amplitudes A_1 e A_2 com a potência de excitação na posição de pico. Em (e) apresentamos a dependência temporal do $\text{Log}[1-S(t)/A]$ para as potências de 27 e 180 mW no pico e, em (f) a dependência temporal do $\text{Log}[S(t)/A]$ para as mesmas potências na posição de vale. No detalhe da Figura (e) destacamos o decaimento até 1,0 ms.....	126
Figura 6.7 (a) Perfis de Z-scan de fenda fechada aferidos em diferentes tempos finais. Nestas medidas mantivemos fixos a potência de excitação ($P=140$ mW) e o tempo inicial de aquisição ($t_i = 25$ μ s). A partir das Eq. (3.1) e (3.5), determinamos a dependência dos parâmetros $\Delta\Phi_0$ e do ΔZ_{pv} com o tempo final de aquisição, como apresentado em (b) e (c), respectivamente.	127
Figura 6.8 (a) Perfil de Z-scan de fenda fechada ($P= 140$ mW) para diferentes tempos iniciais (t_i) e finais (t_f) de aquisição. As condições indicadas por I, II e III, podem ser consultadas na Tabela 6.1. (b) Destaque para a região em $z>0$ para as curvas I e II presentes em (a).	129
Figura 6.9 (a)-(f) Variação $\Delta\Phi_0$ nas medidas de fenda fechada ($S = 0,3$) para as amostras de LSCAS com diferentes concentrações de Tb^{3+}	130

Figura 6.10 Dependência entre a razão $\Delta T_{pv}/I_0$ e a intensidade de excitação (I_0) para a amostra LSCAS com 0,5% de Tb^{3+} . O ajuste linear nos fornece $\Delta T_{pv}/I_0 = (7,5 \pm 0,2) \times 10^{-11} I_0 + (2,6 \pm 0,1) \times 10^{-6}$ 132

Figura 6.11 (a)-(f) Dependência entre a razão $\Delta T_{pv}/I_0$ e a intensidade de excitação (I_0) para as amostras de LSCAS com diferentes concentrações de Tb^{3+} 133

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 Configuração eletrônica, raios atômicos e iônicos da série dos lantanídeos [28], [29].	33
Tabela 2.2: Cálculo da constante de Gladstone-Dale para o vidro CAS [50].	46
Tabela 3.1: Densidade de íons dopantes das amostras de LSCAS em unidades de íons/cm ³ e a espessura (L) das amostras.	58
Tabela 4. 1 Comparação da seção de choque de absorção da transição $^7F_6 \rightarrow ^5D_4$ para o íon Tb em diferentes matrizes.	71
Tabela 4. 2: Tempos de decaimento dos níveis 5D_3 e 5D_4 em diferentes matrizes vítreas dopadas com Tb ³⁺	76
Tabela 4.3 Posição da banda de transferência de carga do Tb ⁴⁺ em óxidos. Dados da Ref. [80].	98
Tabela 5.1 Valores da intensidade de saturação efetiva (I_{seff}) para as diferentes concentrações de Tb.	117
Tabela 6.1 Medidas de Z-scan de fenda fechada em diferentes tempos iniciais e finais de aquisição para três potências distintas (70, 140 e 230 mW).	128
Tabela 6.2 Valores dos parâmetros não lineares n_2' , n_4' , $\Delta\alpha p$ e $\Delta\alpha p^*$, para as amostras de LSCAS dopadas com diferentes concentrações de Tb ³⁺	132

Sumário

Capítulo 1 – Introdução	25
1.1 Motivação.....	27
1.2 Objetivos	28
1.3 Organização do Trabalho	29
Capítulo 2- Fundamentação teórica	31
2.1 Transições $4f \rightarrow 4f$	35
2.2 Transições $4f \rightarrow 4f^{N-1}5d$	36
2.3 Processos de transferência de energia	39
2.4 O íon Térbio	41
2.5 Características da matriz aluminossilicato de cálcio	42
2.6 Polarizabilidade eletrônica e o índice de refração.....	45
Capítulo 3- Materiais e métodos	57
3.1 Preparação das amostras.....	57
3.2 Medidas espectroscópicas	58
3.2.1 Absorções óptica.....	59
3.2.2 Espectros de Excitação	59
3.2.3 Luminescência Stokes e tempos de decaimento	60
3.2.4 Luminescência anti-Stokes e tempos de decaimento	61
3.2.5 Espectros Raman	62
3.2.6 Medidas de Z-scan.....	62
Capítulo 4 - Resultados Espectroscópicos	69
4.1 Revisão da literatura: A espectroscopia dos materiais dopados com Tb.....	69
4.2 Efeitos da concentração de sílica na luminescência do Tb.....	77
4.2.1 Espectro de absorbância.....	78
4.2.2 Espectros de excitação	80
4.2.3 Espectro de emissão Stokes	81
4.2.4 Espectros de emissão por <i>Upconversion</i>	83

4.3 Efeitos dependentes da concentração de Tb_4O_7	85
4.3.1 Espectros de absorção, E_g e Raman	85
4.3.2 Espectros de excitação	89
4.3.3 Espectros de Luminescência Stokes	91
Capítulo 5: Equações de taxa na análise quantitativa das emissões	103
5.1 Emissões Stokes ($\lambda_{ex}= 325$ nm)	103
5.2 Emissões anti-Stokes ($\lambda_{ex}= 488$ nm)	108
Capítulo 6: Medidas de Z-scan	121
6.1 Influência da concentração de sílica em medidas de refração não linear para as amostras de CAS e LSCAS dopadas com 0,5% em massa de Tb.....	121
6.2 Influência da concentração de Tb nas medidas de refração não linear nas amostras de LSCAS	129
Capítulo 7: Conclusão	135
Referências	137
Apêndice A: Interação da luz com o meio no regime linear	143
Apêndice B: Curvas de transmitância dos filtros FGB25S (preto) e FG515 (vermelho).	149
Apêndice C: Teoria de integral de difração de Fresnel–Kirchhoff	150

Capítulo 1 – Introdução

Terras-raras (TR) é a denominação atribuída ao grupo formado pelos elementos químicos Escândio, Ítrio e pelos 15 elementos químicos da série dos lantanídeos (TR = Sc, Y, La-Lu). Os íons trivalentes deste grupo (TR^{3+}) são dotados de propriedades ópticas fascinantes. A luminescência no visível, por exemplo, característica de transições intraconfiguracionais $4f \rightarrow 4f$ dos TR^{3+} , possui inúmeras aplicações em nosso cotidiano em sensores, lâmpadas fluorescentes, fibras ópticas, etc [1, 2]. Na Figura 1.1 listamos alguns dos usos dos TR^{3+} , em diferentes áreas do conhecimento. Todas estas aplicações só fazem crescer o consumo anual de íons TR^{3+} , atualmente estimado entre 130.000 e 140.000 toneladas/ano [3].

A grande relevância destes materiais tem motivado um contínuo crescimento nos estudos teóricos e experimentais de materiais dopados com íons TR. Isso porque, propriedades como a intensidade de emissão dos TR^{3+} dependem intrinsecamente de fatores como a seção de choque de absorção, a presença de defeitos e a influência de diversos processos de transferência de energia (TE).

Figura 1.1 Algumas aplicações ópticas dos íons terras-raras em diferentes áreas

O elemento químico Tértio (Tb) analisado neste projeto de doutorado, é predominantemente encontrado na natureza com valência 3+. Entretanto, também pode apresentar as valências, 4+ e 2+, sendo que esta última é a menos provável.

O Tb^{3+} apresenta emissões na região do UV-Vis que se estendem do violeta (~380 nm) ao vermelho (~ 620 nm). Estas emissões ocorrem a partir dos níveis 5D_3 e 5D_4 . Já o Tb^{4+} não apresenta decaimentos radiativos na região do UV-Vis [4, 5]. Em materiais em que o Tb apresenta ambas as valências (4+ e 3+), o Tb^{4+} é um importante centro de desexcitação do Tb^{3+} , tal como ilustrado na Figura 1.2. Observa-se que parte da população que se encontra nos níveis excitados 5D_3 e 5D_4 do Tb^{3+} , pode ser transferida para o Tb^{4+} , diminuindo a eficiência de emissão radiativa do sistema. Além deste processo de TE que envolve íons Tb de diferentes valências, diversos outros processos de TE podem afetar as emissões de materiais dopados com Tb^{3+} .

Figura 1.2 Representação esquemática do diagrama parcial de níveis de energia do Tb nas valências 3+ e 4+. Adaptado de [5].

É bem conhecido, por exemplo, que a intensidade das emissões na região do UV-azul (a partir do nível 5D_3) é fortemente influenciada pelo processo de relaxação cruzada (CR- *cross relaxation*) [5–7]. A CR promove o decaimento de maneira não radiativa de parte da população do nível 5D_3 para o nível 5D_4 , diminuindo drasticamente as emissões UV-azul com o aumento da concentração de Tb^{3+} [8, 9]. Além da CR, outros processos de TE, atribuídos a conversão ascendente de energia, são reportados em materiais dopados com Tb^{3+} . Um exemplo é a saturação da emissão verde [10, 11], observada a partir da excitação no nível 5D_4 , como verificado por Raue *et al.* [11]. Os pesquisadores reportaram uma forte limitação das emissões com origem neste nível, em fósforos dopados com Tb^{3+} . Similarmente, Mhulheim *et al.* [12] também observaram

uma forte saturação da fluorescência verde, em fibras de sílica dopadas com Tb^{3+} após excitação do nível $^5\text{D}_4$. Em ambos os casos, este efeito de depopulação do nível $^5\text{D}_4$, foi atribuído ao processo de absorção de estado excitado (ESA- *excited state absorption*).

Todas estas rotas de TE apresentam influência direta na eficiência de dispositivos ópticos, optoeletrônicos e fotônicos que utilizem o Tb^{3+} como dopante. Em especial, para a ação laser, estes processos são um canal de perda nas emissões radiativas, que muitas vezes limitam a viabilidade dos materiais. Yamashita e Ohishi [10], por exemplo, relataram a ação laser em fibras de fluoreto dopadas com Tb^{3+} ($^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$, emissão no verde). No entanto, após a excitação do nível $^5\text{D}_4$ o processo de absorção do estado excitado, ocasionou uma rápida saturação das emissões, restringindo o ganho laser a potências inferiores a 18 mW.

A operação eficiente de um laser de Tb (cw) no verde e no amarelo só foi demonstrada recentemente por Metz *et al.* [13]. Estes pesquisadores obtiveram potências de aproximadamente 300 mW para diferentes cristais fluoretos. Neste caso, a escolha de cristais fluoretos foi determinante para estes resultados, uma vez que nesta matriz os processos de conversão ascendentes de energia foram minimizados devido à alta energia dos níveis $4\text{f}^{\text{N}-1}5\text{d}^1$ e a baixa energia de fônon dos cristais fluoretos. De fato, a espectroscopia de materiais dopados com Tb^{3+} é muito sensível ao campo cristalino hospedeiro, devido aos relativamente baixos valores de energia dos níveis $4\text{f}^{\text{N}-1}5\text{d}^1$. Esta característica está associada a diversas das observações peculiares de sistemas dopados com Tb que abordaremos ao longo desta tese.

1.1 Motivação

O estudo dos processos de TE tem grande relevância em qualquer aplicação que se valha da emissão dos íons TR. Compreender qualitativa e quantitativamente como a dinâmica das populações dos estados excitados é alterada, possibilita aprimorar as condições de uso destes materiais. Há, desde modo, um contínuo desafio em correlacionar à composição vítrea às propriedades termo-ópticas observadas.

O grupo de Espectroscopia de Sólidos no IFSC/USP tem realizado diversos trabalhos com vidros aluminato de cálcio durante as duas últimas décadas; especialmente com os vidros aluminosilicato de cálcio dopados com diferentes íons TR.

Entre inúmeras composições vítreas já analisadas, a matriz com 7% (em peso) de sílica obteve vários casos de sucesso quanto a ação laser, devido a um conjunto de propriedades bastante atrativas. Apresenta alta transmissão do UV ao infravermelho (até 5,5 μm), boa qualidade óptica, energia de fônon moderada ($\sim 800\text{ cm}^{-1}$), condutividade térmica da ordem de 15 mW/cm.K, difusividade térmica da ordem de $5 \times 10^{-3}\text{ cm}^2/\text{s}$ e boa estabilidade química [13–15]. Todas estas propriedades possibilitaram o ganho laser em 1077 [17], 1037 [18] e 1540 nm [19] em amostras dopadas com Nd^{3+} , Yb^{3+} e Er^{3+} , respectivamente.

Motivados por estas características dos vidros aluminosilicatos de cálcio, analisamos matrizes com 7% e 34% (em peso) de sílica dopadas com o íon Tb^{3+} . Até o momento, o comportamento de saturação das emissões verdes e/ou o elevado processo de conversão ascendente de energia observados na matriz com 7% de SiO_2 , ainda não foram plenamente compreendidos. Acreditamos que ser de grande relevância para a área, sermos capaz de prever (e alterar) as respostas destes materiais quando expostos à radiação eletromagnética. Para tanto, faz-se necessário analisar como os diversos processos de TE afetam a dinâmica das populações dos níveis emissores.

1.2 Objetivos

Este trabalho tem por objetivo o estudo das propriedades espectroscópicas dos íons Tb^{3+} em vidros aluminosilicato de cálcio com 7 e 34% (em massa) de sílica. Para tanto, analisaremos de modo qualitativo e quantitativo os processos de TE presentes, utilizando-se de um sistema de equações de taxa para as luminescências Stokes ($\lambda_{\text{exc}} = 325\text{ nm}$) e anti-Stokes ($\lambda_{\text{exc}} = 488\text{ nm}$). A fim de prover uma clara argumentação, a discussão será fundamentada em diversas medidas espectroscópicas, tais como: medidas de absorção, excitação, emissão e tempo de decaimento.

Adicionalmente utilizaremos a técnica de Z-scan resolvida no tempo para investigar a presença de não-linearidades óticas. Estas medidas possibilitam o cálculo dos valores da parte real (n_2') e imaginária (n_2'') do índice de refração não-linear, da diferença de polarizabilidade ($\Delta\alpha$) e da variação da seção de choque de absorção ($\Delta\sigma$) entre os estados excitados e o nível fundamental do íon Tb^{3+} .

1.3 Organização do Trabalho

O presente trabalho encontra-se dividido nos sete capítulos, descritos a seguir:

O Capítulo 1 apresenta a motivação e os objetivos do trabalho.

O Capítulo 2 fornece uma breve fundamentação dos conceitos a serem utilizados no decorrer desta tese.

O Capítulo 3 descreve a técnica de preparação das amostras, os procedimentos e configurações experimentais utilizados em nossas medidas.

O Capítulo 4 apresenta uma análise das diversas medidas espectroscópicas realizadas. Nele discutimos medidas de absorção, emissão (Stokes e anti-Stokes), excitação e tempo de decaimento nas amostras LSCAS (*Low Silica Calcium Aluminosilicate glass*, $\text{SiO}_2 = 7\%$ em massa) dopadas com diferentes concentrações de Tb^{3+} (0,05 - 15% em massa). Os resultados espectroscópicos para a amostra de LSCAS dopada com 0,5% em massa de Tb, são comparados com os determinados para a CAS (*Calcium Aluminosilicate glass*, $\text{SiO}_2 = 34\%$ em massa) dopada com a mesma concentração de Tb. Adicionalmente apresentamos medidas de excitação e emissão, a baixas temperaturas, para a amostra de LSCAS pura (0% de Tb) e com 0,05% em massa de Tb.

No capítulo 5 apresentamos e discutimos os sistemas de equações de taxas em que analisamos a dinâmica temporal das populações dos níveis metaestáveis $^5\text{D}_4$ e $^5\text{D}_3$. Discussões acerca de soluções estacionárias e da dependência com a potência de excitação, também são apresentadas.

O Capítulo 6 apresenta resultados da técnica de Z-scan resolvida no tempo. Apresentamos os valores determinados da parte real (n_2') e imaginária (n_2'') do índice de refração não linear. Adicionalmente investigamos a presença de termos de mais altas ordens.

O capítulo 7 traz por fim, conclusões e perspectivas acerca de todo trabalho desenvolvido.

Capítulo 2- Fundamentação teórica

As propriedades espectroscópicas dos íons TR, como a estreita largura de linha emissão, são analisadas a mais de um século, como se observa nos trabalhos pioneiros de Bethe, Kramers e Becquerel [20]. Ao longo deste capítulo apresentaremos uma breve discussão sobre as propriedades espectroscópicas das transições eletrônicas $4f^N \rightarrow 4f^N$ e $4f^N \rightarrow 4f^{N-1}5d^1$ dos íons TR. Destacamos alguns modelos presentes na literatura que nos permitem determinar, por exemplo, a influência da composição vítrea nas transições $4f^N \rightarrow 4f^{N-1}5d^1$ [21], [22] e na polarizabilidade (linear e não linear). Adicionalmente, apresentamos uma descrição sucinta das propriedades termo-ópticas das matrizes aluminossilicato de cálcio utilizadas neste trabalho.

Há uma rica literatura acerca de materiais dopados com os íons TR. Este interesse se justifica pelo vasto número de transições eletrônicas que podem ser exploradas na região que se estende do ultravioleta (UV) ao infravermelho (IV), como apresentado no diagrama parcial de níveis de energia na Figura 2.1 [23]. Esta é certamente uma das características que transformaram os cristais e vidros dopados com TR nos materiais mais usados como meios ativos em lasers de estado sólido, com ação laser já reportada em mais de 300 combinações distintas [24– 26]. Os TR formam cátions bivalentes, trivalentes ou tetravalentes, entre os quais os TR^{3+} possuem tipicamente, a configuração mais estável. Na Tabela 2.1, apresentamos a configuração eletrônica para os TR neutros e para os trivalentes. Do Ce^{3+} ($N=1$) até o Yb^{3+} ($N=13$) observa-se que os TR^{3+} tem em comum a camada $4f^N$ semipreenchida.

Figura 2.1 Diagrama parcial de níveis de energia dos TR^{3+} na matriz LaF_2 . Adaptado de [27]

Os elétrons 4f pertencem a uma camada mais interna e são protegidos da interação com os ligantes pelas camadas externas (fechadas) $5s^2 5p^6$ [28]. Deste modo, interagem fracamente com os elétrons dos átomos vizinhos. Este fenômeno é conhecido como blindagem e provoca uma redução no raio atômico em torno de 20% nos elementos do La a Lu (contração lantanídea).

Tabela 2.1 Configuração eletrônica, raios atômicos e iônicos da série dos lantanídeos [28], [29].

Número atômico	Símbolo químico	TR	TR ³⁺	Raio atômico (Å)	Raio iônico (3+) (Å)
57	La	[Xe]5d ¹ 6s ²	[Xe]4f ⁰	1,88	1,06
58	Ce	[Xe]4f ¹ 5d ¹ 6s ²	[Xe]4f ¹	1,82	1,03
59	Pr	[Xe]4f ³ 6s ²	[Xe]4f ²	1,83	1,00
60	Nd	[Xe]4f ⁴ 6s ²	[Xe]4f ³	1,81	0,99
61	Pm	[Xe]4f ⁵ 6s ²	[Xe]4f ⁴	1,81	0,98
62	Sm	[Xe]4f ⁶ 6s ²	[Xe]4f ⁵	1,80	0,96
63	Eu	[Xe]4f ⁷ 6s ²	[Xe]4f ⁶	2,04	0,95
64	Gd	[Xe]4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	[Xe]4f ⁷	1,77	0,94
65	Tb	[Xe]4f ⁹ 6s ²	[Xe]4f ⁸	1,76	0,93
66	Dy	[Xe]4f ¹⁰ 6s ²	[Xe]4f ⁹	1,76	0,90
67	Ho	[Xe]4f ¹¹ 6s ²	[Xe]4f ¹⁰	1,77	0,90
68	Er	[Xe]4f ¹² 6s ²	[Xe]4f ¹¹	1,76	0,88
69	Tm	[Xe]4f ¹³ 6s ²	[Xe]4f ¹²	1,73	0,87
70	Yb	[Xe]4f ¹⁴ 6s ²	[Xe]4f ¹³	1,94	0,86
71	Lu	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²	[Xe]4f ¹⁴	0,93	0,93
Número atômico 54	Símbolo químico Xe	Configuração eletrônica 1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁶ 4d ¹⁰ <u>5s²5p⁶</u> camada fechada			

A estrutura dos níveis de energia dos íons TR³⁺ de configuração 4f^N é influenciada por diferentes interações; geralmente divididas em duas componentes. Uma devido ao efeito intraiônico (com contribuição da repulsão eletrostática entre os elétrons 4f, do acoplamento do momento angular spin-órbita, bem como da interação de configuração 4f^N com configurações excitadas) e outra, ocasionada pelas interações com os ligantes, que deve ser levada em conta em estudos no estado sólido, pois decorre de efeitos externos das cargas circunvizinhas (campo cristalino) sobre os elétrons 4f. Estas interações promovem o desdobramento dos níveis de 4f^N em uma grande quantidade de níveis eletrônicos. Na Figura 2.1 apresentamos um desenho esquemático do desdobramento dos níveis eletrônicos do íon Tb³⁺ (4f⁸).

Figura 2.2 Desenho esquemático do desdobramento dos níveis eletrônicos do íon Tb^{3+} ($4f^8$). Figura adaptada de [30].

Observa-se que o íon livre Tb^{3+} , ou qualquer ou íon TR^{3+} , estão inicialmente sujeitos apenas a interação coulombiana e apresentam estados do tipo ^{2S+1}L , onde S é o momento angular total do spin e L é o momento angular orbital total. A degenerescência destes estados é quebrada, quando os ligantes se aproximam deste íon central para formar um dado composto. Isso porque, estes ligantes possuem carga elétrica e constituem o ambiente cristalino (ou ambiente químico) que interagem com o íon Tb^{3+} . Sob a ação deste campo cristalino os níveis podem se desdobrar (efeito Stark) em até $2J+1$ subníveis (em que J indica o momento angular total), dependendo da simetria local e do número de elétrons. Vale ressaltar que devido a blindagem eletrônica dos níveis $5s^2 5p^6$ sobre os estados $4f^N$, o desdobramento dos níveis eletrônicos causado pelo efeito Stark é pequeno ($\sim 10^2 \text{ cm}^{-1}$) [26, 28].

Por outro lado, os níveis $4f^{N-1}5d$ dos lantanídeos sofrem forte ação do campo cristalino, ocasionada pela intensa interação dos elétrons 5d com os ânions vizinhos da matriz que altera a posição destes níveis, como apresentado na Figura 2.3. No caso do Ce^{3+} , por exemplo, quando o íon se encontra na matriz $LiYF_4$ (um cristal fluoreto), a emissão do nível 5d se localiza em $32\,300 \text{ cm}^{-1}$ ($\sim 310 \text{ nm}$). Entretanto, quando o Ce^{3+} é utilizado como dopante em sulfetos, como o Lu_2S_3 , a emissão se localiza no vermelho, em $16\,600 \text{ cm}^{-1}$ ($\sim 600 \text{ nm}$) [1].

Figura 2.3 Representação esquemática da influência do ambiente químico (campo cristalino) em níveis de configuração $4f$ e $4f^{N-1}5d$ [1].

Nas duas próximas seções, discutimos algumas das propriedades espectroscópicas das diferentes transições eletrônicas observadas nos TR^{3+} .

2.1 Transições $4f \rightarrow 4f$

A energia das transições $4f - 4f$ depende, evidentemente, do TR avaliado. Entretanto, geralmente, são observadas na região do IV ao UV próximo (até $\sim 40\,000\text{ cm}^{-1}$), com destaque para região do visível, como observamos na Figura 2.1 Os espectros (emissão e absorção) correspondentes às transições $4f^N \rightarrow 4f^N$, possuem as seguintes características gerais [1, 2, 29]:

- (i) Largura de linha bastante estreita, com valores de força do oscilador (f) típicos entre 10^{-7} e 10^{-5} , variando com a temperatura e com características do ambiente químico (meio cristalino ou meio amorfo). Tipicamente, a largura de linha à meia altura em cristais, apresentam valores entre 10 cm^{-1} e 100 cm^{-1} (transições $d \rightarrow d$ têm valores típicos da ordem de 1000 cm^{-1}).
- (ii) Longo tempo de vida dos estados metaestáveis ($10^{-2} - 10^{-4}\text{ s}$) e eficiência quântica tipicamente elevada.
- (iii) Outra característica destas transições é a pequena influência exercida pelo ambiente químico em que os íons se encontram, isto é, estas

transições são pouco sensíveis ao campo cristalino. Vejamos, por exemplo, o caso do nível $^2P_{7/2}$ do íon Nd^{3+} . Quando o neodímio é utilizado como dopante no LaF_3 , esta transição se localiza em $23\,470\text{ cm}^{-1}$. Substituindo esta matriz pelo $Y_3Al_5O_{12}$ a variação na posição do nível $^2P_{7/2}$ é de apenas 330 cm^{-1} , apesar da grande diferença na “força” do campo cristalino entre as duas matrizes [25]. Voltaremos a discutir a influência da matriz hospedeira na seção 2.4.

2.2 Transições $4f \rightarrow 4f^{N-1}5d$

As transições $4f^N \rightarrow 4f^{N-1}5d$ são observadas no UV e VUV (ultravioleta no vácuo, $\lambda < 200\text{ nm}$). As exceções ocorrem para os íons Ce^{3+} e Tb^{3+} que podem apresentar absorções em energias mais baixas (λ próximos de 250 nm para o Tb^{3+}), dependendo da matriz em que o dopante se encontra. Estas transições, em oposição as transições $4f \rightarrow 4f$, são permitidas por paridade e/ou por spin. Como consequência, apresentam como características gerais [2, 29]:

- (i) Altas seções de choque de absorção ($\sigma_{ab} = 10^{-18} - 10^{-17}\text{ cm}^2$), com largas bandas de absorção;
- (ii) Tempo de vida dos níveis curtos (μs e ns), como observado para os íons Ce^{3+} , Pr^{3+} e Nd^{3+} que apresentam valores entre 10 e 50 ns;
- (iii) Elevada influência do ambiente químico, ou seja, forte influência do campo cristalino.

Na Figura 2.4 [33] observamos a energia das transições $4f^{N-1}5d$ em íons Ln^{3+} livres, $E(Ln, \text{livre})$. Verifica-se que os íons Ce^{3+} , Pr^{3+} e Tb^{3+} , apresentam as menores energias para as transições $4f^{N-1}5d$ entre os Ln^{3+} (íons livres).

Dorenbos [20, 21] realizou uma extensa pesquisa acerca do decréscimo de energia $4f^{N-1}5d^1$ dos íons Ln^{3+} em diferentes matrizes. A partir de valores presentes em espectros de absorção e/ou emissão, avaliou a influência da matriz (A) e do íon lantanídeo trivalente (Ln) sobre os valores de energia, $E(Ln, A)$. Desta análise, verificou que é possível determinar a posição dos níveis $4f^{N-1}5d$ dos íons TR^{3+} em diferentes matrizes, com uma precisão de $\sim 800\text{ cm}^{-1}$.

Figura 2.4 Energia das transições $4f^{N-1}5d$ para os íons Ln^{3+} livres. Os pontos em vermelho referem-se a transições permitidas por spin, enquanto as indicadas em preto referem-se a transições proibidas por spin. Adaptada de Dorenbos [33].

Deste modo, partindo do valor da energia do íon livre Ce^{3+} ($E^{4f5d} = 49\,340\text{ cm}^{-1}$) e de termos relacionados a diferenças de energia da matriz e do lantanídeo analisado, estabeleceu a seguinte relação:

$$E(Ln, A) = 49\,340 - D(A) + \Delta E^{(Ln, Ce)} \quad (2.2)$$

em que $D(A)$ é o termo que indica a influência do campo cristalino da matriz, $\Delta E^{(Ln, Ce)}$ é a diferença de energia entre o nível $4f^{N-1}5d$ do Ce^{3+} e o íon analisado.

Para exemplificar a validade da Eq. (2.2), vamos determinar a energia do primeiro nível $5d$ do íon Tb^{3+} (9D), no cristal YAG. Na Figura 2.4 verifica-se que o íon Tb^{3+} apresenta um acréscimo de energia com relação ao Ce^{3+} ^[1], de $\Delta E^{(Tb, Ce)} = (6\,300 \pm 900\text{ cm}^{-1})$ [33]. A partir dos dados presentes na ref. [33], verificamos que no cristal YAG ($Y_3Al_5O_{12}$), o Ce^{3+} apresenta um decréscimo de energia com relação ao íon livre de $D(YAG) = (26\,654 \pm 600\text{ cm}^{-1})$. Assim, determinamos $E(Tb, YAG) = (28\,986 \pm 1\,500\text{ cm}^{-1})$. Este valor apresenta boa concordância com o observado na literatura. Em cerâmicas Tb:YAG, por exemplo, os pesquisadores reportaram o valor de $\sim 30\,900\text{ cm}^{-1}$ (323 nm), para as transições de $4f^{N-1}5d$, em medidas de espectros de excitação [34].

¹Os íons Tb^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} e Tm^{3+} apresentam transições $4f^{N-1}5d$, permitidas e proibidas por spin. No cálculo exemplificado, utilizamos os valores de $\Delta E^{(Tb, Ce)}$ para a transição observada em menor energia (proibida por spin). Estas transições são representadas pelos quadrados em preto na Figura 2.4.

Figura 2.5: Energia da primeira transição $4f^{N-1}5d$ permitida por spin para os Ln em função da energia do íon Ce^{3+} no mesmo composto. Os pontos cheios referem-se a dados derivados de espectros de emissão. Os três pontos representados por quadrados com uma cruz no interior, para o Nd, foram obtidos a partir de medidas de absorção do estado excitado e; os círculos sem preenchimento foram coletados de espectros de absorção. As marcações em vermelho foram por nós adicionadas. Reproduzido de [33].

Além desta importante relação, Dorenbos também observou que [33, 35, 36]:

- (i) os valores de energia dos os níveis $4f^{N-1}5d$ do íon em uma matriz cristalina são menores em comparação ao íon livre. Na Figura 2.5, verificamos que para os diferentes Ln^{3+} , temos: $E(Ln^{3+}) > E(LaF_3) > E(YF_3) > E(CaF_2) > E(Y_3Ga_3O_{12}) > E(Y_3Al_3O_{12}) > E(Lu_2O_3)$.
- (ii) em uma mesma matriz, o valor da energia nos diferentes Ln^{3+} , pode ser descrita por retas verticais, tal como apresentado na Figura 2.5 [33] , em que observamos $E(Ce) < E(Pr) < E(Nd)$ e assim sucessivamente.
- (iii) para diferentes Ln^{3+} , a dependência com as diferentes matrizes é semelhante, o que permite descrevê-las por retas aproximadamente paralelas. Por exemplo, na Figura 2.5 verifica-se que a energia do Nd^{3+} está aproximadamente $22\ 000\ cm^{-1}$ acima da energia do Ce^{3+} na matriz CaF_2 , com $E(Ce^{3+}, CaF_2) = 32\ 600\ cm^{-1}$. Deste modo, determinamos que para o Nd na matriz CaF_2 , a energia é de $E(Nd^{3+}, CaF_2) = 54\ 600\ cm^{-1}$, em concordância com o valor experimental ($55\ 900\ cm^{-1}$).

Estas relações são extremamente úteis, pois muitas vezes, determinar empiricamente os valores de energia das transições $4f^{N-1}5d$ não é uma tarefa fácil. Frequentemente há a sobreposição destes níveis com bandas de absorção da matriz ou

ainda, limitações experimentais, decorrentes da necessidade de excitações em comprimentos de onda no UV-vácuo.

Uma avaliação precoce dos “elevados” valores de energia previstos para os níveis $4f^{N-1}5d$ poderia nos fazer supor que para aplicações na região do visível, é pouco provável popular de modo eficiente tais transições eletrônicas. Entretanto, além da influência da matriz hospedeira, se nos recordarmos da Figura 2.1 é possível observar a grande densidade de níveis eletrônicos. Estes níveis tornam possíveis a existência de diferentes processos de transferência de energia (TE) por conversão ascendente, que podem popular os níveis $4f^{N-1}5d$ [25, 37]. De fato, processos de TE são muito estudados na literatura dos TR, por suas inúmeras aplicações [1, 28].

2.3 Processos de transferência de energia

Os processos de transferência de energia alteram drasticamente a distribuição das populações entre os estados excitados nos íons TR. Logo, o estudo dos mecanismos de TE é fundamental para a melhoria de desempenho de dispositivos com aplicações no campo da óptica e fotônica, como já mencionado.

Há uma vasta literatura sobre processos de TE que podem ocasionar populações em níveis de maior (*upconversion*) ou menor energia (*downconversion*) [8, 16, 25, 38-39]. Nos limitaremos em discutir brevemente os processos de TE por relaxação cruzada (CR- *cross relaxation*) e por *upconversion* uma vez que nesta tese, dedicamos especial atenção à investigação da influência destes processos nas propriedades luminescentes e não lineares em matrizes dopadas com Tb.

Auzel [40] e Ovsyakin & Feofilov [41] observaram de modo independente, o processo de transferência de energia por conversão ascendente. Denominado por Auzel de “*Adição de fótons por transferência de energia*”, este mecanismo produz, como o nome sugere, populações em estados excitados com energias maiores que a energia do fóton de bombeio. Utilizando a notação adotada na Figura 2.6, em que E_0 indica o nível fundamental E_1 e E_2 , referem-se aos níveis excitados, diferenciamos os dois processos mais comuns de TE por conversão ascendente de energia em [25, 37, 38]:

Figura 2.6 Comparação esquemática dos processos de transferência de energia upconversion (ETU- *energy transfer by upconversion*) e absorção do estado excitado (ESA- *Excited state absorption*).

- (i) Conversão ascendente de energia por transferência de energia upconversion (ETU- *energy transfer by upconversion*): ocorre pela transferência de energia de dois ou mais íons doadores que se encontram no estado excitado E_1 . Um dos íons transfere sua energia ao outro que é excitado para o estado E_2 .
- (ii) Absorção do estado excitado (ESA): deve-se a absorção sequencial de dois fótons por um único íon, ou seja, o íon no estado fundamental E_0 é promovido para um estado excitado E_1 e, a partir deste, outro fóton é absorvido, levando-o para um estado de maior energia (nível E_2).

Figura 2.7 Representação esquemática do processo relaxação cruzada (CR- *cross relaxation*). Em que $(E_3 - E_2) = (E_1 - E_0)$.

Outro processo de transferência de energia bastante reportado em materiais dopados com íons TR é a relaxação cruzada (CR) [4, 7, 8, 16]. A CR é um mecanismo de TE no qual a excitação é parcialmente transferida, de forma não radiativa, para um

íon vizinho deixando ambos em estados excitados intermediários. No esquema da Figura 2.7, observamos que um íon excitado decai para um nível de menor energia transferindo a energia ($E_2 < E_3$) para um íon vizinho, que é então promovido para um estado de maior energia ($E_1 > E_0$).

Na próxima seção apresentamos algumas características espectroscópicas do íon Tb e como alguns dos processos de TE mencionados influenciam na dinâmica das populações dos níveis emissores 5D_4 e 5D_3 .

2.4 O íon Térbio

Figura 2.8 Diagrama parcial de energia do íon Tb^{3+} com as principais emissões dos níveis metaestáveis 5D_3 e 5D_4 . Reproduzido de dos Santos [29]

O Tb^{3+} apresenta emissões do ultravioleta ao infravermelho, a partir dos níveis metaestáveis 5D_3 , 5D_4 e $^7F_{J=0-6}$, como apresentado na Figura 2.8. A emissão em 545 nm ($^5D_4 \rightarrow ^7F_5$) é particularmente intensa e muito utilizada para compor a luz branca em lâmpadas fluorescentes, que utilizam por exemplo fosfato de lantânio dopado com Tb ($LaPO_4:Tb$), como emissor da luz verde [3]. As emissões a partir do nível 5D_4 têm atraído significativa atenção devido à sua alta eficiência quântica, o que possibilita aplicações em *displays*, cintiladores, lasers de estado sólido, etc.

Na fabricação de lasers, temos que o primeiro laser com Tb^{3+} (emissão no verde) foi relatado em 1967 [13]. Posteriormente, Yamashita e Ohishi [10] realizaram a amplificação e a ação do laser (cw), em uma fibra dopada com Tb^{3+} . No entanto, verifica-se nestes trabalhos que os processos de ESA e ETU impediam a operação

eficiente destes materiais, promovendo a rápida saturação das emissões a partir do nível 5D_4 . Mais recentemente, a ação laser no verde e no amarelo foi obtida por Metz *et al.* [13], que obtiveram potências de aproximadamente 300 mW, em diferentes cristais fluoretos dopados com Tb^{3+} , como apresentado na Figura 2.9. Neste caso, a escolha de cristais fluoretos foi determinante para o sucesso reportado, uma vez que os níveis $4f^N-^15d^1$ estão em altas energias, o que minimiza a ocorrência de processos de conversão ascendentes de energia.

Figura 2.9 Potência emitida em função da potência absorvida para vários cristais fluoretos dopados com Tb^{3+} (emissão em torno de 545 nm). Figura reproduzida da ref. [13]

2.5 Características da matriz aluminossilicato de cálcio

As matrizes hospedeiras de íons TR são tipicamente cristais ou vidros. Há uma rica literatura acerca destes materiais que reportam, por exemplo, diferentes definições do conceito de vidro [42–44], óxidos que atuam como formadores e modificadores da rede cristalina e, diversos outros aspectos, extremamente importantes para a Física e a Ciência dos Materiais. O grande interesse nestes materiais decorre da grande gama de composições que podem ser exploradas e da maior facilidade de produção com relação aos cristais. Esta grande versatilidade dos vidros possibilita que eles sejam utilizados em um sem-fim de dispositivos optoeletrônicos, sensores, lasers de estado sólido, etc. Retomando o exemplo dos lasers, é necessário que as matrizes possuam boas propriedades ópticas, mecânicas e térmicas, a fim de serem capazes de suportar as severas condições de operação [1, 2]. Além disso, a matriz deve ser transparente nas regiões de emissão e de absorção de interesse.

É claro que neste contexto, a escolha da matriz exerce grande influência em muitas propriedades espectroscópicas [15, 45]. Na seção 2.2, por exemplo, citamos que a largura de linha das emissões 4f dos íons TR^{3+} é bastante estreita. Experimentalmente, entretanto, é comum se verificar um alargamento no perfil de linha [25]. O alargamento é tão intenso quanto: (i) maior for o número de átomos interagindo; (ii) maior for a não uniformidade do campo cristalino na matriz hospedeira. Como consequência, verifica-se que no caso de TR^{3+} inseridos em materiais amorfos, caso dos vidros, a largura de linha é bem maior do que quando inseridos em uma rede cristalina [2]. Isto porque na rede amorfa, os íons sofrem diferentes perturbações produzidas pelo campo cristalino da vizinhança (alargamento homogêneo e inhomogêneo), como se observa na comparação apresentada na Figura 2.10 (a)-(b), em que temos o espectro de emissão do íon Tb^{3+} no cristal Cs_2NaYF_6 [46] e no vidro LSCAS.

Figura 2.10 Comparação entre o espectro de emissão do Tb^{3+} em: (a) Um cristal Cs_2NaYF_6 ($\lambda_{\text{ex}}=219,5$ nm) [46] e (b) no vidro LSCAS ($\lambda_{\text{ex}}=250$ nm).

Ao longo das últimas duas décadas, nosso grupo tem realizado inúmeros trabalhos de caracterização de propriedades espectroscópicas, térmicas e não-linearidades ópticas [16, 17, 39, 47] em vidros aluminato de cálcio, especialmente com o vidro aluminato de cálcio com 7% de sílica (LSCAS-Low-Silica Calcium Aluminosilicate) fabricado na Universidade Estadual de Maringá (UEM).

Figura 2.11: Espectro da transmitância de vidros aluminossilicato de cálcio com diferentes concentrações de SiO_2 e Al_2O_3 . As linhas em azul e vermelho foram por nós adicionadas para destacarmos amostras com composições muito semelhantes às que utilizamos em nossas análises. Reproduzido de Steimacher *et al.* [14].

A Figura 2.11 apresenta o espectro de transmissão de uma série de vidros, na qual a fração em massa de SiO_2 varia entre 7 e 39 (% em peso), presente na ref. [14]. Inserimos as curvas azul e vermelha para destacarmos as matrizes LSCAS e CAS4 (34% em peso de SiO_2) muito semelhantes as matrizes por nós analisadas neste trabalho. Nota-se que o aumento na fração de sílica (substituindo o óxido de alumínio) aumenta significativamente a transparência destas matrizes.

De fato, na Figura 2. 12, temos o espectro de absorção óptica de alguns cristais e óxidos [48]. Observa-se que a SiO_2 apresenta absorções em comprimentos de onda menores do que o Al_2O_3 , por exemplo. Deste modo a adição de sílica, aumenta a transmissão na região do UV-Vis, em concordância com o espectro de transmissão da Figura 2.11. Entre os efeitos de se aumentar a fração de sílica temos: (i) aumento da energia de fônon do vidro (associada ao decréscimo da eficiência quântica de vidros dopados com TR), (ii) alteração de propriedades termo-ópticas [13, 14] e (iii) o aumento da transmissão no UV. Comparando, por exemplo, a transmitância das amostras que identificamos em azul e vermelho na Figura 2.11, verifica-se que para a amostra de LSCAS, a transparência no UV decresce de ~270 para 350 nm [14].

Figura 2. 12 : Espectros de absorção óptica na região do UV para o LiF, CaF, SiO₂ e Al₂O₃. Figura reproduzida de [48].

2.6 Polarizabilidade eletrônica e o índice de refração

Uma das mais importantes constantes ópticas dos sólidos é o índice de refração (n). Na região de transparência o índice de refração pode ser descrito por osciladores clássicos (Apêndice A). A ideia de refração ou refratividade, como uma quantidade que caracteriza o poder refrativo de uma substância foi inicialmente introduzida por Newton, antes mesmo do desenvolvimento da teoria da dispersão clássica [49]. Já nesta época, a refratividade específica (r) foi adotada por permitir relacionar o n com a densidade do material (ρ), tal que $r = \frac{1}{\rho}(n^2 - 1)$. Posteriormente o interesse no conceito de refratividade surgiu porque sua magnitude poderia ser expressa como uma função linear da composição química das substâncias. Estudos experimentais evidenciavam que r variava com a temperatura e com as mudanças no estado da substância. Isto estimulou tentativas em modificar a forma analítica da refratividade para estabelecer sua magnitude. Como resultado, muitas fórmulas para a refratividade contendo o fator $1/\rho$ foram desenvolvidas. Em 1864, Gladstone e Dale [50], por exemplo, mostraram que é possível associar em um meio isotrópico, n e ρ , por meio da constante de Gladstone-Dale (K_{GD}), tal que

$$K_{GD} = (n-1) / \rho \quad (2.3)$$

O interesse desta definição, empírica, reside na aditividade utilizada para se obter entre o índice de refração específico de uma mistura, ou seja, por meio da soma dos índices de refração específicos ponderados pelas frações de massa dos componentes

($K_{GD} = \sum_i p_i K_{GDi}$, em que p_i é a fração em massa do componente) é possível calcular n . Para a amostra de CAS (*Calcium Aluminosilicate glass*), por exemplo, determinamos a partir da Eq.(2.3), $n = 1,615$. Neste cálculo utilizamos os valores de K_{GD} para os componentes da matriz presentes na ref. [50] e a $\rho = 2,87 \text{ g/cm}^3$ [14], como apresentado na Tabela 2.2. Este valor está em perfeito acordo com o valor determinado experimentalmente ($n = 1,615$; para $\lambda = 514 \text{ nm}$) por Steimacher *et al.* [15]. Salientamos, entretanto, que esta é apenas uma estimativa, em que não consideramos o número de coordenação dos óxidos que compõem a matriz CAS.

Tabela 2.2: Cálculo da constante de Gladstone-Dale para o vidro CAS [50].

Óxido	p_i (fração em massa)	K_{GDi} (cm^3g^{-1})
CaO	0,335	0,226
Al ₂ O ₃	0,279	0,204
MgO	0,041	0,200
SiO ₂	0,34	0,07
$\rho = 2,87 \text{ g/cm}^3$ [14]; $K_{GD} = 0,2129$		

Em adição a refratividade específica, a noção de refratividade molar, R_m , foi também introduzida. Deste modo, o n pode ser calculado, considerando-se o efeito do campo local ($E_{\text{local}} = E + P/\epsilon_0$), através da expressão de Lorentz-Lorentz [51]:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{R_m}{V_m} = \frac{4\pi N_A}{3 V_m} \alpha_m = \frac{4\pi}{3} \sum N_i \alpha_i \quad (2.4)$$

onde, V_m é o volume molar ($V_m = M/\rho$ com M = massa molecular), $N_A = 6,022 \times 10^{23}$ e α_m a polarizabilidade molar. A somatória indica a propriedade da aditividade, em que N_i (cm^{-3}) e α_i (cm^3) representam, respectivamente, a concentração e a polarizabilidade de cada componente. A Eq. (2.4) é válida para substâncias isotrópicas, como é o caso dos líquidos, vidros e cristais cúbicos. Nestes casos a polarizabilidade iônica pode ser determinada através de parâmetros físicos facilmente mensuráveis (como ρ ou n) e pela aditividade expressa na Eq. (2.4). Por exemplo, a partir do valor do índice de refração do LaF₃ ($n = 1.596$) e da densidade ($\rho = 5.94 \text{ g/cm}^3$), obtêm-se $\alpha_m(\text{LaF}_3) = 4,44 \text{ \AA}^3$ ($4,44 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$). Utilizando o princípio da aditividade podemos escrever para o LaF₃ que: $\alpha_m(\text{LaF}_3) \sim \alpha_m \text{La}^{3+} + 3\alpha_m \text{F}^-$. Assim, conhecendo-se o valor de

$\alpha_m F^- \sim 1,04 \text{ \AA}^3$, obtém-se $\alpha_m La^{3+} \sim 1,32 \text{ \AA}^3$. Esta é a estratégia que foi utilizada para se determinar a polarizabilidade de todos os íons terras raras, do La^{3+} ao ^{71}Lu .

Entretanto, vale ressaltar que a polarizabilidade eletrônica de um íon varia de acordo com os ligantes. É necessário conhecer a estrutura (cristalina) do composto analisado, uma vez que as cargas de um íon afetam sua vizinhança. Deste modo, apesar da boa convergência da Eq. (2.4), para determinar a polarizabilidade de compostos de estrutura $M_a A_z$ (em que $a_m = a\alpha_{MZ+} + z\alpha_{Aa-}$), existem muitos casos de divergências na “aditividade da refração de Lorentz-Lorenz”, ou seja, a expansão ou contração nas nuvens eletrônicas dos íons, influencia nos resultados da polarizabilidade [52, 53].

Dikshit e Kumar [54] compararam dados da polarizabilidades de íons em um grande número de cristais haletos e calcogenetos obtidos por diferentes modelos para o cálculo da polarização em cristais. Desta análise confirmaram que a soma das polarizabilidades eletrônicas de um cátion e do ânion no estado livre são, em geral, maiores que a soma correspondente no estado cristalino, isto é: $\alpha_L^+ + \alpha_L^- > \alpha_c^+ + \alpha_c^-$, em que α_L^+ e α_L^- são representam a polarizabilidade do cátion e do ânion no estado livre α_c^+ e α_c^- são as polarizabilidades correspondentes no cristal.

Enfatizando, trabalhos que analisam materiais dopados com TR, temos o trabalho de Bonneville e Auzel [55]. Os autores estimaram as polarizabilidades eletrônicas de íons lantanídeos em vários molibdatos mistos de TR $Ln_{2x}Gd_{2(1-x)}(MoO_4)_3$, com $Ln = Pr$ até Ho . Neste estudo, determinaram que os valores de α_m diminuem na seguinte sequência: $Pr^{3+} (1,38 \text{ \AA}^3) > Nd^{3+} (1,23 \text{ \AA}^3) > Pm^{3+} (1,07 \text{ \AA}^3) > Sm^{3+} (0,92 \text{ \AA}^3) > Eu^{3+} (0,77 \text{ \AA}^3) > Gd^{3+} (0,61 \text{ \AA}^3) > Tb^{3+} (0,31 \text{ \AA}^3) > Ho^{3+} (0,15 \text{ \AA}^3)$.

De modo similar, Zhao *et.al.* [56], analisaram a variação da polarizabilidade em óxidos de lantanídeos trivalentes. Os autores observaram que a polarizabilidade do cátion diminui com o número atômico, tal como apresentado da Figura 2.13(a). Este decréscimo foi associado ao conhecido efeito da contração lantanídea, no qual o raio atômico íon TR^{3+} diminui com o número atômico. Nos TR, do ^{57}La (configuração eletrônica $4f^0$) ao ^{71}Lu ($4f^{14}$), o número atômico varia entre 57 e 71 e o raio atômico diminui de 1,88 a 0,93 Å. Logo, como a polarizabilidade é uma função do volume atômico (Eq. 2.4), seu valor diminui, variando entre 1.3 – 0.8 Å³. Na Figura 2.13 (b), são apresentados os valores da polarizabilidade dos cátions (TR^{3+}) e do ânion (O^{2-}) para os diferentes TR. Estes dados foram determinados a partir dos índices de refração da

série correspondente de fluoretos, do LaF_3 , CeF_3 ... LuF_3 . Observa-se que tanto para os cátions quanto para o ânion (O^{2-}), a α aumenta linearmente com o volume do TR.

Figura 2.13 (a) Variação da polarizabilidade dos Terras-raras (cátion) em função do número atômico. Adaptado de Zhao *et al.* [56]. (b) Polarizabilidade do cátion (TR^{3+}) e do ânion oxigênio em óxidos de TR em função do raio ao cubo do TR^{3+} .

Se o princípio da aditividade (Eq.2.4) fosse sempre verdadeiro, poderíamos facilmente obter o índice de refração de qualquer composto a partir da polarizabilidade dos seus elementos constituintes, porém a Figura 2.13(b) reforça que este cálculo pode não ser tão simples, uma vez que a polarizabilidade do ânion oxigênio (O^{2-}) varia. Nestes casos, em geral se supõe que a polarizabilidade dos cátions é aproximadamente constante (independente do composto) e, varia-se a polarizabilidade do ânion oxigênio (O^{2-}) [57]. Este comportamento não é observado apenas nos lantanídeos. É um fenômeno típico de óxidos. Por exemplo, comparando a polarizabilidade do oxigênio em B_2O_3 e BaO , o valor aumenta de 1,3 para 3,7 $\text{\AA}^3$. Esta variação está relacionada ao decréscimo da eletronegatividade do cátion ligado ao O^{2-} . Outro caso interessante é o do SiO_2 . Sabe-se que para sílica vítrea temos $\alpha_{\text{Si}^{4+}} \sim 0,042 \text{ \AA}^3$ e $\alpha_{\text{O}^{2-}} \sim 1,45 \text{ \AA}^3$, entretanto, para o quartzo (SiO_2 cristalino) o valor de $\alpha_{\text{O}^{2-}}$ é $\sim 4\%$ menor. Em vidros, a polarizabilidade dos O^{2-} formadores de rede (por exemplo, $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$) é menor que em não formadores, onde o oxigênio está ligado a um cátion modificador de rede (por exemplo $-\text{Si}-\text{O}^--\text{M}^+$). Segundo Tessman e Khan [58], em compostos iônicos a polarizabilidade do O^{2-} é proporcional ao volume que ele ocupa.

Existe uma forte correlação entre o índice de refração (e/ou a polarizabilidade) de um material isolante e a sua transparência no UV. Esta correlação é evidente em vidros de aluminato de cálcio ($\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{MgO}$) que estudamos nesta tese.

Na Figura 2.11, por exemplo, observamos que a transparência no UV decresce de com a diminuição da sílica de ~270 - 350 nm. Isto corresponde a uma diminuição da energia do *band gap* (E_g) do vidro de ~ 4.6 a 3.4 eV.

Figura 2.14 (a) Relação entre os parâmetros R_m e V_m , presentes na Eq.(2.4) e a raiz do E_g . A curva empírica que ajusta os dados é dada por: $\sqrt{E_g} = 20(1 - \frac{R_m}{V_m})$. Figura reproduzida de Duffy [59]. (b) O comportamento do índice de refração em função do teor de SiO_2 . Os quadrados foram obtidos de Shelby, para amostras em que a razão $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaO} = 0,5$. Os círculos preenchidos referem-se a medidas de Steinacher. Reproduzido da referência [14].

Vale observar que a Eq.(2.4) tem implicações para transição não-metal para metal, que ocorre quando a razão $R_m/V_m \rightarrow 1$. Esta condição é conhecida como “catástrofe dielétrica”, pois implica que $\epsilon = \sqrt{n} \rightarrow \infty$. Na Figura 2.14(a), Duffy [59] relacionou a energia do band gap (E_g) e a razão R_m/V_m . Verificou que os dados experimentais indicam uma forte correlação dada por: $\sqrt{E_g} = 20(1 - \frac{R_m}{V_m})$, para E_g (eV). De modo similar, na Figura 2.14(b) observa-se que com o aumento da fração de SiO_2 o índice de refração do vidro diminui de 1,68 para 1,46 na matriz aluminossilicato de cálcio [15]. Este comportamento converge com a Eq.(2.4), em que observamos que a razão R_m/V_m cresce com o aumento de n .

A equação de Lorentz-Lorenz pode ser usada para determinar a variação Δn , ocasionada por uma pequena alteração na composição do material. Isso porque, derivando-se a Eq.(2.4), podemos obter a relação entre Δn e a variação na susceptibilidade ($\Delta\chi$), tal que:

$$\Delta n = \frac{2\pi}{n} f_l^2 \Delta\chi \quad (2.5)$$

em que $f_l = (n^2 + 2)/3$ é conhecido como o fator de correção do campo local de Lorenz e $\Delta\chi = \Delta\alpha \cdot N_t$, com N_t a concentração de dopante.

Consideremos, por exemplo, a inclusão de um centro de cor em uma matriz transparente, ocasionado pela substituição de íons Al^{3+} por Cr^{3+} . Este fato ocorre, por exemplo, com o ruby ($\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$), formado a partir da substituição parcial dos íons Al^{3+} na safira (Al_2O_3). Supondo que a safira apresente uma concentração de íons Al^{3+} de $\sim 4,70 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ e que no ruby, uma fração de $\sim 0,034 \text{ wt\%}$ de íons Al^{3+} seja substituída por íons cromo ($N_{\text{Cr}^{3+}} = 1,6 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$); Verifica-se que esta variação na concentração provoca um incremento no índice de refração, de $\Delta n_{\text{Cr}} \sim 2,15 \times 10^{-4}$ (em 650 nm). Assim, utilizando o índice de refração da safira ($n=1,777$) e a Eq. (2.5) estimamos $\Delta\chi = 2,085 \times 10^{-5}$. Logo, como $\Delta\chi = \Delta\alpha \cdot N_{\text{Cr}^{3+}}$, obtemos $\Delta\alpha = 1,3 \text{ \AA}^3$. Mas qual o significado deste valor?

Em princípio, poderíamos atribuí-lo a diferença entre as polarizabilidades dos cátions Cr^{3+} e Al^{3+} ($\Delta\alpha_{\text{cations}} = (\alpha_{\text{Cr}^{3+}}) - (\alpha_{\text{Al}^{3+}})$). Entretanto, uma rápida consulta à literatura nos faz desistir desta interpretação, pois $\alpha_{\text{Cr}^{3+}} = 0,3 \text{ \AA}^3$ e $\alpha_{\text{Al}^{3+}} = 0,052 \text{ \AA}^3$, de onde obtemos $\Delta\alpha_{\text{cations}} = 0,25 \text{ \AA}^3$. Este valor que é aproximadamente, 5 vezes menor que o determinado pela Eq.(2.5). O problema desta interpretação é que não consideramos que a polarizabilidade do O^{2-} , varia do Al_2O_3 para o Cr_2O_3 . $\Delta\alpha$ determinada pela Eq.(2.5) nos fornece na verdade o valor da $\Delta\alpha_{\text{calc}} = (\alpha_{\text{Cr}_2\text{O}_3} - \alpha_{\text{Al}_2\text{O}_3})/2 = 1,5 \text{ \AA}^3$. O fator 2 é um fator estequiométrico, uma vez que temos 2 átomos de Al substituídos por 2 Cr. Deste modo, diferença entre $\Delta\alpha_{\text{calc}}$ e $\Delta\alpha_{\text{cations}}$ se deve a variação da polarizabilidade dos O^{2-} .

Neste exemplo discutido da substituição de íons Al^{3+} por Cr^{3+} é importante mencionar também, que a adição de Cr muda significativamente o espectro de absorção do material, dando a cor característica do Ruby. Entretanto, a variação de índice de refração é tipicamente muito pequena ($\sim 10^{-5}$). O mesmo comportamento é observado em outros materiais dopados com metais de transição (Cr, Ti, Co, etc.) e TR.

Figura 2.15 (a) Dependência entre o índice de refração e a concentração de íon Nd (N_t). Dados obtidos por Steimacher *et al.*, na ref. [45]. (b) Dependência entre a polarizabilidade molecular (α_m) calculada pela Eq. (2.5) e a concentração de íons Nd^{3+} .

A Figura 2.15(a) ilustra o caso da dependência do índice de refração do vidro CAS com a concentração de íons Nd^{3+} . Utilizando os dados de ref. [45] e a Eq.(2.5), construímos a Figura 2.15(a), utilizada para calcularmos os valores de α_m do vidro CAS dopado com diferentes concentrações de Nd. Na Figura 2.15(b) observa-se um aumento de 3,44 para 4,04 Å³, o que equivale a variação de ~20% (variando-se a concentração de Nd entre 0,5 e 5,0% em peso). Neste caso, o valor de α_m está associado a substituição de uma fração de $(x/2)\text{SiO}_2$ e $(x/2)\text{Al}_2\text{O}_3$ por $(x)\text{Nd}_2\text{O}_3$, em que x corresponde a concentração em cm^{-3} de Nd (N_t). Este aumento é bastante significativo e evidencia a alta sensibilidade do α_m à composição. Vale observar que neste intervalo de concentração de Nd, os autores verificaram que propriedades térmicas como a condutividade térmica (K) e a difusividade térmica (D), permanecem praticamente inalteradas [45].

Veremos a seguir, que os íons TR também são muito importantes em um tipo de mecanismo não-linear atômico, conhecido como lente de população. Neste caso, variações de índice de refração são, em primeira ordem, proporcionais a intensidade da luz, de tal forma que podemos escrever:

$$\Delta n = n_2 I \quad (2.6)$$

em que n_2 é o índice de refração não-linear [51, 60].

Há uma grande variedade de mecanismos físicos que podem levar ao comportamento descrito pela Eq.(2.6), com vários regimes de intensidade e n_2 variando muitas ordens de magnitude (1 a 10^{-16} cm²/W) [51]. Restringindo-nos ao estudo do processo de rede de população, no qual a variação de índice de refração (Δn) é proporcional a distribuição espacial da população do estado excitado ou do ganho (no caso de meios ativos). Podemos escrever, em concordância com a identificação adotada na Figura 2. 16, que a suscetibilidade ótica complexa (χ) para o sistema é dada por [61]:

$$\chi = \chi_0 + \Delta\chi \quad (2.7)$$

em que ($\chi_0 = \chi_m + \chi_g$) é a soma das suscetibilidades da matriz hospedeira (χ_m) e do dopante no estado fundamental (χ_g) e $\Delta\chi$ é a variação da susceptibilidade complexa ($\Delta\chi = \chi_{ex} - \chi_g$), devido a população do estado excitado (χ_{ex}). Recordando que χ se relaciona com a polarizabilidade eletrônica (α_p) por meio da relação $\chi = \alpha_p N_t$. Podemos reescrever a Eq.(2.7) como:

$$\chi = \chi_0 + (\alpha_p^{ex} - \alpha_p^g)N_{ex} \quad (2.8)$$

Figura 2. 16 Redistribuição da população após excitação. Na representação N_{ex} refere-se ao nível excitado metaestável e N_g ao nível fundamental. A seta contínua representa o bombeamento e a tracejada o decaimento não radiativo.

Assim, considerando

$$\Delta\chi = (\alpha_p^{ex} - \alpha_p^g)N_{ex} = \Delta\alpha_p N_{ex} \quad (2.9)$$

e, supondo $n = n_0 + \Delta n$, com $\Delta n \ll n_0$, recuperamos a parte real da Eq.(2.5), tal que:

$$\Delta n = \frac{2\pi}{n_0} f_L^2 \cdot \Delta \alpha_p N_{ex} \quad (2.10)$$

onde $f_L = \frac{n_0^2 + 2}{3}$ é o fator de Lorentz para correção do campo local, n_0 é o índice de refração linear (que pode depender a concentração de dopante, N_t , como apresentado na Figura 2. 16 (a)).

Considerando que em primeira ordem, a população do estado excitado (N_{ex}) é proporcional a intensidade de excitação e, que n é um número complexo ($n = n' - i.n''$), com sua parte imaginária proporcional a seção de choque de absorção (σ); pode-se obter o índice de refração não-linear complexo, n_2 , é dado por [61]

$$n_2 = \frac{N_t}{I_s} \left(\frac{2\pi}{n_0} f_L^2 \Delta \alpha_p - i \frac{\lambda}{4\pi} \Delta \sigma \right) \quad (2.11)$$

em que $\Delta \sigma$ é a variação de seção de choque de absorção ($\Delta \sigma = \sigma_{ex} - \sigma_g$). Utilizando esta equação é possível relacionar a parte real (n'_2) e imaginária (n''_2) de n_2 , com $\Delta \alpha_p$ e $\Delta \sigma$, respectivamente. Assim obtemos:

$$\Delta \alpha_p = \left(\frac{2\pi}{n_0} f_L^2 \right)^{-1} \cdot n'_2 \cdot \frac{I_s}{N_t} = \left(\frac{2\pi}{n_0} f_L^2 \right)^{-1} \cdot \left(\frac{hc}{\lambda \tau_0} \right) \cdot \left(\frac{n'_2}{\alpha} \right) \quad (2.12)$$

$$\Delta \sigma = - \left(\frac{4\pi}{\lambda} \right) \cdot n''_2 \cdot \frac{I_s}{N_t} = - \left(\frac{4\pi}{\lambda} \right) \cdot \left(\frac{hc}{\lambda \tau_0} \right) \cdot \frac{n''_2}{\alpha} \quad (2.13)$$

Figura 2. 17: Medidas da variação da polarizabilidade em diferentes matrizes vítreas e cristais dopados com Nd^{3+} . Reproduzido de Powell *et al.* [62].

$\Delta\alpha_p$ e $\Delta\sigma$ apresentam forte dependência com a matriz hospedeira. No caso do $\Delta\alpha_p$, por exemplo, Powell *et al* [62], observaram que seu valor varia cerca de uma ordem de magnitude (10^{-26} a 10^{-25}) para cristais e vidros dopados com Nd^{3+} , como apresentado na Figura 2. 17.

A questão que então se coloca é: Qual a origem física de $\Delta\alpha_p$? Quais fatores são determinantes? Veremos a seguir, que estas questões são importantes tanto do ponto de vista da espectroscopia (fundamentos) quanto das aplicações práticas em dispositivos óticos (lasers, fibras dopadas, etc.).

Para começarmos a responder a estas questões, consideremos o cálculo da polarizabilidade dinâmica de um determinado estado (g) sob a ação de um campo eletromagnético oscilando na frequência ν . Neste cálculo considera-se a contribuição de todos os estados (j) do sistema ou todos os elementos de matriz de dipolo é dada por

$$\alpha(\omega) = \frac{e^2}{4\pi^2 mc} \sum_j f_{jg} \frac{1}{\omega_{jg}^2 - \omega^2} \quad (2.14)$$

onde e é a carga elementar do elétron, m a massa do elétron, c é a velocidade da luz e f_{jg} a força de oscilador da transição dipolar entre os estados g e j (grandezas em unidades do cgs) Consequentemente, a diferença de polarizabilidade é dada por $\Delta\alpha(\omega) = \alpha_{ex}(\omega) - \alpha_g(\omega)$.

Já mencionamos que as transições $4f^n \rightarrow 4f^n$ são proibidas por dipolo elétrico, logo apresentam baixa força de oscilador ($\sim 10^{-6}$). Por outro lado, as transições $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d^1$, permitidas por dipolo elétrico, apresentam força de oscilador 3-4 ordens de magnitude maior que as $4f^n \rightarrow 4f^n$. Fazendo estas considerações, Riedel e Baldwin [63] aproximaram a somatória da Eq.(2.14) por um único oscilador único. Desta forma, tem-se uma estimativa de $\Delta\alpha(\omega)$ considerando-se apenas a contribuição de um estado 5d (com frequência ω_0). Logo, a partir da Eq.(2.14), obtém-se

$$\Delta\alpha_p(\omega) = \alpha_{ex}(\omega) - \alpha_g(\omega) = \frac{e^2}{4\pi^2 mc} \left[\frac{f_{ex}}{(\omega_0 - \Delta)^2 - \omega^2} - \frac{f_g}{\omega_0^2 - \omega^2} \right] \quad (2.15)$$

em que f_{ex} e f_g representam as forças de oscilador correspondentes as transições $ex \rightarrow 5d$ e $g \rightarrow 5d$, respectivamente, ω_0 é a energia do estado 5d, Δ é a energia do estado

metaestável. Estamos interessados no caso em que ω corresponde ao visível, porém não em ressonância com a transição $g \rightarrow j$. Esta situação se aplica, por exemplo, ao Nd^{3+} no estado fundamental, $g = {}^4\text{I}_{9/2}$, em que o único estado metaestável do sistema é o nível $\text{ex} = {}^4\text{F}_{3/2}$ com tempo de vida $\tau_{\text{rad}} \sim 100 - 300 \mu\text{s}$. (vide esquema da Figura 2.18) O problema da Eq.(2.15) é que temos vários parâmetros que são de difícil determinação: f_{ex} , f_g e ω_0 . Logo, para se obter um valor estimado de $\Delta\alpha_p(\omega)$, várias suposições devem ser feitas, mesmo para o cálculo de $\Delta\alpha_p$ do íon livre, caso em que as funções de onda são conhecidas.

Vejamos a análise para o íon Nd^{3+} . Na ref. [64], partindo do valor de $\omega_0 = 43800 \text{ cm}^{-1}$ (a energia média do conjunto dos níveis $4f^N 5d$) e, fazendo a aproximação de que $f_{\text{ex}} \sim f_g$ (proporcional ao quadrado do elemento de matriz $\langle 4f | r | 5d \rangle$), Powell e Payne estimaram para o Nd^{3+} , $\Delta\alpha_p \sim 0.08 \text{ \AA}^3$ [62]. Este valor é comparável aos resultados experimentais da literatura, em que $\Delta\alpha_p$ varia entre 0,01 e 0,1 $\text{ \AA}^3$. Posteriormente, Margerie *et.al.* [64], como apresentado na Figura 2.18, utilizaram dados de absorção de estado excitado (ESA), para estimar $\Delta\alpha_p \sim 0.023 \text{ \AA}^3$ do Nd:YAG ($\text{Nd}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$), em razoável acordo com os dados experimentais que variam entre 0.03 – 0.06 $\text{ \AA}^3$.

Figura 2.18 Simulação da dependência com a frequência (ω) dos termos $\alpha_{\text{ex}}(\omega)$, $\alpha_g(\omega)$ e $\Delta\alpha_p(\omega)$ para o Nd^{3+} :YAG. As curvas foram obtidas por meio da Eq. (2.15) e dos dados de Margerie *et.al.* [64], indicados no esquema a direita. O esquema também ilustra o diagrama de níveis de energia do sistema.

Entretanto, a grande variação do valor de $\Delta\alpha$ com a matriz hospedeira ainda não foi explicada. Há uma carência de dados experimentais que comprovem inequivocamente a Eq. (2.15), mesmo em materiais já bastante estudados, como é o caso dos cristais dopados com Nd.

Figura 2.19 dependência de $\Delta\alpha_p$ em função de $1/E_g$ (eV⁻¹) em cristais dopados com Nd³⁺. Os valores de $\Delta\alpha_p$ estão normalizados em relação ao valor no Nd:YAG.

Recentemente, por exemplo, observamos que $\Delta\alpha_p$ cresce proporcionalmente ao inverso de E_g , tal como apresentado na Figura 2.19. Nesta Figura utilizamos os valores de $\Delta\alpha_p$ do YAlO₃, para normalizar os demais valores. Estes resultados evidenciam que o estudo da origem física de variações de índice de refração eletrônica em sólidos dopados com TR é um problema em aberto na literatura. Suas implicações são importantes, uma vez que sua magnitude é comparável a variações de origem térmica, afetando o funcionamento de lasers, amplificadores ópticos, combinação coerente de vários lasers etc.

Capítulo 3- Materiais e métodos

Neste capítulo será descrita a preparação das amostras estudadas, bem como os detalhes das montagens experimentais utilizadas. Realizamos medidas de absorção, espectros de excitação, de luminescência Stokes e anti-Stokes, evolução temporal da luminescência, espectros Raman e, medidas de não linearidades ópticas por meio da técnica de Z-scan resolvida no tempo.

3.1 Preparação das amostras

As amostras de vidro aluminossilicato de cálcio com baixa concentração de sílica (LSCAS) e aluminossilicato de cálcio (CAS) utilizadas neste trabalho, foram confeccionadas por colaboradores do Departamento de Física (UEM), no laboratório coordenado pelo prof. Dr. Mauro Luciano Baesso. A composição nominal das amostras é apresentada a seguir

LSCAS: $(47,4 - x/2)\%$ CaO + $(41,5 - x/2)\%$ Al₂O₃ + 4,1% MgO + 7,0% SiO₂ + x% Tb₄O₇, com x = 0,02; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 5,0 e 15,0% (percentual em massa).

CAS: 33,25% CaO + 27,65% Al₂O₃ + 4,1% MgO + 34% SiO₂ + 0,5% Tb₄O₇.

O processo de produção de matrizes alumino silicato de cálcio tem sido aperfeiçoado pelo grupo de Maringá ao longo de mais de duas décadas. O avanço nas propriedades termo-ópticas, bem como o detalhamento do processo de produção podem ser encontrados nas refs. [14, 15, 65,66]. Para a preparação utilizou-se reagentes de alta pureza (igual ou superior a 99,99%) que foram pesados a fim de se obter 6g de vidro

homogeneizados durante 12 horas em um moinho de bolas. Após esta preparação, os reagentes foram fundidos em cadinho de grafite por 2 horas a 1500 °C, a vácuo, para eliminar a banda de absorção da água entre 2,8 e 3,5 μm . A densidade de íons e as espessuras (L_1 , L_2 e L_3) das amostras são apresentados na Tabela 3.1. Na Figura 3.1 temos uma foto colorida das amostras de espessura L_2 .

Tabela 3.1: Densidade de íons dopantes das amostras de LSCAS em unidades de íons/ cm^3 e a espessura (L) das amostras.

	Percentual de Tb^{3+} (% em massa)	Número de íons de Tb^{3+} ($\times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$)	L_1 (cm)	L_2 (cm)	L_3 (cm)
LSCAS	0,0	0,0			0,79
	0,05	0,05	0,12	0,20	0,81
	0,2	0,19		0,20	0,79
	0,5	0,47	0,10	0,21	0,80
	1,0	0,95	0,11	0,20	0,79
	2,0	1,90	0,10	0,21	0,80
	3,0	2,87	0,11	0,21	0,79
	5,0	4,86	0,10	0,21	0,80
	15,0	14,70	0,11	0,24	0,79
CAS	0,5	0,47		0,21	0,80

Nota-se que as amostras de LSCAS dopadas com Tb^{3+} são transparentes na região do visível. Esta característica é atribuída principalmente ao processo de preparação a vácuo (livre de hidroxila – OH^-) que acarreta também grande transmissão na região do IV [14].

Figura 3.1 (a) Foto colorida das amostras de LSCAS após corte e polimento com dimensões de aproximadamente $2 \times 5 \times L_2$ mm. (b) Foto destacando a intensa emissão verde (545 nm), após a excitação com laser de Ar^+ em 488 nm, na amostra de LSCAS com 0,5% de Tb^{3+} .

3.2 Medidas espectroscópicas

As medidas de absorção óptica, espectros de excitação, luminescência Stokes (com $\lambda_{\text{exc}} = 325$ nm) e de tempo de decaimento para a transição $^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_4$, foram realizadas no Laboratório de Lasers e Aplicações, no ISFC/USP sob a coordenação do

prof. Dr. Luiz Antônio de Oliveira Nunes. Maiores detalhes sobre o aparato experimental destas medidas podem ser consultadas na referências [19, 39, 67].

3.2.1 Absorções óptica

O espectro de absorção para as amostras de CAS e LSCAS dopadas com diferentes concentrações de Tb^{3+} , foi obtido nas regiões do UV-vis (225 a 550nm) utilizando um espectrofotômetro comercial LAMBDA 900 UV/VIS/NIR (Perkin Elmer). As medidas foram realizadas no conjunto de amostras L_2 , a temperatura ambiente.

3.2.2 Espectros de Excitação

Figura 3.2 (a) Esquema do sistema de aquisição utilizado para obtermos os espectros de excitação de nossas amostras. (b) Foto do sistema de aquisição com destaque para a posição em que o criostato é adicionado ao experimento, para as medidas a baixa temperatura (6 K).

Um fluorímetro comercial (Fluorolog SPEX/1680, 0,22 m) foi utilizado para realizar as medidas de excitação em todas as amostras (L_1 , L_2 e L_3). Variou-se a excitação entre 235 e 550 nm, monitorando a emissão do íon Tb^{3+} em 544 nm, referente à transição $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$. O esquema experimental é apresentado na Figura 3.2(a). Adicionalmente para a amostra base e nas amostras com 0,05 e 0,5% em massa de Tb, do conjunto L_3 , também realizamos medidas a temperatura do He líquido (6 K), utilizando a montagem experimental destacada na Figura 3.2(b).

3.2.3 Luminescência Stokes e tempos de decaimento

As amostras com concentração entre 0,05 e 15,0 % em massa de Tb^{3+} foram excitadas no nível 5D_3 com um laser de He-Cd ($\lambda_{exc} = 325$ nm). A luz emitida pela amostra foi focalizada na fenda de entrada do monocromador (Thermo Jarrell Ash/82947). Em seguida, a luz difratada pelo monocromador foi aferida por uma fotomultiplicadora. Os espectros foram medidos na região do UV-Vis (350 a 700 nm) [67].

Figura 3.3 Esquema da montagem experimental utilizada nas medidas de luminescência após excitação na transição $^7F_6 \rightarrow ^5D_4$ com um laser de Ar^+ ($\lambda_{exc} = 488$ nm). Em que D_1 é um fotodetector de Si e D_2 um espectrofotômetro. A aquisição dos espectros em função do comprimento de onda ocorreu com o *chopper* desligado.

Para avaliarmos a influência da temperatura sobre as emissões na região do UV-Vis, o mesmo fluorímetro (Fluorolog SPEX/1680, 0,22 m) descrito nas medidas de excitação foi utilizado. Diferentes espectros de emissão foram adquiridos variando-se o comprimento de onda de excitação entre 250 e 350 nm. Nestas medidas, a

excitação ocorreu com a lâmpada de Xe, e o comprimento de onda de excitação foi selecionado pelo monocromador, como esquematizado na Figura 3.2(a).

A dependência da intensidade de emissão espectral $I(\lambda)$ e temporal $I(t)$, foram analisadas em função da potência de bombeio. Após a excitação ($25 < P_{\text{ex}} < 400$ mW) na transição ${}^7F_6 \rightarrow {}^5D_4$ com um laser de Ar^+ ($\lambda_{\text{exc}} = 488$ nm), coletamos o sinal emitido nas condições apresentadas na Figura 3.3. Um *chopper* foi utilizado para modularmos o tempo de excitação e a aquisição ocorreu pelo uso de um fotodetector de silício (D_1). A lente de foco curto ($f = 5$ cm), utilizada antes do *chopper*, tem por função diminuir o tempo de resposta do mesmo ($t_{\text{resposta}} < 20 \mu\text{s}$). A lente de mesma distância focal posicionada depois dele, devolve o diâmetro inicial ao feixe.

A fim de evitarmos problemas de saturação, causada pelo laser de excitação, optamos por utilizar os filtros (FG515 e FGB25S) de maneira alternada, na entrada do espectrômetro. As curvas de transmissão destes filtros podem ser consultadas no Apêndice B. Assim foi possível construirmos de maneira confiável, as curvas de emissão a partir dos 5D_3 e 5D_4 em função da potência de excitação, no intervalo entre 0 e 400 mW.

Para analisarmos a dependência de $I(\lambda)$ com a potência de excitação, o *chopper* foi desligado e, o sinal emitido foi coletado pelo espectrofotômetro (D_2).

3.2.4 Luminescência anti-Stokes e tempos de decaimento

Figura 3. 4 Esquema do sistema de amplificação utilizado para amplificar o sinal aferida das emissões por *upconversion* a partir do nível 5D_3 .

Para coletarmos os espectros de emissão produzidos por *upconversion* após a excitação no nível 5D_4 , utilizamos as mesmas condições experimentais da seção 3.2.3. Entretanto, como as emissões a partir do nível 5D_3 são menos intensas, fez-se necessário o uso de um sistema de amplificação do sinal transiente. Deste modo, seguimos as etapas apresentadas na Figura 3. 4 para a coleta do sinal.

3.2.5 Espectros Raman

Os espectros Raman para as amostras com diferentes concentrações de Tb, foram aferidos pelo Dr Vitor S. Zanuto, no Departamento de Física (UEM). Para esta técnica utilizam um espectrofotômetro LabRAM – ARAMIS (JOBINYVON Horiba), com uma grade de difração de 1800 linhas/mm e equipado com um microscópio (objetiva X50), associado com um filtro para rejeitar a linha Rayleigh. Para excitação, foi utilizado um laser em 532 nm. Maiores detalhes experimentais podem ser encontrados nas ref. [14, 15].

3.2.6 Medidas de Z-scan

A técnica de Z-scan, que neste ano de 2019 completa 30 anos, é atualmente a técnica mais popular para determinar o índice de refração não linear em diferentes classes de materiais líquidos e sólidos. Fundamenta-se na ideia de relacionar a variação da intensidade do centro do feixe com a variação do índice de refração. A expressão que relaciona a transmitância normalizada no centro do feixe ($r = 0$), com o deslocamento z , foi obtida por Sheik-Bahae *et al.* [68, 69]. No caso de um meio não-linear refrativo, temos:

$$T(x, \Delta\Phi_0) = 1 + \frac{4 \cdot x \cdot \Delta\Phi_0}{(x^2 + 9)(x^2 + 1)} \quad (3.1)$$

onde $x = z/z_c$, com $z_c = \pi w_0^2/\lambda$ o comprimento Rayleigh, w_0 a medida do raio do feixe gaussiano no foco e $\Delta\Phi_0$ a fase não-linear sobre o eixo ótico, definida por:

$$\Delta\Phi_0 = \frac{2\pi}{\lambda} L_{eff} n'_2 I_0 \quad (3.2)$$

onde I_0 ($I_0 = 2P/\pi w_0^2$) é a intensidade no centro do feixe ($r = 0$) e no foco ($z = 0$) e L_{eff} corresponde a largura efetiva da amostra, dada por:

$$L_{eff} = \frac{1 - \exp(-\alpha L)}{\alpha} \quad (3.3)$$

em que α é o coeficiente de absorção linear (lei de Beer-Lambert). Para pequenas variações de fase numa medida Z-scan, a variação da transmitância entre o pico e o vale, ΔT_{pv} é proporcional a $\Delta\Phi_0$

$$\Delta T_{pv} = 0,406 (1 - S)^{0,25} |\Delta\Phi_0| \quad \text{para } |\Delta\Phi_0| \leq \pi \quad (3.4)$$

onde S é o fator de abertura (íris) no campo distante. A expressão acima é obtida diretamente da Eq. (3.1), nos pontos de máximo (pico) e mínimo (vale). O fator $(1 - S)^{0,25}$ é um fator de correção que considera como o tamanho da abertura afeta o valor do ΔT_{pv} .

A distância entre o pico e o vale (Δz_{pv}) também pode ser calculada derivando-se a Eq. (3.1), tal que

$$\Delta z_{pv} \approx 1,7 z_0 \quad (3.5)$$

Na Figura 3.5 simulamos a Eq. (3.1), considerando $\Delta\Phi_0 = 0,1$. Indicamos os parâmetros ΔT_{pv} e Δz_{pv} presentes nas Eq(3.4) e (3.5), respectivamente.

Figura 3.5 Simulação do sinal típico de Z-scan de fenda fechada para $n_2 > 0$. Consideramos $\Delta\Phi_0 = 0,1$.

Por outro lado, realizando uma medida de Z-scan com a íris totalmente aberta ($S = 1$) é possível determinar o coeficiente de absorção não-linear, proporcional a n_2'' . As curvas de transmitância resultantes são simétricas com relação ao plano focal, de forma tal que quando a amostra passa pela região de alta intensidade, aumenta a absorção, e consequentemente, a intensidade transmitida é mínima no foco. Este comportamento pode ser atribuído a diferentes processos tais como: absorção de dois fótons, três fótons, ou absorção saturada reversa. A transmitância normalizada com o deslocamento z , é dada pela seguinte relação:

$$T(x) = \frac{1}{2} \left(\frac{2\pi}{\lambda} \right) n_2'' L_{eff} \frac{I_0}{1+x^2} = \frac{1}{2} \Delta\Phi_0'' \frac{1}{1+x^2} \quad (3.6)$$

no qual $\Delta\Phi_0''$ é a variação da transmitância para $S = 1$. No Apêndice 3, apresentamos, de modo detalhado, como obtivemos as equações apresentadas nesta seção 3.2.6, utilizando a teoria de difração de Fresnel–Kirchhoff.

Nas medidas de Z-scan utilizamos a montagem experimental apresentada na Figura 3.6. As amostras foram excitadas com laser de Ar^+ ($\lambda_{\text{exc}} = 488\text{nm}$). Duas lentes ($f = 5,0\text{ cm}$) foram dispostas antes e depois do *chopper*, como discutido na seção 3.2.3. Na Figura 3.6, observamos ainda uma terceira lente, com $f = 10,0\text{ cm}$. Para cada posição em que deslocamos a amostra nas proximidades do plano focal desta lente, foram coletados

Figura 3.6 Esquema da montagem experimental utilizado nas medidas de Z-scan com excitação no nível $^5\text{D}_4$, utilizando um laser de Ar^+ em 488 nm. A amostra foi deslocada em torno da região focal, em geral com passo de 0,25mm.

dois sinais; um relacionado à parte imaginária de n_2 obtido para a íris totalmente aberta (transmitância de 100%) e, outro, referente a real de n_2 , causado pela refração (íris com 30% de abertura- $S=0,3$). Depois de coletado o sinal pelos detectores D_1 e D_2 , os dados foram transmitidos para um microcomputador através do software *LabView*TM.

Para efeitos não lineares lentos, em que $\Delta n \approx N_{ex} \approx N_t(1 - e^{-t/\tau})$, com $\tau \geq 100 \mu s$, é conveniente trabalharmos com a transmitância normalizada, $T(z)$, tal que $T(z) = \text{Sinal}(t_r) / \text{Sinal}(t_i)$. Este procedimento de normalizar o sinal aferido por um valor obtido em um tempo muito curto, permite eliminar possíveis efeitos lineares provenientes do mau polimento ou não paralelismo das faces da amostra. Isso porque os “efeitos lineares” mencionados, estão presentes em qualquer tempo que se realize a aquisição. Já os efeitos não lineares lentos, como o próprio nome sugere, necessitam de um tempo (várias vezes maior que t_i) para serem observados. Essa metodologia permite que se determine variações de fase, tão pequenas quanto $\lambda/10^4$ [70]. Deste modo, a cada ponto ao longo do deslocamento da amostra adquirimos dois sinais: um referente ao sinal transmitido imediatamente após a abertura do *chopper* (t_i) e outro, no instante imediatamente antes do *chopper* interromper o feixe (t_r), como indicado na Figura 3.7.

Figura 3.7 Representação esquemática da técnica de Z-scan resolvida no tempo.

No quadro superior da Figura 3.7, observamos que quando a amostra está distante do foco, não se verifica sinais não lineares, logo, $T(z)=1$. À medida que a amostra se aproxima do foco (quadro inferior), a intensidade de excitação aumenta e efeitos não lineares passam a ser observados, alterando o valor de $T(z)$. Na situação apresentado na Fig.3.7(inferior), por exemplo, verificamos que $\text{Sinal}(t_r) < \text{Sinal}(t_i)$. Assim obtemos $T(z) < 1$.

Os valores dos tempos t_i e t_f utilizados para a aquisição, são limitados pelo tempo de resposta do *chopper* e dos fotodetectores (ilustrados como D_1 e D_2 na Figura 3.6). Tipicamente, verificamos que o tempo de resposta dos fotodetectores de Si utilizados é de $\sim 2\mu\text{s}$. Já o *chopper*, apresentou valores de tempo de resposta (τ_{resp}) de $\sim 7\mu\text{s}$, para a frequência de 100 Hz. Na Figura 3.8 apresentamos um transiente utilizado para determinarmos este valor do τ_{resp} do *chopper*. Observa-se que a partir do instante $t=0\mu\text{s}$ são necessários alguns microssegundos para que a amplitude (A) atinja seu valor máximo. Utilizando um ajuste do tipo tangente hiperbólica, $A[1+\tanh(t/\tau_{\text{resp}})]$, determinamos o tempo de resposta ($\tau_{\text{resp}} \sim 7\mu\text{s}$) mencionado. Deste modo verifica-se que valores de $t_i < 7\mu\text{s}$ não são adequados para iniciarmos a aquisição.

Figura 3.8 Medida do tempo de resposta do *chopper*. Utilizando um ajuste do tipo $A[1+\tanh(t/\tau_{\text{resp}})]$, determinamos o tempo de resposta ($\tau_{\text{resp}} \sim 7\mu\text{s}$).

Durante meu doutoramento, buscamos otimizar nossa montagem experimental, a fim de aumentarmos a sensibilidade de nosso sistema. Na Figura 3.9, apresentamos uma medida de Z-scan de fenda fechada, obtida para a amostra de LSCAS dopada com 0,2% em massa de Tb. A partir do valor do ΔT_{pv} , determinamos uma variação de fase tão pequena quanto $\Delta\Phi_0 = (0,0033 \pm 0,0002)$ rad. Esta acuidade é importante para que possamos, por exemplo, trabalhar no regime de baixas concentrações de dopantes ou, com amostras que apresentam baixos coeficientes de absorção.

Figura 3.9 Curva típica de Z-scan de fenda fechada ($S=0,3$) para a amostra de LSCAS com 0,2% em massa de Tb. Nesta medida utilizamos uma potência de excitação de 10 mW e 4000 médias/ponto. A partir do ajuste dos dados com a Eq. (3.1), determinamos $\Delta\Phi_0 = (0,0033 \pm 0,0002)$ rad e $Z_c = (0,18 \pm 0,01)$ cm.

Capítulo 4 - Resultados Espectroscópicos

Neste capítulo discutimos diversas propriedades espectroscópicas do íon Tértio. Para maior clareza, faremos inicialmente uma revisão da literatura sobre o tema. Em seguida, a apresentação de nossos resultados está organizada em duas seções principais. Na primeira, destacamos como as propriedades espectroscópicas do Tb são influenciadas pela concentração de sílica. Esta análise é feita comparando-se resultados de luminescência das amostras de CAS e LSCAS dopadas com 0,5% (em massa) de Tb. Na segunda seção, discutimos propriedades espectroscópicas dependentes da concentração de Tb na matriz LSCAS.

4.1 Revisão da literatura: A espectroscopia dos materiais dopados com Tb

Materiais dopados com Tb tipicamente apresentam intensa emissão no verde ($^5D_4 \rightarrow ^7F_j$, $j = 3, 4, 5$ e 6) e emissões de menor magnitude na região UV-azul ($^5D_3 \rightarrow ^7F_j$, $j = 4, 5$ e 6). A emissão a partir do nível 5D_3 pode ocorrer através da excitação direta no UV (emissão de Stokes) ou, por *upconversion* (emissão anti-Stokes) após a excitação no nível 5D_4 . Na Figura 4.1, temos a representação dos níveis do Tb^{3+} com energias menores que $55 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$, obtida por Metz *et al.* [13]. Os autores destacam, que nos cristais fluoretos analisados, o desdobramento ocasionado pelo campo cristalino (Figura 2.2) produz uma configuração bastante complexa, com 295 níveis de energia.

Figura 4.1 Representação esquemática do diagrama de níveis de energia do íon Tb em cristais fluoretos. Os níveis indicados por linhas pretas referem-se a níveis de configuração $4f^8$, enquanto as indicadas em roxo referem-se a configuração $4f^75d^1$. Reproduzida de Metz *et al.* [13].

As transições eletrônicas a partir do nível fundamental (7F_6) para os níveis metaestáveis 5D_4 e 5D_3 , são em princípio proibidas por mecanismos de dipolo elétrico e por spin ($4f^8 \rightarrow 4f^8$). Tipicamente estas transições apresentam baixos valores de força de oscilador (f). Para a transição $^7F_6 \rightarrow ^5D_4$, por exemplo, encontramos na literatura, valores de f que variam entre 10^{-8} e 10^{-9} , para vidros dopados com o íon Tb^{3+} [8, 71].

O cálculo de f de uma dada transição pode ser obtido a partir do espectro de absorção, por meio da seguinte relação

$$f = \frac{mc^2}{\pi e^2 N_t} \int \alpha(\bar{\nu}) d\bar{\nu} \quad (4.1)$$

em que m é a massa do elétron, c é a velocidade da luz, e é a carga do elétron, N_t é a concentração de dopante e $\alpha(\bar{\nu})$ é a absorção em função do número de onda ($\bar{\nu} = 1/\lambda$) para a transição avaliada. Deste modo, verifica-se que para determinarmos f , basta conhecermos o valor de N_t e a solução da integral para a transição desejada, visto que os demais valores são constantes (em unidades do cgs).

Utilizando o espectro de absorção em função do número de onda, para transição $^7F_6 \rightarrow ^5D_4$, apresentado na Figura 4.2, calculamos a força de oscilador de $f = 7,5 \times 10^{-8}$. O valor é semelhante aos reportados nas refs. [8, 71].

Figura 4.2 Espectro de absorção em função do número de onda ($\bar{\nu} = 1/\lambda$) para a transição ${}^7F_6 \rightarrow {}^5D_4$ na amostra de LSCAS dopada com 5% em massa de Tb. A área integrada sob a curva está representada em vermelho.

Outra característica das transições de configuração $4f^8 \rightarrow 4f^8$, são os baixos valores de seção de choque de absorção (σ_{abs}) [2, 27]. Na Tabela 4.1, apresentamos valores de σ_{abs} do íon Tb^{3+} para a transição ${}^7F_6 \rightarrow {}^5D_4$. Verifica-se que o valor de σ_{abs} é baixo em comparação a outros TR. A transição ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{5/2}$ do íon Nd na matriz fosfato, por exemplo, apresenta $\sigma_{\text{abs}} = 3,0 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$ [25]; valor 300 vezes maior que o valor por nós obtido para o Tb na matriz LSCAS.

Tabela 4. 1 Comparação da seção de choque de absorção da transição ${}^7F_6 \rightarrow {}^5D_4$ para o íon Tb em diferentes matrizes.

Vidros e cristais dopados com Tb^{3+}	λ (nm)	σ_{abs} (cm^2)
CdF_2 ^a	486	$7,0 \times 10^{-22}$
$\text{Ba}_3\text{Tb}(\text{PO}_4)_3$ ^b	483	$9,6 \times 10^{-23}$
Sílica dopada ^c	488	$1,9 \times 10^{-22}$
Borosilicato ^d	488	$1,4 \times 10^{-22}$
LSCAS ^e	488	$9,8 \times 10^{-23}$
CAS ^e	488	$1,0 \times 10^{-22}$

^a Referência [72]

^b Referência [73]

^c Referência [25]

^d Referência [71]

^e Este trabalho

Em oposição, na região do UV se localizam os níveis de configuração $4f^7 5d^1$. As absorções a partir do nível fundamental para estes níveis, são intensas, como destacado

(em vermelho) nos espectros obtidos por Sontakke *et al.* [6], que reproduzimos na Figura 4.3.

Figura 4.3 Espectro de absorção do vidro CAS variando-se a concentração de Tb^{3+} entre 0,25 e 40,0 % (% em massa). Reproduzido de Sontakke *et al.* [6].

Estas transições de configuração $4f^75d^1$, permitidas por dipolo elétrico e/ou por spin, também são observadas em espectros de excitação. Na Figura 4.4(a)-(d) reproduzimos os espectros de excitação apresentados por Sontakke *et al.* [6], Kesavulu, *et al.*[8] e por Sales *et al.*[9]; em que o Tb é utilizado como dopante em diferentes matrizes vítreas. Verificamos que estes autores, atribuem picos/bandas com comprimento de ondas inferiores a 275 nm, as transições de configuração $4f^75d^1$. Vale comentar que apesar dos elevados coeficientes de absorção destas transições, são raros trabalhos que observam emissões a partir destes níveis, tais como os níveis 7D_1 e 7D_5 . Isso porque, a grande densidade de níveis eletrônicos nesta região, favorece o rápido decaimento não-radiativo até o nível emissor 5D_3 , a partir do qual ocorrem as quatro emissões já destacadas na Figura 2.8.

Figura 4.4 Espectros de excitação para diferentes matrizes vítreas dopadas com Tb. Em (a) e (b) temos os vidros CAS e LSCA, respectivamente. Os espectros foram obtidos variando-se a concentração de Tb³⁺ entre 0,25 e 40,0 % (% em massa). Reproduzidos de Sontakke, *et al.*[5]. (c) Espectro do vidro zinco fosfato (com 5% em massa de Tb). Reproduzido de Kesavulu, *et al.*[8]. (d) Espectro do vidro fluoroborato, dopado com 1% em mol de Tb. Reproduzido de Sales, *et al.*[9].

Um consenso na literatura dos materiais dopados com Tb é a forte influência do processo de CR, sobre as emissões do nível 5D_3 [4, 7, 8, 67]. Atribui-se este comportamento à interação entre um íon ativador excitado com outro íon do estado fundamental, tal que:

De fato, no diagrama parcial de níveis de energia apresentado na Figura 4.1, verifica-se que o *gap* de energia do entre estado fundamental e o nível 7F_0 é praticamente o mesmo da transição $^5D_3 \rightarrow ^5D_4$ ($\Delta E \sim 5700 \text{ cm}^{-1}$). Assim, parte da população do nível 5D_3 pode ser transferida para o nível 5D_4 de modo não radiativo, como descrito na Eq. (4.2). É interessante mencionar, que mesmo para baixas concentrações de Tb ($N_t \sim 10^{18} \text{ íons/cm}^3$), se observa emissões a partir do nível 5D_4 , devido à alta eficiência do processo de CR [16]. Sua influência na luminescência de nossas amostras (LSCAS), pode ser verificada na Figura 4. 5, obtida por Terra em seu

doutorado [67]. Para a fácil visualização do efeito de CR, os espectros foram normalizados pela transição ressonante $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$. Neste caso, nota-se que as emissões com origem no nível 5D_4 (centradas em 488, 544, 586 e 623 nm) são praticamente constantes. Entretanto, as emissões do nível 5D_3 (centradas em 381, 420, 439 e 460 nm) apresentam uma forte dependência com a concentração de Tb^{3+} . Calculamos, por exemplo, que a intensidade da luminescência normalizada para a amostra 5,0% corresponde a apenas 5% do valor calculado para a amostra com 0,5% de Tb^{3+} .

Figura 4. 5 Espectros de emissão para as diferentes concentrações de Tb^{3+} (0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 e 5,0 % em peso), obtidos excitando-se as amostras em 325 nm (nível 5D_1). Reproduzido de Terra [67].

Na Figura 4.6 (a) e (b) são apresentadas as curvas de decaimento temporal para as amostras de LSCAS com Tb, nas transições $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ ($\lambda_{exc} = 488$ nm) e $^5D_3 \rightarrow ^7F_6$ ($\lambda_{exc} = 355$ nm) [16]. Verificamos na Figura 4.6 (a) que as curvas de emissão $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ (centradas em 545 nm) são bem ajustadas por uma única exponencial, com $\tau_{5D4} = (1,92 \pm 0,02)$ ms. Mesmo em altas concentrações (15,0 % em massa) em que seria esperada uma migração da excitação devido às interações Tb-Tb, o tempo de decaimento se manteve constante. Já para a transição $^5D_3 \rightarrow ^7F_6$, apresentada na Figura 4.6(b) o comportamento monoexponencial é verificado apenas para a amostra dopada com 0,5% de Tb^{3+} . Com o aumento da concentração observa-se uma forte supressão da luminescência e o gradual afastamento do comportamento exponencial.

Figura 4.6 Curvas de decaimento temporal da luminescência nas transições: (a) $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ (544 nm) e (b) $^5D_3 \rightarrow ^7F_6$ (381 nm) para diferentes concentrações de Tb^{3+} . Reproduzido de dos Santos *et al* [16].

Este decréscimo acentuado nos tempos de decaimento (5D_3) com a concentração de Tb^{3+} , é observado na maioria dos materiais dopados com Tb e é atribuído à CR. Na Tabela 4.2 são apresentados valores de tempo de decaimento dos níveis 5D_4 e 5D_3 calculados para as nossas amostras de LSCAS e, em outras matrizes vítreas. Observa-se que para transição $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ o tempo de decaimento em amostras com diferentes concentrações, é menos influenciado por processos de TE. As exceções ocorrem para o vidro fosfato e para o fluoroborato, que apresentaram variações significativas nos tempos de decaimento, com o aumento da concentração de dopante.

Por fim, nesta breve revisão, gostaríamos de discutir os processos de *upconversion* em amostras com Tb. Na Figura 4.1 as setas tracejadas, indicam possíveis processos de *upconversion* que também podem produzir emissões, a partir do nível 5D_3 . A eficiência deste processo está intimamente relacionada com a posição dos níveis $4f^75d^1$ do Tb e ao E_g da matriz. Em cristais fluoretos, por exemplo, em que estes níveis ($4f^75d^1$) se encontram em altas energias ($\sim 40\,000\text{ cm}^{-1}$) este processo é menos provável.

Tabela 4. 2: Tempos de decaimento dos níveis 5D_3 e 5D_4 em diferentes matrizes vítreas dopadas com Tb^{3+} .

Matriz vítrea	Concentração de Tb^{3+}	Transição	τ (ms)
LSCAS ^a	0,05 (% em massa)	$^5D_3 \rightarrow ^7F_6$	1,02
	0,20 (% em massa)	$^5D_3 \rightarrow ^7F_6$	1,00
	0,50 (% em massa)	$^5D_3 \rightarrow ^7F_6$	0,87
	1,00 (% em massa)	$^5D_3 \rightarrow ^7F_6$	0,67
	2,00 (% em massa)	$^5D_3 \rightarrow ^7F_6$	0,46
	3,00 (% em massa)	$^5D_3 \rightarrow ^7F_6$	0,25
	5,00 (% em massa)	$^5D_3 \rightarrow ^7F_6$	0,16
	15,0 (% em massa)	$^5D_3 \rightarrow ^7F_6$	0,02
	0,05 (% em massa)	$^5D_4 \rightarrow ^7F_5$	1,92
	15,0 (% em massa)	$^5D_4 \rightarrow ^7F_5$	1,92
Fosfato ^b	0,25 (mol %)	$^5D_3 \rightarrow ^7F_6$	0,65
	1,00 (mol %)	$^5D_3 \rightarrow ^7F_6$	0,35
	0,25 (mol %)	$^5D_4 \rightarrow ^7F_5$	3,10
	1,00 (mol %)	$^5D_4 \rightarrow ^7F_5$	2,58
Fluoroborato ^c	0,1 (mol %)	$^5D_3 \rightarrow ^7F_6$	1,23
	0,25 (mol %)	$^5D_3 \rightarrow ^7F_6$	1,13
	0,5 (mol %)	$^5D_3 \rightarrow ^7F_6$	1,02
	1,0 (mol %)	$^5D_3 \rightarrow ^7F_6$	0,86
	2,0 (mol %)	$^5D_3 \rightarrow ^7F_6$	0,61
	3,0 (mol %)	$^5D_3 \rightarrow ^7F_6$	0,42
	4,0 (mol %)	$^5D_3 \rightarrow ^7F_6$	0,30
	0,1 (mol %)	$^5D_4 \rightarrow ^7F_5$	4,57
	0,25 (mol %)	$^5D_4 \rightarrow ^7F_5$	4,21
	0,5 (mol %)	$^5D_4 \rightarrow ^7F_5$	4,04
	1,0 (mol %)	$^5D_4 \rightarrow ^7F_5$	3,74
	2,0 (mol %)	$^5D_4 \rightarrow ^7F_5$	3,45
	3,0 (mol %)	$^5D_4 \rightarrow ^7F_5$	3,40
	4,0 (mol %)	$^5D_4 \rightarrow ^7F_5$	3,33
Borosilicato ^d	5,00 (massa %)	$^5D_3 \rightarrow ^7F_6$	0,77*
	5,00 (massa %)	$^5D_4 \rightarrow ^7F_5$	2,61

^a Referência [16]^b Referência [75]^c Referência [9]^d Referência [24], * Calculado por Judd- Ofelt.

Na Figura 4. 7 apresentamos os espectros das emissões anti-Stokes, obtidos por Terra [67]. Os espectros foram normalizados pelas respectivas concentrações (x% Tb^{3+} , x = 1,0; 2,0; 3,0 5,0, 15,0), após excitação em 488 nm. Nota-se que o processo de RC, já discutido para as emissões Stokes ($\lambda_{exc} = 325$ nm), também depopula fortemente o nível emissor 5D_3 nesta excitação. Há um decréscimo na intensidade das emissões com o aumento da concentração de Tb^{3+} . Para a amostra dopada com 15,0% de Tb^{3+} , por exemplo, as emissões a partir do nível 5D_3 são praticamente extintas.

Figura 4. 7 : Espectro de emissão por *upconversion* na amostra de LSCAS com diferentes concentrações de Tb^{3+} (0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 e 15,0%), obtido excitando as amostras em 488 nm. Reproduzido de Terra, [67].

Todos estes resultados, nos fornecem um indicativo da complexidade dos sistemas dopados com Tb. Observamos que inúmeros processos de TE afetam as propriedades luminescentes. Nas próximas duas seções, discutimos novos resultados das análises espectroscópicas nos vidros LSCAS ($SiO_2 = 7\%$ em massa) e CAS ($SiO_2 = 34\%$ em massa) dopados com Tb. Como mencionado no início deste capítulo, a discussão inicial dos resultados ocorrerá acerca da influência da sílica em amostras dopadas com 0,5% em massa de Tb.

4.2 Efeitos da concentração de sílica na luminescência do Tb.

Há inúmeros trabalhos que destacam o papel crítico da concentração de sílica sobre as propriedades termo-ópticas das matrizes vítreas [5, 15, 19, 47]. A boa transmitância na região do UV-Vis-IV e os valores moderados de energia de fônon ($800 < E_{fônon} < 1100 \text{ cm}^{-1}$), por exemplo, são fatores positivos para o uso das matrizes aluminossilicato de cálcio, em aplicações que dependam das propriedades emissivas dos TR nesta região espectral.

Novatiski *et al.* [15] utilizaram espectros de absorção no UV, para determinar o valor da diferença de energia entre a banda de valência e a banda de condução, isto é, o valor *band gap* (E_g) de vidros aluminossilicato de cálcio, com diferentes concentrações

de SiO₂ (Figura 4.8(a)-(b)). O cálculo do E_g foi realizado por meio da relação: $\alpha(h\nu) \propto (h\nu - E_g)^{1/2}$, em que α é o coeficiente de absorção e $h\nu$ é a energia do fóton, como apresentado na Figura 4.8 (a). Utilizando estes dados presentes na Figura 4.8(b), presentes na ref.[15], verificamos que há uma dependência aproximadamente linear, entre o E_g e a concentração de sílica das matrizes, tal que:

$$E_g = (4,47 \pm 0,05) + (1,6 \pm 0,2) 10^{-2} \times \text{SiO}_2 \quad (4.3)$$

em que SiO₂ representa a fração de sílica (% em massa) na amostra.

Figura 4.8 (a) Dependência do quadrado do produto entre a absorção e a energia do fóton $(\alpha h\nu)^2$ com a energia do fóton nas matrizes aluminossilicato de cálcio com diferentes concentrações de sílica. Do LSCAS para AM39, SiO₂ = 7,9; 28,4; 32,5; 33,2; 41,6%; respectivamente. **(b)** Valores do *bandgap* (E_g) determinados a partir de (a) para as diferentes concentrações de SiO₂. Reproduzidos de Novatski et al.[15]

A partir da Eq. (4.3) determinamos os valores de $E_g = (5,0 \pm 0,2)$ eV e $(4,6 \pm 0,2)$ eV para as amostras de CAS e LSCAS, respectivamente. Estes valores serão importantes para a discussão das propriedades luminescentes de nossas matrizes dopadas com Tb, uma vez que limitam a “região de transparência” das amostras.

4.2.1 Espectro de absorbância

Os espectros de absorbância à temperatura ambiente dos vidros CAS (curva em preto) e LSCAS (curva em vermelho) dopados com 0,5% de Tb, na região espectral do UV-Vis, são apresentados na Figura 4.9. No detalhe, destacamos alguns picos de absorção na região de 340-520 nm, para a amostra de LSCAS. Os cinco picos centrados em 483, 378, 366, 358 e 351 nm são atribuídos às transições a partir do estado fundamental (7F_6) para níveis excitados 5D_4 , (5D_3 , 5G_6 , $^5L_{10}$), (5D_2 , 5G_5), 5L_9 e 5G_4 , respectivamente [5, 47]. Além destas transições, para a amostra de LSCAS também é

possível observar os picos das transições a partir do nível 7F_6 para os níveis $^5H_{5-7}$, 9D_j e 7D_j [13].

Figura 4.9 Espectro de absorvância das amostras de LSCAS (em vermelho) e CAS (em preto) dopadas com 0,5% em massa de Tb_4O_7 . Em destaque apresentamos a região entre 340 e 520 nm com a indicação de picos de absorvância para a amostra de LSCAS.

Verifica-se que as linhas de absorção no visível são pouco intensas para ambas as amostras. Isso porque, como já mencionamos, todas estas transições na região do visível ($4f^8 \rightarrow 4f^8$), são proibidas por spin e por dipolo elétrico. Na região do UV, observamos uma intensa banda para ambas as amostras. Utilizando a Eq. (2.2) e os valores de $D(A)$ dos principais óxidos presentes em nossas matrizes (Al_2O_3 , CaO e SiO_2) [76], determinamos a posição dos níveis $4f^75d^1$ do Tb^{3+} . Obtivemos os valores de $37\,000\,cm^{-1}$ ($\sim 270\,nm$) e $45\,500\,cm^{-1}$ ($\sim 210\,nm$) para as amostras de LSCAS e CAS, respectivamente. O valor determinado para a amostra de LSCAS é compatível com os picos observados no espectro de absorvância. Infelizmente, por limitações experimentais, não foi possível observar estas transições para a amostra de CAS.

Duffy [59] analisou a influência dos oxigênios não ligados (NBO- *non bridging oxygen*) sobre as energias das bandas de absorção. Verificou que o aumento de NBO, ocasiona o deslocamento da absorção no UV para energias mais baixas. Para estimarmos o número de NBO por $(AlO_4)^-$ tetraédrico (T), utilizamos um modelo “estrutural” para vidros aluminosilicato de cálcio descrito por Novatiski *et al.* [66]:

$$\frac{NBO}{T} = \frac{2[Ca] - [Al]}{[Si] + [Al]} \quad (4.4)$$

no qual as quantidades entre parênteses indicam a fração dos constituintes. Nota-se que esta relação sugere que a adição de SiO₂ nos vidros, diminui o número de NBO por (AlO₄)⁻ tetraédrico [T]. Para as amostras LSCAS e CAS, determinamos NBO/T de 1,1 e 0,63; respectivamente. Este resultado concorda com a Figura 4.9, i.e., o aumento da concentração de SiO₂, diminui o número de NBO e, desloca o pico para energias maiores na região do UV. Há também convergência entre os valores que determinamos, com dados da literatura, para matrizes semelhantes [15]. Entretanto, é importante mencionar que esta é apenas uma estimativa. O cálculo de NBO/T não pode ser realizado de modo preciso (por este método) nestes vidros, pois o número de coordenação dos átomos de Al pode ser 5 ou 6 e, além disso, existem efeitos causados pelo Tb.

4.2.2 Espectros de excitação

Figura 4.10 Espectro de excitação ($\lambda_{ob} = 545$ nm) das amostras de LSCAS e CAS dopadas com 0,5% em massa de Tb₄O₇. Em destaque apresentamos a região entre 275 e 490 nm, ampliada em 80 vezes, com a indicação de algumas das transições para ambas as amostras. Reproduzido de dos Santos *et al.* [47].

A comparação entre os espectros de excitação das amostras CAS e LSCAS dopadas com 0,5% de Tb, é apresentada na Figura 4.10. Os espectros foram obtidos

variando a excitação entre 235 e 515 nm e, monitorando-se a emissão em 545 nm ($^5D_4 \rightarrow ^7F_5$). Há grande concordância entre ambos nas transições de configuração $4f^8 \rightarrow 4f^8$, como destacado na Figura 4.10. Porém, na região do UV isso não ocorre, uma vez que observamos bandas de diferentes intensidades e, para a amostra com menor concentração de sílica, a banda atribuída se inicia em comprimentos de ondas maiores. Novamente, para a amostra de LSCAS, constata-se que a banda atribuídas aos níveis $4f^7 5d^1$ (7D_j e 9D_j), localizam-se na região que determinamos pela Eq.(2.2).

Se recordarmos a Figura 4.4(a)-(d), em que apresentamos espectros de excitação para diferentes matrizes dopadas com Tb, verificamos que em nossas amostras, as bandas atribuídas aos níveis $4f^7 5d^1$ apresentam intensidades muito maiores (em relação as transições no visível). Estes resultados sugerem elevados valores de seção de choque de absorção para estas transições.

4.2.3 Espectro de emissão Stokes

Avaliamos as emissões após a excitação em 250 e em 325 nm. Estes valores de excitação foram escolhidos por nos permitirem analisar as emissões após a excitação de transições de configuração $4f^8 \rightarrow 4f^7 5d^1$ ($\lambda_{ex} = 250$ nm), assim como uma transição de configuração $4f^8 \rightarrow 4f^8$ ($\lambda_{ex} = 325$ nm).

Figura 4.11 Espectro de emissão para as amostras de CAS (em preto) e LSCAS (em vermelho) após a excitação em 250 nm.

Como mencionado no início do capítulo, após a excitação em 250 nm ($40\,000\text{ cm}^{-1}$), a grande proximidade entre os inúmeros níveis de energia, favorece o decaimento

multifônon (MF) até o nível emissor 5D_3 . O espectro de emissão apresentado na Figura 4.11 pode ser dividido em duas regiões. A primeira, com quatro picos em 380, 418, 438 e 460 nm atribuídas as emissões $^5D_3 \rightarrow ^7F_{3-6}$. E a segunda, que ocorre devido ao processo de CR, que transfere parte da população do nível 5D_3 para o nível 5D_4 , possibilitando a observação de mais quatro emissões em 488, 544, 586 e 622 nm. Observa-se que os espectros de ambas as amostras são bastante semelhantes.

A excitação em 325 nm ocorre em ressonância com o nível 5D_1 ($4f^8 \rightarrow 4f^8$) e produz espectros distintos para as amostras CAS e LSCAS. Na Figura 4.12 verifica-se que a amostra com maior concentração de SiO_2 (CAS), apresenta uma larga banda de emissão na região do UV. Esta intensa banda de emissão pode ser atribuída a presença de defeitos nesta amostra. Estudos têm indicado [5, 15] que vidros aluminosilicatos de cálcio, são altamente sensíveis à irradiação UV, devido a presença de defeitos estruturais, como elétrons aprisionados, formação de O_3^- , etc. Na seção 4.3, apresentaremos medidas a realizadas a baixa temperatura e, retomaremos esta discussão.

Figura 4.12 Espectros de emissão das amostras CAS e LSCAS dopadas com 0,5% de Tb, após a excitação em 325 nm.

Vale destacar que para vidros utilizados na fabricação de lasers, a criação de defeitos sob radiação UV representa uma desvantagem, devido à possibilidade de transferência de energia entre os pares de defeitos iônicos, o que pode resultar em extinção da luminescência e/ou na absorção do estado excitado.

Para a amostra de LSCAS com 0,5% de Tb, também comparamos os espectros de emissão após excitação em 325 nm e 250 nm. Na Figura 4.13, verificamos que a

excitação em 250 nm promove o aumento da razão entre as emissões do nível $^5D_3/ ^5D_4$. Porém, o aspecto mais pronunciado na comparação entre ambos os espectros é a grande diferença na intensidade das emissões. Observamos que para a excitação com maior energia a “magnitude da escala” é cerca de duas ordens maior. Isso porque, transições permitidas apresentam altos valores de alta força de oscilador, como discutido no capítulo 2.

Figura 4.13 Comparação entre os espectros de emissão da amostra LSCAS dopada com 0,5% em peso de Tb, após a excitação em 325nm (acima) e em 250nm. A direita indicamos os níveis populados pelas respectivas excitações no diagrama parcial de níveis de energia do Tb^{3+} .

4.2.4 Espectros de emissão por *Upconversion*

Em muitos materiais dopados com Tb^{3+} , o nível 5D_4 pode ser eficientemente excitado pelo laser Ar^+ (excitação cw) em 488 nm. A excitação ocorre próximo ao pico de absorção da transição $^7F_6 \rightarrow ^5D_4$ com energia de $\sim 20\,700 \text{ cm}^{-1}$, como apresentado no detalhe da Figura 4.14. Por meio do processo de ESA vários níveis do Tb podem ser excitados ($E \sim 41.000 \text{ cm}^{-1}$). Na Figura 4.14, comparamos os espectros de emissão por ESA para as amostras de CAS e LSCAS. Verifica-se a presença de quatro emissões atribuídas a transições a partir do nível metastável 5D_3 , na região do UV-azul (381, 418, 438, 460 nm). Observa-se que para uma mesma intensidade de excitação, a amostra com maior concentração de sílica (CAS), apresenta emissões mais intensas para as quatro transições observadas.

Figura 4.14 Espectro de emissão por conversão ascendente de energia (*upconversion*) nas amostras de CAS (em preta) e LSCAS (em vermelho) após a excitação em 488 nm.

Na Figura 4.15(a) e (b) são apresentadas as curvas de decaimento temporal para as transições $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ ($\lambda_{exc} = 488$ nm) e $^5D_3 \rightarrow ^7F_6$ ($\lambda_{exc} = 355$ nm), respectivamente. A partir destas curvas obtivemos o tempo médio de decaimento, por meio da seguinte equação:

$$\tau = \frac{1}{I(0)} \int_0^\infty I(t) dt \quad (4.5)$$

em que $I(t)$ é a intensidade do sinal em função do tempo e $I(0)$ é a intensidade inicial.

Figura 4.15 Curvas de decaimento temporal da luminescência para as amostras de CAS (preto) e LSCAS (vermelho), dopadas com 0.5% de Tb. Em (a), o decaimento refere-se a transição $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ ($\lambda_{em} = 545$ nm) e, em (b), o decaimento refere-se a transição $^5D_3 \rightarrow ^7F_6$ ($\lambda_{em} = 385$ nm). Os tempos de decaimento determinados pela Eq. (4.3) estão indicados na Figura.

Observamos que a amostra CAS apresenta tempos de decaimento maiores para ambas as transições. Nota-se que no regime de baixa concentração de Tb presente nestas amostras, as curvas apresentam decaimento exponencial.

4.3 Efeitos dependentes da concentração de Tb₄O₇

Nesta seção, discutimos a influência da concentração de Tb sobre as propriedades luminescentes na amostra de LSCAS. Analisamos a matriz LSCAS dopada com as concentrações de Tb₄O₇ de: 0,05; 0,2; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 5,0 e 15,0% em massa. Medidas de excitação, emissão e tempos de decaimento foram realizadas em amostras com três espessuras distintas (1,0; 2,0 e 8,0 mm). Salvo menção contrária, as medidas reportadas nesta seção referem-se as amostras com 2 mm de espessura (conjunto L₂). Adicionalmente, no final desta seção, apresentamos análises detalhadas em baixas temperaturas (6 K) para os espectros de excitação e emissão das amostras base (não dopada) e com 0,05% em massa de Tb.

4.3.1 Espectros de absorção, E_g e Raman

Na Figura 4.16(a) são apresentados os espectros de absorção, a temperatura ambiente, para as amostras LSCAS com diferentes concentrações de Tb, na região do UV-Vis. De modo similar ao que discutimos na seção 4.2, observamos transições que correspondem as bandas características do Tb³⁺. Os picos centrados em 483, 378, 369, 352 e 336 nm, são atribuídos às transições a partir do nível fundamental (⁷F₆) para os níveis excitados (⁵D₄), (⁵D₃, ⁵G₆), (⁵L₁₀), (⁵G₅, ⁵D₂), (⁵G₄, ⁵L₉), respectivamente. Na região do UV observamos uma forte variação na transmitância das amostras, com o aumento a concentração de Tb (Figura 4.16 (b)). Este comportamento também foi observado por Chen, *et al.* [77]. Os pesquisadores verificaram uma variação de aproximadamente 100 nm na transmitância de vidros com alta concentração de sílica dopados com Tb ($0 < \text{Tb}^{3+} < 1,2 \text{ mg/g}$). Os autores atribuem a variação principalmente ao aumento do número de NBO, uma vez que o Tb atua como modificador nos vidros deslocando as bandas de absorção no UV para comprimentos de ondas maiores [77].

Figura 4.16 (a) Espectros de absorção na região do UV-Vis para amostras de LSCAS dopadas com diferentes concentrações de Tb. (b) Transmitância das amostras de LSCAS com Tb, na região de 255 a 325 nm. A concentração de Tb aumenta da esquerda para a direita.

Para verificarmos se o aumento na concentração de Tb ocasiona variações na estrutura da matriz vítrea, realizamos medidas de Raman em nossas amostras. Os resultados são apresentados na Figura 4.16. Uma vez que a concentração de sílica é a mesma para este conjunto de amostras, utilizamos o pico atribuído as ligações Si-O (pico em 850 cm^{-1}) para normalizarmos as diferentes curvas. Nota-se que não há deslocamento significativo na posição dos picos, indicando a uma baixa probabilidade de variações estruturais com o aumento da concentração de dopante. O decréscimo na intensidade dos picos atribuídos as ligações Al-O-Al (em 548 cm^{-1}) e Al-O (em 770 cm^{-1}), decorre da menor concentração de Al_2O_3 , isto é, na fabricação das amostras, uma fração de deste óxido é subtraída para adicionarmos o Tb_4O_7 , como descrito no capítulo 3. Deste modo, inferimos que a variação da transmitância em nossas amostras se deve a um processo eletrônico, ocasionado pela forte absorção das transições $4f^8 \rightarrow 4f^7 5d^1$ (permitidas por spin e por dipolo elétrico) do íon Tb^{3+} .

Uma consequência do deslocamento da transmitância para maiores comprimentos de onda, como observado na Figura 4.16(b) é o decréscimo no valor do E_g do vidro. Por meio dos espectros apresentados na Figura 4.16, calculamos o E_g para as diferentes concentrações de Tb. Na Figura 4.18(a)-(h), observamos o gradativo decréscimo no valor do E_g com o aumento da concentração do dopante.

Figura 4.17 Espectros Raman para as diferentes concentrações de Tértbio. Os espectros foram normalizados pelo pico em 850 cm^{-1} atribuído as ligações Si-O.

Há uma variação de aproximadamente 0,5 eV entre o valor determinado para a amostra com 0,05% e a amostra com 3,0% (em peso) de Tb^{3+} . A variação do E_g com a concentração de Tb é reportada por diversos pesquisadores [5, 6, 8, 77]. Sontakke *et al.* [6], por exemplo, observaram uma variação de 0,5 eV para amostras aluminossilicato de cálcio com composições semelhantes ($0 < \text{Tb} < 16\%$ em peso). Utilizando dados da literatura construímos a Figura 4.19, em que comparamos a variação do E_g em diferentes matrizes vítreas dopadas com Tb. O decréscimo no E_g parece ser mais intenso em amostras com altas concentrações de sílica, como se verifica nas amostras de CAS (losangos em rosa), que contém 58% em massa de SiO_2 . É interessante ressaltar que no processo de fabricação de nossas amostras, a fração de Tb_4O_7 substitui frações iguais de CaO e Al_2O_3 . Já nos vidros presentes na ref. [5] a adição de óxido de Tb ocorre pelo decréscimo de todos os componentes. Por exemplo, para a amostra de LSCAS desta referência, temos: $(100-x) \cdot (57,3\text{CaO} - 28,7\text{Al}_2\text{O}_3 - 10\text{SiO}_2 - 4\text{MgO})$ em que x é a concentração de Tb_2O_3 . Para os três conjuntos de amostras indicados na Figura 4.19, se verifica que a variação mais intensa no E_g ocorre para concentrações de Tb de até 5×10^{20} íons/ cm^{-3} .

Figura 4.18 Influência da concentração de Tb no valor do *bandgap* (E_g) da matriz LSCAS.

Em nosso entender, os dados experimentais mostram inequivocamente que a transmitância dos vidros no UV diminui com o aumento da concentração de Tb^{3+} e,

consequentemente, há um aumento do comprimento de onda de corte (*cut-of wavelength*). Entretanto a interpretação deste resultado não é óbvia, pois o efeito pode ser atribuído a variação de E_g (a energia da banda de condução do vidro) ou simplesmente a contribuição da absorção do nível 4f5d que ocorre nesta mesma região espectral (~260 nm). É importante notar que origem física destes dois efeitos é totalmente distinta, uma vez que os estados 4f5d são representados por funções de onda localizadas no íon, ao contrário da função de onda delocalizada da matriz hospedeira.

Figura 4.19 Variação do E_g com a concentração de Tb em diferentes matrizes. Os círculos vermelhos se referem as nossas amostras ($\text{SiO}_2 = 7\%$ em massa) e o ponto indicado por uma estrela (em vermelho) foi determinado pela Eq.(4.3), na ausência da concentração de Térbio. Os quadrados pretos indicam dados de vidros aluminossilicato de cálcio ($\text{SiO}_2 = 10\%$ em mol) obtidos por Sontakke *et al.* na Ref [5] e, os losangos rosa indicam dados de E_g para vidros aluminossilicato de cálcio ($\text{SiO}_2 = 58\%$ em mol) obtidos por Sontakke *et al.* na Ref [6]. As linhas pontilhadas foram adicionadas como guia para a leitura.

4.3.2 Espectros de excitação

Na Figura 4.20(a) apresentamos os resultados dos espectros de excitação para as diferentes concentrações de Tb na amostra LSCAS. Para obtê-lo, variamos o comprimento de onda de excitação ($235 \text{ nm} \leq \lambda_{\text{ex}} \leq 525 \text{ nm}$) e observamos a emissão em 545 nm ($^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$). De modo semelhante ao realizado para os espectros de emissão, a interpretação pode ser feita dividindo os espectros em duas regiões. A primeira compreendida entre 325 e 520 nm, apresentada em detalhes na Figura 4.20(b), que compreende as transições de configuração $4f^8 \rightarrow 4f^8$. E a segunda, com uma larga banda centrada em aproximadamente ~270 nm ($3,5 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$), referente as transições $4f^7 5d^1$. Ressaltamos que nestas análises, procuramos eliminar variáveis que poderiam interferir em nossa interpretação como, por exemplo, a espessura das amostras (que poderiam

mascarar efeitos de reabsorção em elevadas concentrações de dopante). Para tanto, realizamos medidas nos três conjuntos de amostras, com espessuras de aproximadamente, 1,0; 2,0 e 8,0 mm. Observamos resultados semelhantes em todas elas. Os resultados apresentados nas Figura 4.20(a) e (b) referem-se as amostras do conjunto L₂.

Figura 4.20 (a) Espectro de excitação das amostras LSCAS com diferentes concentrações de Tb. Variamos o comprimento de onda de excitação entre 235 e 525 nm e observamos a emissão verde em 545nm. (b) Espectro de excitação na região transições de configuração $4f^8 \rightarrow 4f^7$ (Ampliação da Fig.4.19 (a) em 20 vezes)

A partir dos espectros presentes na Figura 4.20(a)-(b), calculamos a área integrada das transições ${}^7F_6 \rightarrow {}^5D_4$ e da banda larga atribuída as transições $4f^75d^1$, tal como apresentado na Figura 4. 21(a)-(b).

Figura 4. 21 (a) Área integrada da transição ${}^7F_6 \rightarrow {}^5D_4$ observada no espectro de excitação em função da concentração de Tb^{3+} ; (b) Dependência com a concentração de dopante da área integrada das transições ${}^7F_6 \rightarrow 4f^N-15d$ (centradas em ~270 nm)

Para a transição ${}^7F_6 \rightarrow {}^5D_4$ (488 nm) observamos uma dependência linear com o aumento da concentração de Tb^{3+} , como apresentado na Figura 4. 21(a). Em contrapartida, observamos o desvio do comportamento linear com o aumento da concentração de Tb^{3+} para as transições $4f^75d^1$ (com pico em ~ 270 nm), como evidenciado na Figura 4. 21(b). Esse comportamento decorre de uma “limitação experimental”, isto é, à medida que a transmitância das amostras diminui com o aumento da concentração de Tb (como apresentado Figura 4.18(a)-(h)), a luz penetra menos nesta região e, como consequência, observamos picos com intensidades progressivamente menores.

4.3.3 Espectros de Luminescência Stokes

Os espectros de luminescência, após excitação em 325 nm, para concentrações de Tb entre 0,5 e 5,0% em massa, já foram previamente apresentados na Figura 4. 5. Observamos que o processo de CR, exerce forte influência nestas emissões. Optamos então, por analisar uma amostra de LSCAS no limite de baixa concentração de dopante, em que se espera uma menor eficiência deste processo.

Na Figura 4.22 temos o espectro de emissão para a amostra de LSCAS com 0,05% em massa de Tb^{3+} [16]. Observamos uma banda larga que se estende pela região entre 350 e 600 nm. Para investigarmos a origem desta banda, realizamos uma análise detalhada nesta amostra. Utilizando a montagem experimental apresentada na seção 3.2.2, variamos o comprimento de onda de excitação entre 260 e 350 nm, e observamos as emissões a partir dos níveis 5D_3 e 5D_4 , como apresentado na Figura 4.23(a)-(b).

Figura 4.22 Espectro de emissão no limite de baixa concentração de Tb^{3+} (0,05% em massa) com excitação em 325 nm (laser de He-Cd). Reproduzido de dos Santos *et al.*, [16].

Destes espectros duas observações importantes podem ser feitas. A primeira refere-se à dependência entre a razão das emissões dos níveis $^5D_3/^5D_4$ e o comprimento de onda de excitação. Verificamos que a excitação em energias maiores (menores comprimentos de ondas), favorece o aumento na emissão a partir do nível 5D_3 . Por exemplo, na Figura 4.23(a) observamos que para a excitação em 260 nm (em vermelho), os valores de pico para as emissões a partir do nível 5D_3 são aproximadamente 2,5 vezes maiores que os observados para as emissões do nível 5D_4 . Já para a excitação em 280 nm (em rosa), os valores de pico observados para as emissões de ambos os níveis, são praticamente equivalentes. Comportamento semelhante foi reportado em fósforos dopados com Tb por Lin *et al.* [78], sob excitação entre $147 < \lambda_{ex} < 172$ nm. Neste caso, os autores atribuíram este comportamento a excitação dos níveis $4f^75d^1$ e a banda de transferência de carga do Tb^{3+} , que se localizam em maiores energias.

Figura 4.23 Espectros de emissão da amostra de LSCAS com 0,05% em peso de Tb, a temperatura ambiente. Em (a) apresentamos os espectros para excitação entre 260 e 300 nm e, em (b) para excitação entre 320 nm e 350 nm.

A segunda característica importante é que todos os espectros das Figura 4.22 e Figura 4.23 (a)-(b), podem ser interpretados como a sobreposição de linhas discretas sobre uma banda larga ($\Delta\lambda \sim 220$ nm). As linhas discretas podem ser atribuídas as emissões a partir dos níveis 5D_3 e 5D_4 , devido a semelhança destes espectros com a Figura 4.11. Porém estes espectros são pouco esclarecedores quanto a origem da banda larga observada. Deste modo, optamos por repetir as medidas dos espectros de emissão, à baixa temperatura (6 K).

Figura 4.24 (a)-(h) Comparação entre os espectros de emissão, com excitações entre 260 nm e 350 nm, para a amostra de LSCAS com 0,05% de Tb a 300K (em preto) e a 6K (em vermelho).

A comparação entre os espectros observados a 6 e a 300 K, para os diferentes comprimentos de onda de excitação, é apresentada na Figura 4.24 (a)-(h). Verificamos que à baixa temperatura (curvas em vermelho), a banda larga de emissão, com pico em ~ 420 nm, torna-se mais intensa. É interessante observar que mesmo para $\lambda_{\text{ex}} = 350$ nm, em que a excitação é ressonante com o nível 5D_3 do íon Tb, nota-se o protagonismo da emissão em banda larga.

Mencionamos no capítulo 2 que os elétrons $4f^N$ dos TR^{3+} sofrem um “efeito de blindagem” por camadas mais externas e, como consequência, são pouco sensíveis a variações de temperatura. Com frequência, emissões em bandas largas à baixas temperaturas são atribuídas a presença de defeitos, impurezas ou ainda a diferentes valências dos TR (TR^{2+} ou TR^{4+}) [2, 5]. Novatski *et al.* [15], por exemplo, reportaram uma emissão em banda larga centrada em ~ 450 nm, em amostras do sistema vítreo $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{MgO}$ não dopadas. Optamos então, por realizar medidas de emissão na amostra base de LSCAS.

Na Figura 4.25 (a)-(b), temos os espectros de emissão da base para $T = 6$ e 300 K, após excitação em 250 e 340 nm, respectivamente. Verificamos que a banda de emissão também está presente nesta amostra. Assim, esta emissão deve ser atribuída a defeitos associados ao sistema vítreo $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{MgO}$.

Figura 4.25 Espectro de emissão da amostra base: (a) após a excitação em 250 nm e (b) após a excitação em 340 nm. As curvas em vermelho referem-se a emissão a 6K e, as curvas em preto a emissão a 300 K.

A área da banda de emissão, centrada no azul, aumenta fortemente com o decréscimo na temperatura (em três vezes na Figura 4.25 (a) e em 7 vezes na Figura 4.24 (b)). Há grande semelhança entre estas bandas e as observadas nas Figuras 4.23.

Aparentemente, todos os espectros da Figura 4.23 podem ser descritos pela sobreposição desta banda de emissão da amostra não dopada com as emissões do Tb. Para confirmar esta hipótese, realizamos a deconvolução do espectro da Figura 4.23 (b), com $\lambda_{\text{ex}} = 320$ nm, como ilustrado na Figura 4.26 (a) (curva em preto). Observa-se que o espectro da base (Figura 4.25 (b) a 300 K) fornece os limites inferiores dos picos, quando multiplicado por uma constante conveniente. Assim, pela subtração da curva em vermelho (base), obtivemos o espectro apresentado na Figura 4.26 (c), em que se observamos “somente” as emissões características de Tb. Vale comentar que a área integrada da emissão atribuída a base, Figura 4.26 (b), é 2,5 vezes maior que a área integrada que determinamos para o íon Tb na Figura 4.26 (c).

(a)

(b)

(c)

Figura 4.26 (a) Sobreposição do espectro de emissão após excitação em 320 nm, da amostra de LSCAS com 0,05% de Tb e, o espectro de emissão da amostra base (dividido por um fator de 1,5). (b) e (c) Apresentam os espectros atribuídos a base e ao íon, respectivamente.

Estes resultados são muito interessantes e indicam que para excitações entre 250 e 350 nm, a matriz e o íon Tb tem regiões de absorção que competem pela excitação.

Quando a excitação se dá entre 250 e 290 nm, região em que se encontram os níveis de configuração $4f^75d^1$ do Tb, são favorecidas as emissões do íon. Já na região entre 300 e 350 nm, as emissões da base são favorecidas.

Figura 4.27 (a). Espectros de excitação ($T = 6$ K) para a amostra base de LSCAS. As curvas em azul e em preto referem-se a λ_{obs} de 430 e 545 nm, respectivamente. (b) Detalhe para o espectro de excitação apresentado em (a) na região de comprimentos de onda entre 275 e 400 nm

Para a amostra base e com 0,05% de Tb, também realizamos medidas de excitação à baixa temperatura. O experimento foi realizado de modo similar ao descrito anteriormente, porém, além do λ_{obs} em 545 nm, também coletamos espectros para a observação em 430 nm (próximo ao pico de emissão em banda larga). Na Figura 4.27 (a) apresentamos estes espectros de excitação para a amostra base (não dopada). Verificamos que para a observação em 545 nm, há uma banda de absorção de pequena intensidade, na região entre 315 e 400 nm, como apresentado na Figura 4.27 (b). Para a observação em 430 nm (em preto), temos duas bandas, com picos em 280 e 340 nm. Fazer inferências acerca destes picos no espectro de excitação, não é uma tarefa fácil, porém alguns trabalhos na literatura nos nortearam esta análise.

Inicialmente, é necessário discutir o papel do cálcio nestes vidros. Huang e Behrman [79] estudaram vidros aluminosilicato de cálcio com diferentes composições ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2$). Analisaram a influência de se variar a razão $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaO}$, para uma concentração constante de SiO_2 . Considerando que a coordenação do alumínio é tetraédrica, os autores reportam que e os íons de Ca estão associados ao tetraedro $(\text{AlO}_4)^-$ para compensar o excesso de carga. Entretanto, para que isso ocorra, durante o processo de formação do vidro, eles devem estar difusos nas proximidades dos íons de alumínio. Se a razão molar $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaO}$ for menor que 1, como no vidro LSCAS, é

possível que alguns tetraedros alumínio-oxigênio não estejam associados aos íons de cálcio. Deste modo, o excesso de carga pode ser compensado pela formação de oxigênios triplamente ligados e/ou vacâncias de oxigênio, que em geral apresentam bandas de absorção na região do UV [80]. Neste contexto, Novatski *et al.* [15], avaliaram a criação de defeitos (centros de cor) em amostras aluminosilicato de cálcio não-dopadas. Para tanto, comparam espectros de absorção das amostras antes e depois da irradiação com laser ($\lambda_{\text{irradiação}} = 355$ e 266 nm). Os pesquisadores observaram que três bandas, centradas em 303, 438 e 640 nm; tem sua área incrementada após a irradiação. Os dois primeiros picos foram atribuídos ao Si, enquanto o último, em 640 nm, deve-se a centros de cor do F^+ . Entretanto, na Figura 4.27(a) os picos que observamos na amostra de LSCAS (base), ocorrem comprimentos de onda menores. Ademais, nossas medidas foram realizadas pela excitação com linhas selecionadas (por um monocromador) da lâmpada de Xe (mW), não possuindo energia suficiente para gerar defeitos (por irradiação).

Gangwar *et al.* [81] analisaram nanofios de Al_2O_3 calcinados em solução aquosa para aplicações em sensores óticos rápidos. Em um estudo em que avaliam o efeito da temperatura na síntese destes materiais, os autores observam espectros de absorção e emissão, que guardam boa semelhança com os que obtivemos, isto é, o espectro de absorção apresenta um pico em ~ 280 nm e, o espectro de emissão apresenta uma larga banda de emissão. Os autores destacam que a luminescência entre 360 e 600 nm (2,07-3,44 eV) pode ser atribuída a dois fatores: a vacâncias do cátion Al^{3+} e, novamente, a presença de centros de cor do F. Apesar da grande diferença entre o material avaliado nesta ref. [81] e um vidro, há outros trabalhos que relacionam bandas de absorção na região entre 200 e 400 nm, a vacâncias de cátions como o Al e/ou traços de outros cátions metálicos. Cook e colaboradores [82], por exemplo, analisaram o vidro LG-810 (fluorofosfato) utilizado em lasers de alta potência. Verificaram que cátions metálicos são responsáveis pelo aparecimento de bandas de absorção na região do UV.

Outra análise muito importante para as discussões que serão apresentadas nos próximos capítulos, decorre da comparação entre os espectros de excitação da amostra com 0,05% de Tb a 6 e a 300 K, tal como apresentado na Figura 4.28. Observamos que para baixa temperatura (curva vermelha), temos uma banda pronunciada, centrada em 350 nm. Sontakke, *et al.* [5] discutem a presença de Tb^{4+} em vidros aluminosilicato de cálcio. Na Figura 4.29, observamos que a banda de absorção atribuída ao cátion

tetravalente é centrada em 360 nm, em boa concordância com a banda observada em nossa amostra com 0.05% de Tb (vale ressaltar, que no limite de baixa concentração de dopante, em que os processos de TR são pouco efetivos, o espectro de excitação se assemelha ao espectro de absorção).

Figura 4.28 Comparação entre os espectros de excitação ($\lambda_{\text{obs}} = 545 \text{ nm}$) da amostra de LSCAS não dopada (azul) e o da amostra com 0,05% em massa de Tb (vermelho). Ambos os espectros foram obtidos a temperatura de 6K.

Ainda sobre este íon tetravalente, Dachraoui *et al.* [80], realizaram um estudo detalhado que relaciona os íons Tb^{4+} e centros de cor. Os autores relatam que em amostras com maiores concentrações de CaO, pode ocorrer a formação de Tb^{4+} , a fim de manter a neutralidade de cargas totais dos cristais. Além disso, discutem que no caso de Tb^{4+} são reportadas transições de transferência de carga ($\text{Tb}^{4+} + \text{O}^{2-} \rightarrow \text{Tb}^{3+} + \text{O}^-$) para muitos óxidos. Por se tratar de transições permitidas, geralmente ocasionam bandas largas de absorção, com larguras de linha entre de 1,0 e 1,5 eV. Na Tabela 4.3, apresentamos alguns destes materiais, em que estão transições foram verificadas. Esta Tabela foi construída a partir de dados da ref. [80].

Tabela 4.3 Posição da banda de transferência de carga do Tb^{4+} em óxidos. Dados da Ref. [80].

Material	Coordenação	Posição da banda (nm)
Ba_2ZrO_4	VI	400, 350
ZrO_2	VII	350
Vidro Fosfato		360-380
Vidro Aluminosilicato		420
Vidro Aluminato de cálcio		350

A sobreposição das regiões de absorção do Tb^{3+} e Tb^{4+} , como apresentado na Figura 4. 29 é uma importante rota de transferência de energia, que ocasiona a supressão das emissões radiativas, uma vez que o Tb^{4+} decai não-radiativamente (diagrama da Figura 4. 29).

Figura 4. 29 Espectro normalizado que apresenta a sobreposição entre os espectros de absorção do Tb^{3+} e Tb^{4+} e o espectro de emissão do Tb^{3+} na amostra LSCAS. No detalhe é apresentado um diagrama simplificado do mecanismo de energia entre o $\text{Tb}^{3+} \rightarrow \text{Tb}^{4+}$. Reproduzido de Sontakke *et al.* [5].

Para verificarmos a presença de íons Tb de diferentes valências nas amostras de LSCAS, realizamos medidas de XANES (*X-Ray Absorption Near Edge Structure*). Estas medidas nos fornecem informações acerca do estado de oxidação do Tb, a partir da absorção de Raios-X, e foram realizadas na linha XAFS1 do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) – Campinas-SP, pelo pesquisador Ricardo Donizeth dos Reis e pelo prof. Dr. Antônio Medina Neto (da UEM).

Na Figura 4.29 apresentamos os dados coletados no modo de fluorescência na borda L_3 do Tb. As linhas em preto (Tb_2O_3) e cinza (Tb_4O_7), referem-se aos óxidos utilizados como referência para o Tb^{3+} e o Tb^{4+} , respectivamente. Verifica-se que o Tb^{3+} apresenta uma banda característica com pico em 7 518 eV, enquanto o Tb^{4+} apresenta uma banda centrada em 7 528 eV. Nos espectros obtidos para as amostras com 0,2; 0,5 e 15 % (em massa) de Tb, apresentados na Figura 4.30, observamos a presença apenas de picos atribuídos ao Tb^{3+} , excluindo a hipótese da presença de Tb^{4+} , que poderia justificar a banda larga observada na Figura 4.28, a baixa temperatura.

Figura 4.30 Espectros XANES na borda L_3 do Tb para as amostras LSCAS. As curvas em azul, vermelho e verde, referem-se as concentrações de 0,2; 0,5 e 15,0 % em massa de Tb, respectivamente. As linhas em preto (Tb_2O_3) e cinza (Tb_4O_7), referem-se aos óxidos utilizados como referência para o Tb^{3+} e o Tb^{4+} , respectivamente.

Estes resultados evidenciam que as hipóteses de formação de Tb^{4+} (excluída pelos espectros de XANES) e presença de centros de cor, que são encontradas na literatura do íon Tb e/ou de vidros aluminosilicato, não dão conta de explicar satisfatoriamente os resultados observados nas Figura 4.27 e Figura 4.28 de modo simultâneo. Isso porque, devemos nos atentar aos seguintes pontos:

- (i) de fato poderiam existir centros de cor/defeitos em nossas amostras, porém as bandas atribuídas a estes defeitos, não deveriam sofrer uma grande variação com a adição de uma pequena concentração de dopante, como se observa ao compararmos as curvas obtidas a 6 K, nas Figura 4.27 e Figura 4.28.
- (ii) deve existir algum “absorvedor” capaz de transferir parte da energia absorvida ao íon Tb^{3+} , visto que a banda larga observada na Figura 4.28, deve-se a uma emissão do Tb^{3+} ($\lambda_{obs} = 545 \text{ nm}$; emissão $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$).

Estas considerações nos levaram a avaliar a presença de eventuais contaminantes, ainda que em concentrações ínfimas, que pudessem explicar nossos resultados experimentais. Neste contexto, a presença de uma mínima concentração de CeO_2 , parece ser a responsável pelas características observadas. De fato, na ref. [83] são

apresentados espectros de absorção, excitação e emissão para a matriz LSCAS dopada com o íon Ce^{3+} . Na Figura 4.31(a)-(b), reproduzimos estes espectros.

Figura 4.31 (a). A curva contínua em preto representa a seção de choque de absorção da matriz LSCAS dopada com 2,0% em massa de CeO_2 . **(b)** Para a mesma amostra temos o espectro de excitação (em azul pontilhado) monitorando a emissão em 410 nm e o espectro de emissão (em azul contínuo) após excitação em 320 nm. Reproduzidos da ref. [83].

Observamos que estes espectros guardam grande semelhança com o espectro de excitação e emissão que obtivemos para nossa amostra LSCAS base, ou seja, o pico da seção de choque de absorção apresentado na Figura 4.31(a) é centrado 340 nm e coincide com o comprimento de onda em que obtivemos a maior intensidade de emissão. Além disso, a linha contínua em azul, na Figura 4.32(d), apresenta a mesma emissão em banda larga observada em nossas amostras. É importante ressaltar ainda que a absorção em banda larga do íon Ce^{3+} , deve-se a uma transição de $f \rightarrow d$ ($^2F_{5/2} \rightarrow ^5D_{5/2}$), com elevada seção de choque de absorção e sensível a variação da temperatura.

Capítulo 5: Equações de taxa na análise quantitativa das emissões

No capítulo anterior, verificamos que os processos de TE são fortemente influenciados pela concentração de Tb. Até o presente momento, estes processos foram analisados como interações entre íons, em um tratamento microscópico. Entretanto, para o amplo entendimento destes mecanismos é necessário um tratamento que considera a distribuição dos íons no sistema, isto é, a dinâmica das populações dos estados excitados. Para tanto, podemos nos valer de sistemas de equações de taxa. Neste capítulo, realizamos uma análise detalhada da luminescência, Stokes e anti-Stokes, para os níveis emissores 5D_3 e 5D_4 . Norteados por estes resultados e pela literatura acerca do íon Tb, propomos um sistema de equações de taxa para descrever as características espectroscópica do íon Tb. Soluções particulares em que estas equações são resolvidas no estado estacionário são apresentadas. Deste modo estudamos também, a dependência com a intensidade de bombeio das curvas de decaimento.

5.1 Emissões Stokes ($\lambda_{ex}= 325$ nm)

Na seção 4.2.3 discutimos que após a excitação em 325 nm, ocorrem emissões a partir dos níveis 5D_3 e 5D_4 . Verificamos que tanto a intensidade das emissões quanto os tempos de decaimento do nível 5D_3 , decrescem rapidamente com o aumento da concentração de Tb. Os mecanismos que depopulam o nível 5D_3 parecem ser tão eficientes, que mesmo em materiais dopados com baixas concentrações de Tb ($N_t \sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$), dificilmente se observa materiais que apresentem valores para a razão entre as emissões $^5D_3/^5D_4 > 1$. Na Figura 5.1 destacamos trabalhos [5, 6, 8, 9, 47, 84] que

avaliam esta razão em função da concentração de Tb. Observamos que para a maioria dos materiais analisados, as emissões a partir do nível 5D_4 são mais intensas que as emissões a partir do nível 5D_3 . As duas exceções ocorrem nos trabalhos de Sales *et al.* [9] (no vidro fluoroborato) e de Van der Weg *et al.* [84] (no cristal YAG dopado com Tb), que apresentam maiores intensidades de emissões na região do UV-azul, para concentrações de Tb menores que $\sim 5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$.

Figura 5.1 Área integrada das emissões do nível 5D_3 (I_A) dividida pela área integrada das emissões do nível 5D_4 (I_V) para diferentes materiais dopados com íons Tb. Dados obtidos nas referências [5, 6, 8, 9, 47, 84].

Norteados por estes resultados, propusemos um sistema de equações de taxa para interpretar as emissões observadas pelo íon Tb na matriz LSCAS. A Figura 5.2 traz uma representação esquemática, do diagrama de níveis do Tb^{3+} com as taxas de TE e emissões observadas. Numeramos em ordem crescente os níveis 7F_6 , 7F_0 , 5D_4 e 5D_3 .

Considerando N_i a população de um determinado nível i e W_{ij} a taxa de decaimento do nível $i \rightarrow j$, temos que a intensidade das emissões na região do verde-vermelho (I_V) e na região do UV-azul (I_A) são proporcionais a; $N_3(W_{31}^{rad} + W_{32}^{rad})$ e $N_4(W_{41}^{rad} + W_{42}^{rad})$, respectivamente. Portanto, após a excitação no UV ($\lambda_{exc} = 325 \text{ nm}$), obtemos (ver Figura 5.2):

$$\left. \frac{I_A}{I_V} \right|_{lum} = \left(\frac{W_{41}^{rad} + W_{42}^{rad}}{W_{31}^{rad} + W_{32}^{rad}} \right) \cdot \left(\frac{N_4}{N_3} \right) \quad (5.1)$$

As populações dos níveis N_4 (5D_3) e N_3 (5D_4), também podem ser analisadas a partir do seguinte sistema de equações de taxa:

$$\frac{dN_4}{dt} = R_{14}N_1 - \frac{N_4}{\tau_4} \quad (5.2)$$

$$\frac{dN_3}{dt} = (W_{43}^{rad} + W_{43}^{RC})N_4 - \frac{N_3}{\tau_3} \quad (5.3)$$

em que R_{14} representa a taxa de bombeio no UV, $\tau_3 = 1/(W_{31}^{rad} + W_{32}^{rad})$ e $\tau_4 = 1/(W_{41}^{rad} + W_{42}^{rad} + W_{43}^{rad} + W_{43}^{RC})$, são os valores dos tempos de decaimento dos níveis 5D_4 e 5D_3 , respectivamente.

Figura 5.2 Esquema de níveis do íon Tb^{3+} . As setas sólidas indicam a excitação (R_{14}) e as taxas de decaimento radiativo. Indicamos a taxa de relaxação cruzada (W_{43}^{CR}) por linha tracejada, assim como o decaimento multifônon (MF).

De acordo com a Figura 5.2, a eficiência quântica do nível 5D_3 é dada por:

$$\gamma = \frac{W_{41}^{rad} + W_{42}^{rad} + W_{43}^{rad}}{W_{41}^{rad} + W_{42}^{rad} + W_{43}^{rad} + W_{43}^{CR}} = \frac{W_4^{rad}}{W_{4T}} = \frac{\tau_4}{\tau_4^{rad}} \quad (5.4)$$

em que τ^{rad} representa o tempo de vida radiativo do nível 5D_3 . A partir da solução estacionária para a Eq. (5.3) e das Eq. (5.1) e (5.4), obtemos:

$$\left. \frac{I_A}{I_V} \right|_{lum} = \frac{W_{41}^{rad} + W_{42}^{rad}}{W_{43}^{rad} + W_{43}^{CR}} \quad (5.5)$$

Fazendo $x = \frac{W_{41}^{rad} + W_{42}^{rad}}{W_{43}^{rad}}$, Podemos reescrever as Eq.(5.4)-(5.5), de modo a obter, respectivamente:

$$\gamma = \frac{W_{43}^{rad}(1+x)}{W_{43}^{rad} \left(1 + x + \frac{W_{43}^{CR}}{W_{43}^{rad}} \right)} \quad (5.6-a)$$

$$\left. \frac{I_A}{I_V} \right|_{lum} = \frac{x}{1 + xW_{43}^{rad}} \quad (5.6-b)$$

Logo das Eq(s). 5.6 (a)-(b), temos:

$$\left. \frac{I_A}{I_V} \right|_{lum} = \frac{x\gamma}{\gamma + (1+x)(1-\gamma)} \quad (5.7)$$

Figura 5.3: Comparação entre os valores da razão I_A/I_V determinados pela Eq. (5.7) e os valores experimentais, calculados por meio da área integrada das emissões da Figura 4. 5 para as diferentes concentrações de Tb. O parâmetro $x = \frac{W_{41}^{rad} + W_{42}^{rad}}{W_{43}^{rad}} = 1,1$ foi determinado a partir do espectro de emissão para a amostra com 0,05% de Tb ($N_t = 4,7 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$).

A Eq. (5.7) permite uma comparação bastante interessante entre as curvas de decaimento do nível 5D_3 utilizadas no cálculo do parâmetro γ e a razão $\frac{I_A}{I_V}\bigg|_{lum}$. O parâmetro $x = \frac{W_{41}^{rad} + W_{42}^{rad}}{W_{43}^{rad}} = 1,1$ que aparece nesta equação, foi estimado no regime de baixa concentração, no qual $W_{43}^{CR} \ll W_{43}^{rad}$. Na Figura 5.3, apresentamos em escala logarítmica, a comparação entre os valores experimentais da razão $(I_A/I_V)^{exp}$, calculada a partir dos dados presentes na Figura 4. 5 e os valores determinados pela Eq.(5.7). Obtivemos boa concordância entre o modelo e os dados experimentais, no regime de baixas concentrações de Tb. Em concentrações mais elevadas, a razão determinada experimentalmente apresentou valor sempre inferior ao previsto pela Eq.(5.7).

Figura 5.4 Comparação entre os valores determinados pela Eq.5.7 (indicados por quadrado) e a razão I_A/I_V^{exp} (indica por círculos). De (a)-(c) os dados referem-se a matrizes fluoro borato, aluminosilicato e zinco fosfato obtidos por Sales *et al.* [9], Sontakke *et al.* [6] e Kesavulu *et al.* [8]; respectivamente. Em (d) destacamos os resultados de (a)-(c) na região em que a concentração de Tb é inferior a $2,0 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$.

Motivados por estes resultados, analisamos trabalhos na literatura que também avaliam a relação entre as emissões $\frac{I_A}{I_V}\bigg|_{lum}$ e os tempos de decaimento do nível 5D_3 . Na Figura 5.4(a)-(c) organizamos os resultados calculados a partir das referências [6, 8, 9]. De modo similar ao observado em nossas amostras, verificamos que para concentrações de Tb inferiores a $N_t = 2,0 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, o modelo (Eq. 5.7) e a razão $(I_A/I_V)^{exp}$ convergem, tal como apresentado na Figura 5.4(d). Nas Figura 5.4(a)-(c) verificamos que para maiores densidades de íons Tb, a discrepância entre os valores experimentais e nosso modelo aumenta. Para melhor compreendermos essa tendência, precisamos recordar a Eq. 5.5. Observa-se que a razão $\frac{I_A}{I_V}\bigg|_{lum}$ depende criticamente das taxas, W_{43} e W_{43}^{CR} . À medida que a concentração de Tb aumenta, W_{43}^{CR} é uma rota de decaimento muito mais eficiente do que W_{43} .

5.2 Emissões anti-Stokes ($\lambda_{ex} = 488 \text{ nm}$)

Figura 5.5 Diagrama parcial de energia do íon Tb^{3+} com a representação dos principais processos de transferência de energia e emissões após a excitação em 488 nm

A partir da excitação no nível 5D_4 , o processo de ESA pode popular níveis superiores (NS) do íon Tb^{3+} , como se verifica na Figura 5.5. Recordando as discussões acerca de nossos dados experimentais apresentados no capítulo 4 e os resultados da literatura de outros materiais dopados com íons Tb^{3+} [4, 7, 8, 23, 67], sabe-se que:

- (i) as populações dos NS decaem em cascata para o nível metastável 5D_3 , a partir do qual, ocorrem os mesmos processos de decaimentos radiativos e transferências de energia descritos no caso anterior. Deste modo, considerando a excitação a partir do nível fundamental (7F_6) e o processo de ESA, verifica-se a seguinte dinâmica:

- (ii) os níveis 5D_3 e 5D_4 são os únicos níveis metaestáveis a serem considerados;
- (iii) $n_2 \sim 0$ devido ao rápido decaimento para o nível fundamental;
- (iv) a taxa de decaimento não radiativo W_{43} pode ser negligenciada considerando-se a energia de fônon destas matrizes ($\sim 1000 \text{ cm}^{-1}$) e a distância entre os níveis 3 e 4 ($\Delta E \sim 5700 \text{ cm}^{-1}$);

Deste modo, definindo $n_i = N_i/N_t$ como a densidade normalizada da população e considerando os processos indicados na Figura 5.5, as seguintes equações de taxa podem ser escritas para os níveis 5D_4 e 5D_3 , respectivamente:

$$\frac{dn_3}{dt} = R_{13}n_1 - R_{34}n_3 - \frac{1}{\tau_3}n_3 + (1 - \gamma)\frac{1}{\tau_4}n_4 \quad (5.9)$$

$$\frac{dn_4}{dt} = R_{34}n_3 - \frac{1}{\tau_4}n_4 \quad (5.10)$$

em que R_{13} é a taxa de bombeio do nível n_3 (5D_4) a partir do nível fundamental, R_{34} é a taxa de bombeio por ESA e $\tau_4^{-1} = W_{4T} = W_{41} + W_{42} + W_{43}$ a taxa de decaimento total a partir do nível 5D_3 . O parâmetro γ definido na seção anterior ($\gamma = \frac{\tau_4}{\tau_{rad}}$) apresenta intrínseca relação com processo de CR, que promove o decaimento não radiativo de uma parcela do nível 4 para o 3. Assim, $(1 - \gamma)n_4$ nos fornece a taxa de decaimento da população para o nível 3.

Considerando $n_1 + n_3 + n_4 = 1$ podemos reescrever as Eqs. (5.9) e (5.10) de modo a obter:

$$\frac{dn_3}{dt} + \left(R_{13} + R_{34} + \frac{1}{\tau_3}\right)n_3 + \left[R_{13} - (1 - \gamma)\frac{1}{\tau_4}\right]n_4 = R_{13} \quad (5.11)$$

$$\frac{dn_4}{dt} - R_{34}n_3 + \frac{1}{\tau_4}n_4 = 0 \quad (5.12)$$

No instante $t=0$ (quando o laser é ligado), temos $n_I(0) = 1$ e $n_3 = n_4 = 0$. Assim as seguintes soluções são determinadas para os níveis 3 e 4:

$$n_3(t) = \frac{R_{13}}{\tau_4 \lambda_1 \lambda_2} \left[1 - \frac{e^{-\lambda_2 t} (\tau_4 \lambda_1 \lambda_2 - \lambda_1) + e^{-\lambda_1 t} (\tau_4 \lambda_1 \lambda_2 - \lambda_2)}{\lambda_2 - \lambda_1} \right] \quad (5.13)$$

$$n_4(t) = \frac{R_{13} R_{34}}{\lambda_1 \lambda_2} \left[1 - \frac{(\lambda_2 e^{-\lambda_1 t} - \lambda_1 e^{-\lambda_2 t})}{\lambda_2 - \lambda_1} \right] \quad (5.14)$$

com

$$2\lambda_{1,2} = \left(\frac{1}{\tau_3} + \frac{1}{\tau_4} + R_{13} + R_{34} \right) \pm \left\{ \left(\frac{1}{\tau_3} + \frac{1}{\tau_4} + R_{13} + R_{34} \right)^2 - 4 \left[R_{13} R_{34} + \left(\frac{1}{\tau_3} + R_{13} + \gamma R_{34} \right) \frac{1}{\tau_4} \right] \right\}^{1/2} \quad (5.15)$$

A evolução temporal das populações dos níveis 5D_4 e 5D_3 , fornecidas pelas Eqs. (5.13) -(5.15), não possuem uma interpretação trivial. A grande quantidade de parâmetros presentes dificulta sua aplicação na análise dos dados. Entretanto, sem perda de generalidade, algumas simplificações podem ser adotadas.

Primeiramente, podemos definir um parâmetro de saturação (s) para a transição $^7F_6 \rightarrow ^5D_4$, tal que:

$$s = \tau_3 R_{13} = \frac{\tau_3 \sigma_g}{h\nu} I = \frac{I}{I_s} \quad (5.16)$$

em que $R_{13} = \sigma_g I / h\nu$ (σ_g é a seção de choque de absorção, $h\nu$ é a energia do fóton de excitação e I é a intensidade da luz incidente). Da Eq. (5.16), observa-se que o parâmetro s nos informa o quão próximo da intensidade de saturação estamos trabalhando. Em nossas medidas, por exemplo, excitamos nossas amostras com intensidades menores que $4 \times 10^4 \text{ W/cm}^2$, isso nos fornece $s < 0,02$; visto que a intensidade de saturação para a amostra de LSCAS é de $2,3 \times 10^6 \text{ W/cm}^2$. De maneira análoga, para o nível 5D_3 populado por meio do processo de ESA, definimos o parâmetro s^* , dado por:

$$s^* = \tau_4 R_{34} = \frac{\tau_4 \sigma_{esa}}{h\nu} I = \frac{I}{I_s^*} \quad (5.17)$$

em que $I_s^* = \frac{h\nu}{\tau_4 \sigma_{esa}}$. Assim, podemos reescrever as Eq. (5.13) -(5.15), como:

$$n_3(t) = \frac{s}{\tau_3 \tau_4 \lambda_1 \lambda_2} \left[1 - \frac{e^{-\lambda_2 t} (\tau_4 \lambda_1 \lambda_2 - \lambda_1) + e^{-\lambda_1 t} (\tau_4 \lambda_1 \lambda_2 - \lambda_2)}{\lambda_2 - \lambda_1} \right] \quad (5.18)$$

$$n_4(t) = \frac{s^2 \frac{\sigma_{esa} \tau_4}{\sigma_g \tau_3}}{\tau_3 \tau_4 \lambda_1 \lambda_2} \left[1 - \frac{(\lambda_2 e^{-\lambda_1 t} - \lambda_1 e^{-\lambda_2 t})}{\lambda_2 - \lambda_1} \right] \quad (5.19)$$

com

$$2\lambda_{1,2} = \left(1 + \frac{\tau_3}{\tau_4} + s + s \frac{\sigma_{esa} \tau_4}{\sigma_g \tau_3} \right) \pm \left\{ \left(1 + \frac{\tau_3}{\tau_4} + s + s \frac{\sigma_{esa} \tau_4}{\sigma_g \tau_3} \right)^2 - 4 \left[s^2 \frac{\sigma_{esa}}{\sigma_g} + \frac{\tau_3}{\tau_4} \left(1 + s + \gamma \frac{\sigma_{esa}}{\sigma_g} s \right) \right] \right\}^{1/2} \quad (5.20)$$

No regime de baixas intensidades em que trabalhamos ($s < 0,02$), os termos em s^2 presentes na Eq. (5.20), apresentam contribuições muito pequenas para a resposta total. Isso nos permite desprezar os termos de mais altas ordens em s . Assim, realizando a expansão em série de potências da Eq. (5.20), considerando s em primeira ordem, obtém-se:

$$\lambda_1 = \frac{1}{\tau_3} + \frac{\left[(\tau_3 - \tau_4) + \frac{\sigma_{esa}}{\sigma_g} (1 - \gamma) \tau_3 \right]}{(\tau_3 - \tau_4) \tau_3} s \quad (5.21)$$

$$\lambda_2 = \frac{1}{\tau_4} + \frac{\left[\frac{\sigma_{esa}}{\sigma_g} (\tau_3 - \gamma \tau_4) \right]}{(\tau_3 - \tau_4) \tau_4} s \quad (5.22)$$

Para avaliarmos o efeito destas simplificações realizamos algumas simulações. Utilizando valores de $\tau_3 = 2\tau_4$; $\gamma = 1$ e $\sigma_{esa} = 100\sigma_g$ (valores proporcionais aos dados experimentais apresentados no capítulo 4 para a amostra com 0,5% de Tb), simulamos a dependência temporal das populações dos níveis 5D_4 (n_3) e 5D_3 (n_4). A Figura 5.6(a) traz a comparação das soluções para $n_3(t)$ “sem e com” as simplificações descritas. As linhas contínuas fornecem as soluções incluindo os termos de altas ordens em s para $\lambda_{1,2}$ (Eq. 5.20). Já as linhas tracejadas representam as soluções utilizando $\lambda_{1,2}$ das Eqs.(5.21)-(5.22). Na Figura 5.6(b), apresentamos a mesma dependência temporal da população de $n_3(t)$, porém em escala logarítmica. Nas Figuras 5.6 (c) –(d) realizamos o mesmo procedimento para $n_4(t)$.

Figura 5.6 Dependência temporal das populações dos níveis $5D_4$ (n_3) e $5D_3$ (n_4). Em todas as simulações as curvas contínuas (em vermelho, azul escuro e verde escuro) foram obtidas utilizando λ_1 e λ_2 dados pela Eq. (5.20). Já as curvas tracejadas (rosa, ciano e verde claro) foram determinadas a partir de λ_1 e λ_2 fornecidos pelas Eqs. (5.21)– (5.22), respectivamente. Nas simulações de (a)–(d) utilizamos os valores de $\tau_4=1$; $\tau_3=2\tau_4$; $\gamma=1$ e $\sigma_{esa}=100\sigma_g$. Em (a) observa-se a comparação das soluções (curvas contínuas e tracejadas) para $n_3(t)$ utilizando os valores de s iguais a 0,0001; 0,001 e 0,01. (b) A simulação fornecida em (a) para $n_3(t)$ é apresentada em escala dilogarítmica. (c) Similarmente, temos a comparação para as soluções para $n_4(t)$ utilizando os valores de s iguais a 0,0001; 0,001 e 0,01. (d) A simulação fornecida em (c) para $n_4(t)$ é apresentada em escala dilogarítmica. As curvas obtidas para os valores de s iguais a 0,0001 e 0,001 foram multiplicadas por valores convenientes para permitir a melhor observação. Os fatores de multiplicação estão indicados nas simulações.

Verificamos que tanto para a população de $n_3(t)$ quanto para $n_4(t)$, simuladas nas Figuras 5.6(a)–(d), as simplificações adotadas nas Eqs. (5.21)– (5.22), não causam nenhum prejuízo para as soluções. No regime de baixas intensidades ($s \leq 0,01$) observamos que as soluções “tracejadas” fornecem soluções que concordam perfeitamente com as descritas pelas respectivas curvas contínuas, obtidas utilizando a expressão para $\lambda_{1,2}$ dados na Eq. (5.20). Deste modo, nos casos analisados a seguir utilizaremos sempre as expressões de λ_1 e λ_2 , dados pelas Eqs. (5.21)– (5.22).

Outra análise importante que também precisamos realizar, refere-se a parte transiente da Eq.(5.18). Nota-se que temos uma soma de duas exponenciais. Na Figura 5.7 avaliamos em que regime de intensidades (s) esta soma de exponenciais apresenta um comportamento similar a uma única exponencial. Para tanto, utilizando diferentes valores de s e $\tau_3 = 2\tau_4$; $\gamma = 1$ e $\sigma_{esa} = 100\sigma_g$, simulamos a parte transiente da Eq.(5.18) (dado por $\frac{e^{-\lambda_2 t}(\tau_4 \lambda_1 \lambda_2 - \lambda_1) + e^{-\lambda_1 t}(\tau_4 \lambda_1 \lambda_2 - \lambda_2)}{\lambda_2 - \lambda_1}$). Em seguida, realizamos o ajuste destas curvas por uma única exponencial ($Ae^{-t/\tau^{eff}}$), com um tempo de decaimento efetivo dado por (τ^{eff}). Verificamos que para valores de s inferiores 0,002, $\tau^{eff} \sim \tau_3$, com uma diferença percentual entre os valores inferior a 8%.

Figura 5.7 Valores do tempo de decaimento efetivo (τ^{eff}) determinados a partir do ajuste das curvas simuladas para a parte transiente da Eq. (5.18) para diferentes valores do parâmetro s .

Deste modo as soluções transientes para as Eq(s). (5.18) -(5.19) podem ser reescritas, no limite de baixas intensidades ($s, s^* \ll 1$), como:

$$n_3(t) = s[1 - e^{-t/\tau_3}] \quad (5.23)$$

$$n_4(t) = s \cdot s^* \left[1 - \frac{\tau_4^{-1} \cdot e^{-t/\tau_3} - \tau_3^{-1} \cdot e^{-t/\tau_4}}{\tau_4^{-1} - \tau_3^{-1}} \right] \quad (5.24)$$

Estas Eq(s). (5.23)- (5.24) apresentam seguramente uma maior facilidade de aplicação e, para baixos valores de s e s^* , são similares as soluções descritas pelas Eq(s). (5.18) e (5.19).

Para investigarmos o processo de *upconversion* em nossas amostras, nós realizamos medidas com excitação em 488 nm, como descrito na seção 3.2.4. Na Figura

5.7 apresentamos um espectro típico obtido para a amostra com 1,0% de Tb^{3+} . A “descontinuidade” do espectro em 488 nm decorre de termos eliminado o pico do laser de excitação. Este espectro é bastante interessante uma vez que nos permite observar emissões do nível $^5\text{D}_3$ (I_A^{up}) na “mesma escala” das emissões do nível $^5\text{D}_4$, o que não é tipicamente reportado na literatura dos vidros dopados do Tb. Este resultado demonstra a relevância do processo de preparação a vácuo para minimizar as perdas das emissões azuis por hidroxilas (OH) e a grande eficiência do processo de *upconversion* na matriz LSCAS dopada com Tb.

Figura 5.8 Espectro de emissão anti-Stokes (*upconversion*) das transições $^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_{j=3,4,5,6}$ e das emissões Stokes ($^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_{j=3,4,5,6}$), obtidas pela excitação em 488 nm com o laser de Ar^+ . A linha atribuída a excitação foi removida do espectro.

Utilizando um laser de Ar^+ ($w_0 \sim 18 \mu\text{m}$), modulado por um *chopper*, como descrito na seção 3.2.4., analisamos a dependência temporal das emissões a partir dos níveis $^5\text{D}_3$ e $^5\text{D}_4$. A Figura 5.9 apresenta um transiente típico para as emissões por *upconversion* da amostra de LSCAS dopada com 1,0 % em massa de Tb. Verifica-se que o sinal cresce exponencialmente (curva vermelha) como descrito na Eq. (5.24) e decai exponencialmente (curva azul) com $I_B(t) \propto \exp(-t/\tau_4)$. O ajuste do transiente na subida (τ_+), fixando o valor $\tau_3 = 1,9 \text{ ms}$, nos forneceu $\tau_4 = 0,62 \text{ ms}$. Já a partir da curva em azul, determinamos $\tau_4 = 0,67 \text{ ms}$. estes valores concordam com os determinados para esta amostra no capítulo anterior.

Figura 5.9 Transiente da fluorescência anti-Stokes após a excitação em $\lambda_{ex}=488\text{nm}$ ($P= 31\text{ mW}$). O ajuste utilizando a Eq. (5.24) durante o bombeio (τ_+), nos fornece a curva em vermelho com $\tau_3=1,9\text{ ms}$ e $\tau_4= 0,62\text{ ms}$. O ajuste do decaimento do nível 5D_3 ($\tau_-=\tau_4$) nos fornece $\tau_4= 0,67\text{ ms}$.

5.3 Saturação das emissões verdes

Outro fenômeno observado em materiais dopados com Tb é a saturação das emissões a partir do nível 5D_4 , com o aumento da potência de excitação [24]. Na Figura 6.10, apresentamos a dependência das emissões verdes com a potência de excitação para as amostras de LSCAS dopadas com diferentes concentrações de Tb. Para interpretar estes resultados, vamos retomar nossa discussão acerca das equações de taxa. A partir dos resultados apresentados na Figura 5.8, verifica-se que as emissões a partir no nível 5D_3 são, ao menos, duas ordens de magnitude menores que as emissões do nível 5D_4 [47]. Deste modo, considerando que na Eq. (5.9) $n_4 \sim 0$, temos:

$$\tau_3 \frac{dn_3}{dt} + \left[1 + s \left(1 + \frac{\sigma_{esa}}{\sigma_g} \right) \right] = s \quad (5.25)$$

Assim,

$$n_3(t) = \frac{s \cdot [1 - e^{-t/\tau_+}]}{1 + s \cdot [1 + \left(\frac{\sigma_{esa}}{\sigma_g} \right)]} \quad (5.26)$$

em que o tempo de subida (τ_+) é dado por

$$\frac{1}{\tau_+} = \frac{1}{\tau_3} \left[1 + s \left(1 + \frac{\sigma_{esa}}{\sigma_g} \right) \right] \quad (5.27)$$

Nota-se que as Eqs. (5.25) - (5.27) são análogas ao comportamento de saturação observado em um sistema de três níveis, porém com um parâmetro de saturação $s_{eff} = s$

$(1 + \sigma_{\text{esa}}/\sigma_{\text{g}})$, ou de maneira equivalente, uma intensidade de saturação efetiva $I_{\text{seff}} = \hbar\nu/\tau_3(\sigma_{\text{g}} + \sigma_{\text{esa}})$.

Figura 5.10 Dependência das emissões a partir do nível 5D_4 (identificadas como I_V) com a intensidade de excitação; para as amostras de LSCAS com diferentes concentrações de Tb.

A saturação das emissões (I_V) observada pode ser melhor analisada a partir da dependência da razão I/I_G com a intensidade de excitação. Na Figura 5.11, realizamos esta análise para a amostra de LSCAS com 1,0% de Tb. Utilizando a solução estacionária da Eq.(5.26), determinamos $I_{\text{seff}} = 2.5 \times 10^6 \text{ W/cm}^2$.

Figura 5.11 Dependência linear da razão I/I_G com a intensidade de excitação para a amostra de LSCAS dopada com 1,0% de Tb. A partir da solução estacionária da Eq.(5.26) determinamos $I_{\text{seff}} = 2,5 \times 10^6 \text{ W/cm}^2$.

Realizando a mesma análise apresentada na Figura 5.11 para as demais amostras de LSCAS dopadas com diferentes concentrações de Tb, determinamos os valores de I_{seff} apresentados na **Tabela 5.1**.

Tabela 5.1 Valores da intensidade de saturação efetiva (I_{seff}) para as diferentes concentrações de Tb.

Tb (% em massa)	I_{seff} (W/cm ²)
0,2	$(2,1 \pm 0,3) \times 10^4$
0,5	$(2,3 \pm 0,1) \times 10^4$
1,0	$(2,5 \pm 0,2) \times 10^4$
2,0	$(2,2 \pm 0,1) \times 10^4$
3,0	$(2,7 \pm 0,2) \times 10^4$
5,0	$(2,0 \pm 0,2) \times 10^4$
$I_{\text{seff}}^{\text{médio}}$	$(2,3 \pm 0,3) \times 10^4$

Os resultados apresentados na Tabela 5.1, indicam que a seção de choque de absorção para a transição a partir do nível $^5D_4 \rightarrow \text{NS}$, deve ser aproximadamente 100 vezes maior do que a $^7F_6 \rightarrow ^5D_4$. Mulheim *et al* [12] e Yamashita e Ohishi [24] também observaram a saturação das emissões do nível 5D_4 , em fibras de sílica e fluoreto, respectivamente. Ambos atribuem a intensa saturação ao processo de ESA. Como representado na Eq.(5.8), o processo de ESA apresenta influência direta sobre as emissões do nível 5D_4 , uma vez que fração da população que migra para níveis superiores (5D_3 , 7K_1 , etc.), em princípio, deixa de emitir a partir do nível 5D_4 . (emissão Stokes).

Na Figura 5.12 simulamos o efeito do aumento da razão σ_{esa}/σ_g , na população do nível 5D_4 (N_3/N_t) em escala $\log \times \log$. Utilizando γ próximo da unidade, nota-se que a saturação observada na Figura 5.10 ($s \sim 2\%$) ocorre no caso σ_{esa} é aproximadamente duas ordens magnitude maior que σ_g .

Figura 5.12 Simulação em escala dilogaritmica da saturação das emissões I_V com o aumento do valor da razão σ_{esa}/σ_g [16].

Por fim, gostaríamos de mencionar que outros processos de TE, também podem contribuir para a depopulação do nível 5D_4 . Raue *et al.* [11], por exemplo, verificaram a presença de perdas devido a TE por conversão ascendente de energia em fósforos dopados com Tb^{3+} . Este processo, também citado como um segundo tipo de CR, pode ser descrito como:

$$\frac{dN_q}{dt} = \beta_{p,q} N_p \cdot N_q \quad (5.28)$$

na qual o parâmetro $\beta_{p,q}$ é proporcional a sobreposição da integral do perfil de linha do doador e do aceitador. Deste modo, após excitação em 488 nm, os processos de AEE e CAE tornam possíveis diversas interações entre os íons Tb^{3+} excitados e, a Eq.(5.28), pode ser utilizada para descrever as seguintes interações: $^5D_4 - ^5D_4$, $^5D_3 - ^5D_3$ e $^5D_4 - ^5D_3$. Por exemplo, ao considerarmos as interações $^5D_4 - ^5D_4$, deve-se incluir o termo $-\beta_{33} N_3^2$ na Eq (5.9). Este novo termo com dependência quadrática, afeta o comportamento da emissão verde, ocasionando um rápido desvio do comportamento exponencial nas curvas de decaimento do nível 3 (5D_4). Entretanto, a partir de nossos resultados, apresentados no capítulo 4 não foi observada esta mudança, o que nos

permitiu supor que a contribuição das interações ${}^5D_4 - {}^5D_4$ no decaimento radiativo é muito pequena, de modo que $\beta_{33}.N_3.\tau_3 \ll 1$.

Figura 5.13 (a)- (f) Dependência temporal do decaimento para a transição ${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_6$ nas amostras de LSCAS dopadas com diferentes concentrações de Tb. Para cada concentração de Tb apresentamos duas curvas com $P \sim 30$ mW e $P \sim 250$ mW.

Um termo de *upconversion* ${}^5D_3 - {}^5D_3$ também poderia ser considerado pela inclusão do termo $-\beta_{44}.N_4^2$ na Eq.(5.10). Na Figura 5.13 apresentamos os transientes para o decaimento a partir do nível 5D_3 , para as diferentes concentrações de Tb, em duas potências distintas.

Verifica-se que no intervalo de potências avaliado não observamos indicativos do processo de ETU, que promove um decaimento mais acentuado (em tempos curtos) com o aumento da potência de excitação [38]. A análise destas curvas de decaimento para as diferentes concentrações só nos permite verificar que, com aumento da concentração, o decaimento deixa de ser monoexponencial devido ao processo de CR. Deste modo inferimos, que no regime de potências analisado, o nível 5D_3 também não é afetado pelo processo de ETU.

Capítulo 6: Medidas de Z-scan

Neste capítulo discutimos nossas medidas de Z-scan. Esta técnica, já bem estabelecida em nosso laboratório [61, 85–88], foi utilizada para cálculos dos valores da parte real (n_2') e imaginária (n_2'') do índice de refração não-linear (n_2), para a transição $^7F_6 \rightarrow ^5D_4$. Adicionalmente, investigamos a presença de não-linearidades de mais altas ordens, nas amostras de LSCAS dopadas com diferentes concentrações de Tb. A bem da simplicidade, nos limitaremos a apresentar a análise da teoria de Z-scan usando a integral de difração de Fresnel–Kirchhoff no apêndice C, em que reproduzimos parte de um artigo, em processo de escrita, sobre o tema.

6.1 Influência da concentração de sílica em medidas de refração não linear para as amostras de CAS e LSCAS dopadas com 0,5% em massa de Tb

Em nossas medidas de Z-scan resolvidas no tempo, utilizamos um laser Ar^+ em 488 nm para excitar a transição $^7F_6 \rightarrow ^5D_4$ do íon Tb^{3+} . O experimento foi realizado nas condições descritas no capítulo 3. Todas as medidas foram realizadas em triplicatas. Utilizamos tempos inicial (t_i) e final (t_f) na aquisição de 25 μs e 4,0 ms, respectivamente. O raio do feixe aferido no foco com um medidor de perfil xy (ThorLabs WM100) foi de $w_0 = (18,0 \pm 0,3) \mu\text{m}$.

Na Figura 6.1(a) apresentamos o sinal de fenda fechada ($S = 0,3$) com $P = 140$ mW. A presença de um vale em $z < 0$, indica que a amostra apresenta uma não linearidade focalizadora ($n_2' > 0$). A dependência linear entre a intensidade de excitação (I_0) e o sinal do ΔT_{pv} pode ser observada na Figura 6.1(b). A partir da Eq. (2.12),

determinamos para a amostra de CAS com 0,5% ($N_t = 4,7 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) de Tb o $\Delta\alpha_p$ de $0,057 \text{ Å}^3$, para a transição $^7F_6 \rightarrow ^5D_4$.

Figura 6.1 (a) Perfil de Z-scan de fenda fechada ($S = 0,3$) da amostra CAS com 0,5% de Tb^{3+} representado pelos quadrados pretos. Os círculos cinza representam o sinal de fenda aberta ($S = 1,0$). (b) Dependência entre o sinal de fenda fechada (ΔT_{pv}) e a intensidade de excitação. A barra de erro atribuída a cada ponto, refere-se a média das dispersões para as três medidas realizadas para cada ponto.

Para construirmos uma curva de Z-scan de fenda fechada, como a descrita pelos quadrados em preto da Figura 6.1(a), coletou-se nas distintas posições percorridas pela amostra, curvas transientes que nos permitiram determinar a razão $S(t_f)/S(t_i)$ para cada um destes pontos, tal como apresentado na seção 3.2.6. Na Figura 6.2 apresentamos transientes típicos obtidos nas posições de pico (máximo) e de vale (mínimo).

Figura 6.2 Transientes típicos para a amostra CAS dopada com 0,5% de Tb, nas posições de pico e vale, em uma medida de Z-scan de fenda fechada.

Realizamos uma análise detalhada destas medidas dos transientes para diferentes potências de excitação, como apresentado nas Figuras 6.3(a)-(f).

Figura 6.3 Transientes da medida de Z-scan de Fenda Fechada nas posições de pico (a) e vale (b) para as potências de 27, 44, 64, 100, 140 e 180 mW. Em (c) apresentamos a dependência temporal $S(t)$ para a potência de 180 mW, na posição de pico, (d) apresenta a dependência temporal do $\text{Log}[1-S(t)/A]$ para a potência de 180 mW, construída a partir do item (c). Já em (e) e (f) temos, respectivamente, a dependência do τ e da A com a potência de excitação; no pico (quadrados pretos) e no vale (círculos vermelhos).

Nas Figuras 6.3(a)-(b) temos os transientes coletados para as diferentes potências de excitação, nas posições de pico e vale, respectivamente. Para verificarmos se estes transientes são adequadamente ajustados por uma única exponencial, avaliamos para cada uma das curvas, obtidas no pico da curva de Z-scan de fenda fechada (Figura

6.3(c)), a dependência temporal do $\text{Log}[1-S(t)/A]$, como exemplificado na Figura 6.3(d), para $P=180$ mW. Assim, a partir de um ajuste exponencial, determinamos o tempo de decaimento (τ) e a amplitude (A) nas diferentes potências. No caso dos transientes na posição do vale, o decaimento foi avaliado similar, a partir da dependência temporal do $\text{Log}[S(t)/A]$.

As Figuras 6.3(e)-(f) fornecem, respectivamente, o tempo (τ) determinados com o ajuste exponencial e a dependência da amplitude, A , para todas as potências. Verificamos que a amplitude dos transientes cresce de modo aproximadamente linear com a potência. Observamos que apesar dos valores de τ apresentarem uma dispersão de aproximadamente 12% com relação ao valor médio ($\tau_{\text{médio}}=0,7$ ms), são adequadamente ajustados por uma única exponencial em tempos inferiores a 2,0 ms.

Figura 6.4 Comparação do sinal de Z-scan de fenda fechada ($S=0,3$) para uma mesma potência de excitação ($P=140$ mW), nas amostras de CAS (círculos vermelhos) e LSCAS (quadrados pretos) dopadas com 0,5% em massa de Tb. Por meio do ajuste pela Eq.(3.1), obtivemos para a amostra de CAS $\Delta\Phi_0 = (0,039 \pm 0,01)$ rad e $Z_c = (0,20 \pm 0,1)$ cm e; para a amostra de LSCAS $\Delta\Phi_0 = (0,336 \pm 0,006)$ rad e $Z_c = (0,20 \pm 0,1)$ cm.

A mesma análise foi realizada para a amostra de LSCAS com 0,5% em massa de Tb. Observamos que o sinal não linear é muito mais intenso. Na Figura 6.4, apresentamos a comparação entre o sinal de fenda fechada para as amostras de LSCAS e CAS dopadas com a mesma concentração de Tb, após a excitação com $P=140$ mW. Verifica-se que o sinal do $\Delta\Phi_0$ da amostra LSCAS com Tb é cerca de 8,5 vezes maior.

O sinal da fenda aberta, absorção não linear, também é bastante distinto em ambas as amostras. Enquanto na amostra de CAS não foi possível detectá-lo (mesmo

em potências mais elevadas $\sim 0,6$ W), na amostra de LSCAS foi possível observá-lo, a partir de potências de $\sim 0,1$ W. Na Figura 6.5, apresentamos a comparação entre os sinais coletados para ambas as amostras. A partir do ajuste utilizando a Eq.(3.6), determinamos o $\Delta\Phi_0'' = (0,0045 \pm 0,0002)$ e $Z_c = (0,17 \pm 0,2)$ cm.

Figura 6.5 Comparação entre o sinal de fenda aberta coletado para a potência de 140 mW, entre as amostras de LSCAS (quadrados pretos) e a amostra de CAS (círculos vermelhos). A curva em preto é dada pela Eq.(3.6). Utilizando-a determinamos o $\Delta\Phi_0'' = (0,0045 \pm 0,0002)$ e $Z_c = (0,17 \pm 0,2)$ cm.

Realizamos também o estudo da resposta transiente, nas posições de pico e vale, para a amostra de LSCAS dopada com 0,5% em massa de Tb. Os resultados são apresentados nas Figuras 6.6 (a)- (b). Observamos que os transientes não são ajustados por uma única exponencial. Isso porque, o comportamento dos transientes em tempos menores que 1,0 ms diverge da tendência observada em tempos maiores, como se verifica nas Figuras 6.5 (e)- (f). Deste modo realizamos o ajuste dos transientes das Figuras 6.5 (a)- (b) por meio da soma de duas exponenciais, $S(t) = A_1 \exp(-t/\tau_1) + A_2 \exp(-t/\tau_2)$; para $0 \leq t \leq 4$ ms. O módulo dos valores das amplitudes A_1 e A_2 e, dos tempos τ_1 e τ_2 , para a posição de pico, são apresentados nas Figuras 6.6 (c)- (d), respectivamente. Valores semelhantes foram determinados na posição de vale. Na Figura 6.6 (c) apresentamos os valores τ_1 e τ_2 para as diferentes potências. Verifica-se

Figura 6.6 Transientes da medida de Z-scan de Fenda Fechada nas posições de pico (a) e vale (b) para as potências de 27, 44, 64, 101, 141 e 180 mW na amostra de LSCAS com 0,5% de Tb. O ajuste pela soma de duas exponenciais (em vermelho) nos fornecem as amplitudes (A_1 e A_2) e o tempos de decaimento (τ_1 e τ_2) dos transientes. Em (c) e (d) temos, respectivamente, a dependência dos valores de τ_1 e τ_2 e das amplitudes A_1 e A_2 com a potência de excitação na posição de pico. Em (e) apresentamos a dependência temporal do $\text{Log}[1-S(t)/A]$ para as potências de 27 e 180 mW no pico e, em (f) a dependência temporal do $\text{Log}[S(t)/A]$ para as mesmas potências na posição de vale. No detalhe da Figura (e) destacamos o decaimento até 1,0 ms.

que o decaimento τ_1 possui um tempo médio de $(0,24 \pm 0,03)$ ms, enquanto que τ_2 apresenta um decaimento bem mais lento, $\tau_2 = (2,3 \pm 0,3)$ ms. Para as amplitudes A_1 e

A_2 , analisadas na Figura 6.6 (d), verificamos que A_1 cresce de modo aproximadamente linear com a potência de excitação, enquanto que A_2 apresenta uma dependência aproximadamente quadrática com a excitação. Em princípio este efeito poderia ser causado por efeitos térmicos. Para testarmos esta hipótese adquirimos sinais de Z-scan de fenda fechada com diferentes tempos finais de aquisição (entre 0,5 e 5,0 ms).

Figura 6.7 (a) Perfis de Z-scan de fenda fechada aferidos em diferentes tempos finais. Nestas medidas mantivemos fixos a potência de excitação ($P=140$ mW) e o tempo inicial de aquisição ($t_i = 25$ μ s). A partir das Eq. (3.1) e (3.5), determinamos a dependência dos parâmetros $\Delta\Phi_0$ e do ΔZ_{pv} com o tempo final de aquisição, como apresentado em (b) e (c), respectivamente.

O perfil do Z-scan de fenda fechada para três tempos finais distintos é observado na Figura 6.7 (a). A partir destes dados, determinamos a dependência dos parâmetros $\Delta\Phi_0$ e do ΔZ_{pv} com o tempo final de aquisição, apresentados nas Figuras 6.7 (b)-(c), respectivamente. A dependência do $\Delta\Phi_0$ com o tempo final de aquisição foi ajustada por uma exponencial simples e nos fornece como tempo $\tau = (1,8 \pm 0,1)$ ms, em concordância com o tempo de vida do nível 5D_4 , em que ocorre a excitação. Na Figura

6.7 (c) observa-se que há um aumento de aproximadamente 15% na distância do ΔZ_{pv} . Este resultado indica que a contribuição térmica no valor do $\Delta\Phi_0$ é pequena, uma vez que a contribuição térmica promove um aumento significativo na distância entre o pico e o vale ΔZ_{pv} , de tal modo que, para a variação de índice de refração atribuída a efeitos de origem (unicamente) térmica, a Eq. (3.5) é dada por $\Delta Z_{pv}^{térmico} = 3,4 Z_c$ [61].

De modo complementar, realizamos medidas com diferentes tempos iniciais e finais de aquisição, para as potências de 70, 140 e 230 mW, tal como descrito na Tabela 6.1. Com estas medidas, buscamos discriminar as contribuições térmicas e eletrônicas, ou seja, em (I) escolhemos tempos iniciais e finais de aquisição a fim de obter um sinal predominantemente de origem eletrônica, em (II) favorecemos a observação do sinal térmico e, em (III) temos ambas as contribuições. E escolha destes tempos de aquisição foi realizada considerando-se o tempo de decaimento do nível 5D_4 ($\tau = 1,9$ ms) em que ocorreu a excitação e o tempo característico de formação da lente térmica na posição do foco (t_c), estimado a partir do valor da difusividade térmica ($D = 4,6 \times 10^3$ cm²/s), presente na ref. [89]. Também é importante ressaltar que para a contribuição térmica, expressão de ajuste para o sinal (θ) é dada por [61]

$$I(t) = I(0) \left\{ 1 - \frac{\theta}{2} \operatorname{atan} \left[\frac{2x}{(9 + x^2) \frac{tc(1+x)}{2t_i} + 3 + x^2} \right] \right\} \quad (6.1)$$

Tabela 6.1 Medidas de Z-scan de fenda fechada em diferentes tempos iniciais e finais de aquisição para três potências distintas (70, 140 e 230 mW).

Potência	Identificação	t_i (ms)	t_f (ms)	$\Delta\Phi_0$ (rad)	θ (rad)	ΔZ_{pv} (cm)
70 mW	I	0,025	2	0,11	-	0,36
	II	2	6	-	0,016	0,51
	III	0,025	6	0,13	0,016	0,42
140 mW	I	0,025	2	0,27	-	0,38
	II	2	6	-	0,036	0,52
	III	0,025	6	0,31	0,036	0,42
230 mW	I	0,025	2	0,46	-	0,41
	II	2	6	-	0,073	0,55
	III	0,025	6	0,56	0,073	0,44

Os perfis do Z-scan de fenda fechada para $P = 140$ mW, nos casos I, II e III são apresentados na Figura 6.8 (a). Os parâmetros de ajuste determinados estão presentes na

Tabela 6.1. Figura 6.8 (b) destacamos a região $z > 0$, nos casos I e II. Verifica-se que o sinal em $t_f < 2,0$ ms é cerca de dez vezes maior. Além disso, ΔZ_{pv} (II) $< 2 \times \Delta Z_{pv}$ (I), indicando que na medida (II) ainda há uma fração (pequena) contribuição eletrônica.

Figura 6.8 (a) Perfil de Z-scan de fenda fechada ($P=140$ mW) para diferentes tempos iniciais (t_i) e finais (t_f) de aquisição. As condições indicadas por I, II e III, podem ser consultadas na Tabela 6.1. (b) Destaque para a região em $z > 0$ para as curvas I e II presentes em (a).

6.2 Influência da concentração de Tb nas medidas de refração não linear nas amostras de LSCAS

A Figura 6.9 (a)-(f) apresenta a dependência com a potência do ($\Delta\Phi_0$) para as amostras de LSCAS dopadas com diferentes concentrações de Tb. Observa-se que nos gráficos de (a)-(f) a dependência entre estas grandezas não se dá de modo linear, como previsto pelas Eq.(2.10) e (2.11). É importante ressaltar que os resultados apresentados nas Figuras (6.7) e (6.8) nos permitem inferir que nas condições em que o experimento foi realizado com $t_i = 0,025$ ms e $t_f = 4,0$ ms este comportamento não deve ser atribuído a efeitos térmicos.

Acreditamos que para uma análise mais adequada, é necessário estender o método convencional tipicamente utilizado para se interpretar os resultados de Z-scan. Isto pode ser feito, de acordo com as refs. [69,102,104-106], incluindo termos da susceptibilidades de mais altas ordens ($\chi^{(3)}$, $\chi^{(5)}$, $\chi^{(7)}$...). Esta alteração acarreta uma variação do índice de refração dependente de $n_2.I$, $n_4.I^2$, $n_6.I^3$, ...; como detalhado apêndice C. Assim, considerando inicialmente o caso da fenda fechada, a Eq.(3.2), pode ser reescrita como

$$\frac{|\Delta T_{pv}|}{I_0} \cong k_0 \cdot \left[\Delta T_{pv} n'_2 L_{eff} + \frac{\Delta T_{pv}}{2} n'_4 L_{eff}^{(2)} I_0 + \dots \right] \quad (6.2)$$

onde $L_{eff}^{(2)} = \frac{1 - \exp(-2\alpha L)}{2\alpha}$ corresponde a largura efetiva relacionada com n'_4 e $k_0 = \frac{2\pi}{\lambda}$.

Figura 6.9 (a)-(f) Variação $\Delta\Phi_0$ nas medidas de fenda fechada ($S = 0,3$) para as amostras de LSCAS com diferentes concentrações de Tb^{3+} .

Vale notar que pela Eq.(6.2), se somente contribuições de terceira ordem estão presentes, a relação entre $(\Delta T_{pv}/I_0)$ e a intensidade (I_0) deve ser uma reta com coeficiente angular nulo (Eq.3.2). Porém, para contribuições de terceira e quinta ordem, a relação é uma reta crescente. Tornando-se parabólica, se além destes, estiverem

presentes não-linearidades de sétima ordem.

Nos capítulos anteriores observamos o intenso processo de ESA em nossas amostras. Verificamos que vários níveis podem ser populados a partir da excitação no nível 5D_4 . Estes níveis decaem em cascata para o nível metaestável 5D_3 . Consequentemente, o nível 5D_3 também contribui para a não-linearidade observada. Logo, a susceptibilidade total (χ), é obtida pela soma das susceptibilidades da matriz (χ_g) e pelas susceptibilidades dos níveis excitados (5D_4 e 5D_3), representadas por χ_{ex} e χ_{ex}^* , respectivamente, tal que

$$\chi = \chi_g + N_t \alpha_g + N_{ex}(\alpha_{ex} - \alpha_g) + N_{ex}^*(\alpha_{ex}^* - \alpha_g) \quad (6.3)$$

na qual α_g é a polarizabilidade do nível fundamental (7F_6), α_{ex} e α_{ex}^* são as polarizabilidades dos níveis emissores 5D_4 e 5D_3 , respectivamente. Analogamente, N_{ex} e N_{ex}^* são utilizados para designar as populações destes níveis. Na Eq. (6.3) assumimos que qualquer população em níveis superiores pode ser negligenciada devido ao rápido relaxamento para o nível 5D_3 . Similarmente, as populações dos níveis $^7F_{0-5}$ decaem, não radiativamente, para o nível fundamental. Deste modo, a população total é $N_t \sim N_g + N_{ex} + N_{ex}^*$.

Recordando as soluções estacionárias, temos que as populações dos níveis 5D_4 e 5D_3 , são dadas respectivamente, por

$$\frac{N_3}{N_t} = \frac{N_{ex}}{N_t} = \frac{s}{1 + as} \sim s(1 - as) \quad (6.4)$$

$$\frac{N_4}{N_t} = \frac{N_{ex}^*}{N_t} = bs^2(1 - as) \quad (6.5)$$

em que

$$a = [1 + (\sigma_{esa}/\sigma_g)\gamma] \quad (6.6)$$

$$b = (\sigma_{esa}/\sigma_g)(\tau_4/\tau_3) \quad (6.7)$$

Assim, podemos reescrever a Eq. (6.3), tal que

$$\chi = \chi_g + s(1 - as)\chi_{ex} + bs^2(1 - as)\chi_{ex}^* \quad (6.8)$$

Por fim, a Eq.(6.8) pode ser substituída na Eq.(2.12) a fim de obtermos uma relação que nos permite determinar a diferença de polarizabilidade entre o nível

fundamental e o nível 5D_4 ($\Delta\alpha_p$) e, a diferença de polarizabilidade entre o nível excitado 5D_4 e os níveis $4f^{N-1}5d$ ($\Delta\alpha_p^*$), como apresentado a seguir

$$\Delta n' = \left(\frac{2\pi}{n_0}\right) f_l^2 [(\Delta\alpha_p)s + (b\Delta\alpha_p^* - \Delta\alpha_p)s^2] N_t \quad (6.9)$$

Figura 6.10 Dependência entre a razão $\Delta T_{pv}/I_0$ e a intensidade de excitação (I_0) para a amostra LSCAS com 0,5% de Tb^{3+} . O ajuste linear nos fornece $\frac{\Delta T_{pv}}{I_0} = (7,5 \pm 0,2) \times 10^{-11} I_0 + (2,6 \pm 0,1) \times 10^{-6}$.

Para exemplificar esta análise, vamos retomar o caso da amostra de LSCAS com 0,5% de Tb. Na Figura 6.10, observamos uma relação linear entre $(\Delta T_{pv}/I_0) \times I_0$, o que indica a coexistência de contribuições de terceira e quinta ordem ($\chi^{(3)}$ e $\chi^{(5)}$) em nossas amostras. De acordo com a Eq.(6.2), conhecendo-se os valores do coeficiente linear e angular, determinados na Figura 6.10, (e os valores de $k_0 = 1,28 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$, $\alpha = 0,0044 \text{ cm}^{-1}$, $l = 0,21 \text{ cm}$ e $\sigma_{\text{esa}}/\sigma_g = 100$), podemos determinar n_2' e n_4' , como apresentado na Tabela 6.1. Utilizando estes dados e a Eq. (6.9), pode-se calcular os valores de $\Delta\alpha_p$ e $\Delta\alpha_p^*$ (ver Tabela 6.1).

Tabela 6.2 Valores dos parâmetros não lineares n_2' , n_4' , $\Delta\alpha_p$ e $\Delta\alpha_p^*$, para as amostras de LSCAS dopadas com diferentes concentrações de Tb^{3+} .

Tb (%)	N_t ($\times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$)	n_2' ($\times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{W}$)	n_4' ($\times 10^{-15} \text{ cm}^4/\text{W}^2$)	$\Delta\alpha_p$ ($\times 10^{-25} \text{ cm}^3$)	$\Delta\alpha_p^*$ ($\times 10^{-24} \text{ cm}^3$)
0,5	0,47	1,3	4,6	6,3	1,5
1,0	0,95	1,5	8,3	3,9	2,0
2,0	1,90	2,4	8,3	3,0	1,8
3,0	2,87	2,8	1,4	2,3	2,4
5,0	4,86	3,3	27,5	1,6	3,9

Realizamos o mesmo procedimento para as amostras de LSCAS com as demais concentrações de Tb. Na Figura 6.11 (a)-(e) temos a dependência da razão $\frac{|\Delta T_{pv}|}{I_0}$ com a intensidade de excitação, para as amostras com concentrações entre 0,2-5,0% em massa de Tb. Os valores determinamos de n'_2 , n'_4 , $\Delta\alpha_p$ e $\Delta\alpha_p^*$, são apresentados na Tabela 6.2.

Figura 6.11 (a)-(f) Dependência entre a razão $\Delta T_{pv}/I_0$ e a intensidade de excitação (I_0) para as amostras de LSCAS com diferentes concentrações de Tb^{3+} .

Os resultados apresentados neste capítulo, evidenciam a grande influência tanto da concentração de sílica (seção 6.1) quanto da concentração de Tb (seção 6.2), nos sinais não lineares aferidos. A posição relativamente baixa dos níveis 4f5d do íon Tb, discutida capítulo 2, parece ter um papel determinante nos resultados aqui apresentados.

Capítulo 7: Conclusão

Nesta tese apresentamos uma série de novos resultados acerca dos vidros aluminossilicato de cálcio dopados com o íon Tb. As análises aqui apresentadas buscaram discutir detalhadamente os mecanismos de emissão verde e azul do Tb³⁺ deste sistema vítreo. Estes estudos podem nos ajudar a avaliar potências aplicações e/ou as limitações destes materiais.

No capítulo 4 apresentamos medidas de absorção, luminescência Stokes ($\lambda_{exc} = 325$ nm), luminescência anti-Stokes ($\lambda_{exc} = 488$ nm), excitação e tempos de decaimento foram analisadas para as amostras de LSCAS dopadas com Tb (Tb = 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 5,0 e 15,0% em peso) e na amostra de CAS com 0,5% em peso de Tb . Os espectros de absorção e de excitação apresentam bandas intensas na região do UV, muito maiores que a banda atribuída ao pico do nível ⁵D₄. Para a excitação no nível emissor ⁵D₃, uma forte supressão foi observada tanto nas medidas do tempo de decaimento quanto na intensidade da emissão UV-azul. Este comportamento já bem discutido na literatura do íon Tb³⁺ é tipicamente atribuído ao processo de CR. As medidas de excitação e emissão realizadas a baixa temperatura na amostra de LSCAS, nos possibilitaram observar bandas que atribuímos a defeitos da matriz vítrea e eventuais contaminantes, como o íon Ce³⁺.

No capítulo 5, norteados por estes resultados obtidos neste doutorado e pela literatura acerca do íon Tb, propusemos um sistema de equações de taxa para descrever as características espectroscópica do íon Tb na matriz LSCAS. Soluções particulares em que estas equações são resolvidas no estado estacionário são apresentadas e apresentaram boa concordância com os resultados experimentais. Excitando-se as amostras em 488 nm, verificou-se uma forte saturação da emissão verde, em intensidades de excitação duas ordens de grandeza menores que o esperado. Nossa análise quantitativa, realizada novamente por um sistema de equações de taxa, mostrou que a saturação pode ser explicada pelo mecanismo de absorção do AEE com uma

seção de choque de absorção ($^5D_4 \rightarrow ^5D_3$) aproximadamente duas ordens de magnitude maiores do que a do estado fundamental. A presença de processos de *upconversion* por ETU entre íons excitados ($^5D_3: ^5D_3$ ou $^5D_3: ^5D_4$) e outros mecanismos que envolvem transferência de energia para níveis excitados superiores (4f5d, banda de transferência de carga, matriz hospedeira, defeitos, etc) e suas implicações na dinâmica das populações dos estados excitados tanto para as emissões Stokes quanto anti-Stokes foram discutidos para as amostras de LSCAS com diferentes concentrações de Tb

No capítulo 6 foram discutidas nossas medidas de Z-scan resolvidas no tempo, após excitação em 488nm, em ressonância com a transição $^5F_4 \rightarrow ^5D_4$. Avaliamos a contribuição de efeitos de origem térmica e eletrônica na variação de índice de refração não linear aferida. A partir destas medidas calculamos os valores da parte real (n_2') do índice de refração não-linear, possibilitando o cálculo da diferença de polarizabilidade ($\Delta\alpha$). Por meio desta técnica, também analisamos a presença de não linearidades de mais altas ordens ($n_2.I$, $n_4.I^2$). Os valores da $\Delta\alpha_p$ calculados a partir n_2' determinados para a matriz LCAS são elevados ($\Delta\alpha_p \sim 10^{-25} \text{ cm}^3$), se comparados com outros TR, que apresentam valores típicos de $\Delta\alpha_p \sim 10^{-26} \text{ cm}^3$. Estes resultados confirmam a grande influência do processo de ESA na matriz LSCAS dopada com Tb.

Em suma, observamos de modo qualitativo e quantitativo a forte correlação entre a concentração de sílica nos vidros aluminosilicato e as propriedades espectroscópicas, lineares e não lineares. Estes resultados são interessantes e, nos fornecem valiosas informações sobre o possível desempenho de dispositivos ópticos que possam vir a serem desenvolvidos com matrizes aluminosilicato dopadas com Tb. Ressaltamos, porém, que os resultados de Z-scan indicam a existência de um novo mecanismo de refração não linear, pois observou-se uma dinâmica temporal rápida, com tempos da ordem de 700 e 240 μs para as amostras de CAS e LSCAS, respectivamente. Estes tempos não podem ser atribuídos a nenhuma das transições observadas no íon Tb^{3+} . Desta maneira, este mecanismo não pode ser atribuído ao efeito de rede de população (*population gratings*), observado em vários sistemas dopados com terras raras e metais de transição.

Referências

- [1] X. Qin, X. Liu, W. Huang, M. Bettinelli, and X. Liu, “Lanthanide-Activated Phosphors Based on 4f-5d Optical Transitions: Theoretical and Experimental Aspects,” *Chem. Rev.*, vol. 117, no. 5, pp. 4488–4527, 2017.
- [2] W. J. Miniscalco, *Rare-Earth-Doped Fiber Lasers and Amplifiers, Revised and Expanded*, vol. 71. CRC Press, 2001.
- [3] K. Binnemans, P. T. Jones, T. Müller, and L. Yurramendi, “Rare Earths and the Balance Problem: How to Deal with Changing Markets?,” *J. Sustain. Metall.*, vol. 4, no. 1, pp. 126–146, Mar. 2018.
- [4] R. K. Verma, K. Kumar, and S. B. Rai, “Inter-conversion of Tb^{3+} and Tb^{4+} states and its fluorescence properties in $MO-Al_2O_3$: Tb (M = Mg, Ca, Sr, Ba) phosphor materials,” *Solid State Sci.*, vol. 12, no. 7, pp. 1146–1151, 2010.
- [5] A. D. Sontakke and K. Annapurna, “Study on Tb^{3+} containing high silica and low silica calcium aluminate glasses: Impact of optical basicity,” *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 94, pp. 180–5, Aug. 2012.
- [6] A. D. Sontakke, K. Biswas, and K. Annapurna, “Concentration-dependent luminescence of Tb^{3+} ions in high calcium aluminosilicate glasses,” *J. Lumin.*, vol. 129, no. 11, pp. 1347–1355, Nov. 2009.
- [7] C.-K. Duan, C.-C. Ko, G. Jia, X. Chen, and P. a. Tanner, “ 5D_3 – 5D_4 cross-relaxation of Tb^{3+} in a cubic host lattice,” *Chem. Phys. Lett.*, vol. 506, no. 4–6, pp. 179–182, Apr. 2011.
- [8] C. R. Kesavulu, A. C. Almeida Silva, M. R. Dousti, N. O. Dantas, A. S. S. De Camargo, and T. Catunda, “Concentration effect on the spectroscopic behavior of Tb^{3+} ions in zinc phosphate glasses,” *J. Lumin.*, vol. 165, pp. 77–84, 2015.
- [9] T. O. Sales, R. J. Amjad, C. Jacinto, and M. R. Dousti, “Concentration dependent luminescence and cross-relaxation energy transfers in Tb^{3+} -doped fluoroborate glasses,” *J. Lumin.*, vol. 205, no. February 2018, pp. 282–286, 2019.
- [10] T. Yamashita and Y. Ohishi, “Amplification and Lasing Characteristics of Tb^{3+} -doped Fluoride Fiber in the 0.54 μm Band,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 46, no. No. 41, pp. L991–L993, Oct. 2007.
- [11] R. Raue, K. Nieuwesteeg, and W. Busselt, “Saturation by resonant up-conversion in Tb-doped phosphors,” *J. Lumin.*, vol. 49, pp. 485–488, 1991.
- [12] Mühlheim, M.; Lüthy, W.; Feurer, T, "On the Possibility of Excited-State-Absorption from 5D_4 in $Tb^{3+}:Al^{3+}:SiO_2$ ", *IAP Research Report*, N. 2007-04-ZD, Institut für angewandte Physik, Universität Bern, 2007
- [13] P. W. Metz, D.-T. Marzahl, A. Majid, C. Kränkel, and G. Huber, “Efficient continuous wave laser operation of Tb^{3+} -doped fluoride crystals in the green and yellow spectral regions,” *Laser Photon. Rev.*, vol. 10, no. 2, pp. 335–344, Mar. 2016.
- [14] A. Steimacher *et al.*, “Characterization of thermo-optical and mechanical properties of calcium aluminosilicate glasses,” vol. 352, pp. 3613–3617, 2006.
- [15] A. Novatski *et al.*, “Relations among nonbridging oxygen, optical properties, optical basicity, and color center formation in CaO-MgO aluminosilicate glasses,” *J. Appl. Phys.*, vol. 104, no. 9, pp. 1–7, 2008.
- [16] J. F. M. dos Santos *et al.*, “Mechanisms of optical losses in the 5D_4 and 5D_3 levels in Tb^{3+} doped low silica calcium aluminosilicate glasses,” *J. Appl. Phys.*, vol. 117, no. 5, pp. 0–8, 2015.
- [17] D. F. de Sousa, L. A. O. Nunes, J. H. Rohling, and M. L. Baesso, “Laser emission at 1077 nm in Nd^{3+} -doped calcium aluminosilicate glass,” *Appl. Phys. B Lasers Opt.*, vol. 77, no. 1, pp. 59–63, 2003.

- [18] Y. Guyot *et al.*, “Spectroscopic properties, concentration quenching, and laser investigations of Yb³⁺-doped calcium aluminosilicate glasses,” *J. Opt. Soc. Am. B*, vol. 28, no. 10, p. 2510, 2011.
- [19] L. J. Borrero-González *et al.*, “The influence of SiO₂ content on spectroscopic properties and laser emission efficiency of Yb³⁺-Er³⁺ co-doped calcium aluminosilicate glasses,” *Appl. Phys. B*, vol. 107, no. 2, pp. 415–420, 2012.
- [20] H. T. Wegh, A. Meijerink, and R. Lamminma, “Extending Dieke’s diagram,” *J. Lumin.*, vol. 87–89, pp. 1002–1004, 2000.
- [21] P. Dorenbos, “Predictability of 5d level positions of the triply ionized lanthanides in halogenides and chalcogenides,” *J. Lumin.*, vol. 89, pp. 970–972, 2000.
- [22] P. Dorenbos, “The electronic structure of lanthanide doped compounds with 3d , 4d , 5d , or 6d conduction band states,” *J. Lumin.*, vol. 151, pp. 224–228, 2014.
- [23] G. H. Dieke and R. A. Satten, “Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals,” Interscience Publishers, pp. 399, 1989.
- [24] T. Yamashita and Y. Ohishi, “Amplification and lasing characteristics of Tb³⁺-doped fluoride fiber in the 0.54 μm band,” *Japanese J. Appl. Physics, Part 2 Lett.*, vol. 46, no. 41–44, pp. 991–993, 2007.
- [25] MINISCALCO, W. J. "Optical and Electronic Properties of Rare Earth Ions in Glasses" - in: Rare Earth Doped Fiber Lasers and Amplifiers, Digonet, M. J. F., Ed. Marcel Dekker, p.44, 1993
- [26] J. W. M. Verwey, G. J. Dirksen, and G. Blasse, “The luminescence of divalent and trivalent rare earth ions in the crystalline and glass modifications of SrB₄O₇,” *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 53, no. 3, pp. 367–375, 1992.
- [27] K. Ogasawara, S. Watanabe, H. Toyoshima, and M. G. Brik, “Chapter 231 First-principles calculations of transition spectra,” in *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, vol. 37, no. 07, 2007, pp. 1–59.
- [28] K. A. Gschneidner, J.-C. G. Bünzli, and V. K. Pecharsky, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, Bind 33*, vol. 26. 2003.
- [29] SANTOS, J. F. M. *Espectroscopia óptica e refração não-linear em vidros aluminossilicato de cálcio com baixa concentração de sílica dopados com Tb³⁺*. 113p. Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2014.
- [30] R. Reisfeld, “Optical Properties of Lanthanides in Condensed Phase, Theory and Applications,” *AIMS Mater. Sci.*, vol. 2, no. 2, pp. 37–60, 2015.
- [31] K. Binnemans, “Interpretation of europium (III) spectra,” *Coord. Chem. Rev.*, vol. 295, pp. 1–45, 2015.
- [32] P. C. D. S. Filho, J. F. Lima, and O. A. Serra, “From Lighting to Photoprotection: Fundamentals and Applications of Rare Earth Materials,” vol. 26, no. 12, pp. 2471–2495, 2015.
- [33] P. Dorenbos, “The 5d level positions of the trivalent lanthanides in inorganic compounds,” *J. Lumin.*, vol. 91, no. 3–4, pp. 155–176, Nov. 2000.
- [34] J. Dai, M. Cao, H. Kou, Y. Pan, J. Guo, and J. Li, “Fabrication and properties of transparent Tb:YAG fluorescent ceramics with different doping concentrations,” *Ceram. Int.*, vol. 42, no. 12, pp. 13812–13818, Sep. 2016.
- [35] P. Dorenbos, “Electronic structure and optical properties of the lanthanide activated RE₃(Al_{1-x}Ga_x)₅O₁₂ (RE = Gd , Y , Lu) garnet compounds,” *J. Lumin.*, vol. 134, pp. 310–318, 2013.
- [36] P. Dorenbos, “Electronic structure engineering of lanthanide activated materials,” *J. Mater. Chem.*, vol. 22, pp. 22344–22349, 2012.

-
- [37] G. Liu, "Chem Soc Rev Advances in the theoretical understanding of photon upconversion in rare-earth activated nanophosphors," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 44, pp. 1635–1652, 2015.
- [38] H. U. G. M. Pollnau, D. R. Gamelin, S. R. Luthi, "Power dependence of upconversion luminescence in lanthanide and transition-metal-ion systems," *Phys. Rev. B*, vol. 111, no. 6, pp. 919–933, 1999.
- [39] I. A. A. Terra *et al.*, "Analysis of energy transfer processes in Yb³⁺-Tb³⁺-co-doped, low-silica calcium aluminosilicate glasses," *J. Appl. Phys.*, vol. 110, no. 8, pp. 3–8, 2011.
- [40] F. E. Auzel, "Materials and devices using double-pumped-phosphors with energy transfer," *Proc. IEEE*, vol. 61, no. 6, pp. 758–786, 1973.
- [41] P. P. Feofilov e V. V. Ovsyankin, "Cooperative sensitization of luminescence in crystal activated with rare earth ions," *Sov. Phys. JETP Lett.*, vol. 4, no. 11, pp. 317–318, 1966.
- [42] G. Gliemerth "Optical properties of optical glass" *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 27, pp. 57–68, 1982.
- [43] E. D. Zanotto and J. C. Mauro, "The glassy state of matter : Its de fi nition and ultimate fate", *J. Non. Cryst. Solids* vol. 471, no. March, pp. 490–495, 2017.
- [44] A. I. Popov, "What is glass?," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 502, no. February, pp. 249–250, 2018.
- [45] A. Steimacher *et al.*, "Preparation of Nd₂O₃ -doped calcium aluminosilicate glasses and thermo-optical and mechanical characterization," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 354, no. 42–44, pp. 4749–4754, 2008.
- [46] P. A. Tanner, C. K. Duan, V. N. Makhov, M. Kirm, and N. M. Khaidukov, "Emission spectra of lanthanide ions in hexafluoroelpasolite lattices excited by synchrotron radiation," *Opt. Mater. (Amst).*, vol. 31, no. 11, pp. 1729–1734, 2009.
- [47] J. F. M. dos Santos, N. G. C. Astrath, M. L. Baesso, L. A. O. Nunes, and T. Catunda, "The effect of silica content on the luminescence properties of Tb³⁺-doped calcium aluminosilicate glasses," *J. Lumin.*, vol. 202, pp. 363–369, 2018.
- [48] H. Bach and N. Neuroth, Eds., *The Properties of Optical Glass*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1998.
- [49] A. Efimov, *Optical constants of inorganic glasses*. CRC Press, 1995.
- [50] H. W. Jaffe, *Crystal chemistry and refractivity*. Dover Publications, 1998.
- [51] R. W. Boyd, *Nonlinear Optics*, vol. 5, no. 10. Academic Press, 2003.
- [52] K.-H. Sun, H. Safford, and A. Silverman, "Review of the relation of density and refractive Index t the composition of glass: II ", *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 23, no. 11, pp. 315–26, 1940.
- [53] K. Barclay, K. Linda Pauling, K. C. Alexander, *Linus Pauling: selected scientific papers. Physical sciences*. World Scientific, pp. 748, 2001.
- [54] U. C. Dikshit e M. Kumar, "Analysis of Electronic Polarizabilities in Ionic Crystals," *Phys. Stat. Solidi B*, vol. 165, pp. 559–610, 1991.
- [55] R. Bonneville and F. Auzel, "Linear and nonlinear susceptibilities of rare earth ferroic molybdates," *J. Chem. Phys.* vol. 67, no. 1977.
- [56] X. Zhao, X. Wang, H. Lin, and Z. Wang, "Electronic polarizability and optical basicity of lanthanide oxides," *Physica B: Condensed Matter*, vol. 392, pp. 132–136, 2007.
- [57] J. A. Duffy "Bonding , Energy Levels , and Bands in Inorganic Solids," Addison-Wesley Longman Ltd , p. 249, 1990.

- [58] J. R. Tessman, A. H. Kahn, and W. Shockley, "Electronic Polarizabilities of Ions in Crystals," *Phys. Rev.*, vol. 92, 1953.
- [59] John A. Duffy, "Optical Basicity of Titanium (IV) Oxide and Zirconium (IV) Oxide", *J. Am. Cerum. Soc.*, vol. 72, pp. 2012–2013, 1990.
- [60] S. C. Zílio, *Óptica moderna: fundamentos e aplicações*. São Carlos, Universidade de São Paulo, Instituto de Física - IFSC, 320p, 2009.
- [61] C. Jacinto, D. N. Messias, a. a. Andrade, S. M. Lima, M. L. Baesso, and T. Catunda, "Thermal lens and Z-scan measurements: Thermal and optical properties of laser glasses - A review," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 352, no. 32–35, pp. 3582–3597, 2006.
- [62] R. C. Powell, S. A. Payne, L. L. Chase, and G. D. Wilke, "Index-of-refraction change in optically pumped solid-state laser materials," *Opt Lett.*, vol. 14, no. 21, pp. 1204–1206, 1989.
- [63] E. P. Riedel and G. D. Baldwin, "Theory of Dynamic Optical Distortion in Isotropic Laser Materials," *J. Appl. Phys.*, vol. 2720, no. 1967, 1996.
- [64] J. Margerie and P. Nagtegaele, "Spectroscopic investigation of variations in the refractive index of a Nd:YAG laser crystal: Experiments and crystal-field calculations," *Phys. Rev. B.*, pp. 1–11, 2006.
- [65] I. A. A. Terra *et al.* Down-conversion process in Tb³⁺ Yb³⁺ co-doped Calibo glasses". *J. Lumin.*, vol 132, p. 1678-1682, 2012.
- [66] A. M. Farias (2010), *Influência da composição nas propriedades termo-ópticas e espectroscópicas de vidros Aluminosilicato de Cálcio dopados com Er:Yb 78f*. Tese (Doutorado) – Instituto de Física, Universidade Estadual de Maringá., 2010.
- [67] TERRA, I. A. A. (2013). Investigação espectroscópica e estudo dos processos de conversão de energia em vidros e nano-cristais co-dopados com íons Tb³⁺ e Yb³⁺ . 218f. Tese (Doutorado) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2013.
- [68] M. Sheik-Bahae, A. A. Said, T.-H. Wei, D. J. Hagan, e E. W. Van Stryland, "Sensitive measurement of optical nonlinearities using a single beam," *Quantum Electron. IEEE J.*, vol. 26, no. 4, pp. 760–769, 1990.
- [69] A. A. Said *et al.*, "Determination of bound-electronic and free-carrier nonlinearities in ZnSe, GaAs, CdTe, and ZnTe," *J. Opt. Soc. Am. B*, vol. 9, no. 3, p. 405, Mar. 1992.
- [70] L. C. Oliveira and S. C. Zílio, "Single-beam time-resolved Z -scan measurements of slow absorbers," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 65, no. 17, pp. 2121–2123, Oct. 1994.
- [71] T. Yamashita and Y. Ohishi, "Concentration and temperature effects on the spectroscopic properties of Tb³⁺ doped borosilicate glasses," *J. Appl. Phys.*, vol. 102, no. 12, 2007.
- [72] H. Boubekri, M. Diaf, K. Labbaci, L. Guerbous, T. Duvaut, and J. P. Jouart, "Synthesis and optical properties of Tb³⁺ doped CdF₂ single crystals," *J. Alloys Compd.*, vol. 575, no. June, pp. 339–343, 2013.
- [73] H. Chen, P. Loiseau, G. Aka, and C. Kränkel, "Optical spectroscopic investigation of Ba₃Tb(PO₄)₃ single crystals for visible laser applications," *J. Alloys Compd.*, vol. 740, pp. 1133–1139, 2018.
- [74] T. A. Vieira *et al.*, "Pump-induced refractive index changes in Tb³⁺ doped glasses". *J. Lumin.*, vol. 169, pp. 659-664, 2015.
- [75] W. A. Pisarski, L. Žur, M. Softys, and J. Pisarska, "Terbium-terbium interactions in lead phosphate glasses," *J. Appl. Phys.*, vol. 113, no. 14, p. 143504, 2013.
- [76] P. Dorenbos, "Modeling the chemical shift of lanthanide 4f electron binding energies," *Phys. Rev. B*, vol. 165107, pp. 1–10, 2012.

-
- [77] Q. Chen *et al.*, “Influence of the Tb³⁺ concentration on the luminescent properties of high silica glass,” *Opt. Mater. (Amst.)*, vol. 86, no. July, pp. 606–610, 2018.
 - [78] C. C. Lin *et al.*, “UV/VUV switch-driven color-reversal effect for Tb-activated phosphors,” *Light Sci. Appl.*, vol. 5, no. 4, pp. e160666-6, 2016.
 - [79] C. Huang and E. C. Behrman, “Structure and Properties of Calcium Aluminosilicate Glasses,” *J. Non-Crystalline Solids*, vol. 128, pp. 310–321, 1991.
 - [80] H. Dachraoui *et al.*, “Photochromism of doped terbium gallium garnet,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 74, no. 14, pp. 1–11, 2006.
 - [81] J. Gangwar, B. K. Gupta, P. Kumar, S. K. Tripathi, and A. K. Srivastava, “Time-resolved and photoluminescence spectroscopy of θ -Al₂O₃ nanowires for promising fast optical sensor applications,” *Dalt. Trans.*, vol. 43, no. 45, pp. 17034–17043, Sep. 2014.
 - [82] L. Cook and K.-H. Mader, “Ultraviolet Transmission Characteristics of a Fluorophosphate Laser Glass,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 65, no. 12, pp. 597–601, Dec. 1982.
 - [83] L. H. C. Andrade *et al.*, “Tunable light emission and similarities with garnet structure of Ce-doped LSCAS glass for white-light devices,” *J. Alloys Compd.*, vol. 510, no. 1, pp. 54–59, 2011.
 - [84] W. F. van der Weg, T. J. A. Popma, and A. T. Vink, “Concentration dependence of UV and electron-excited Tb³⁺ luminescence in Y₃Al₅O₁₂,” *J. Appl. Phys.*, vol. 57, no. 12, p. 5450, 1985.
 - [85] C. Jacinto, D. N. Messias, A. A. Andrade, and T. Catunda, “Energy transfer upconversion determination by thermal-lens and Z-scan techniques in Nd³⁺-doped laser materials,” *J. Opt. Soc. Am. B*, vol. 26, no. 5, pp. 1002–1007, 2009.
 - [86] A. S. S. de Camargo, C. Jacinto, T. Catunda, L. A. D. O. Nunes, D. Garcia, and J. A. Eiras, “Effect on the efficiency of Nd³⁺-doped lead lanthanum zirconate titanate transparent ceramics,” *J. Appl. Phys.*, vol. 23, no. 10, pp. 2097–2106, 2006.
 - [87] S. Lima and T. Catunda, “Discrimination of Resonant and Nonresonant Contributions to the Nonlinear Refraction Spectroscopy of Ion-Doped Solids,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 99, no. 24, p. 243902, Dec. 2007.
 - [88] C. R. Kesavulu *et al.*, “Spectroscopic investigations of 1.06 μ m emission and time resolved Z-scan studies in Nd³⁺-doped zinc tellurite based glasses,” *J. Lumin.*, v. 192, p. 1047-1055, 2017.
 - [89] G. S. Bianchi *et al.*, “Resonant excited state absorption and relaxation mechanisms in Tb³⁺-doped calcium aluminosilicate glasses: an investigation by thermal mirror spectroscopy,” *Opt. Lett.*, vol. 38, no. 22, p. 4667, Nov. 2013.
 - [90] E. L. Falcão-Filho, Cid B. de Araújo, and J. J. Rodrigues, “High-order nonlinearities of aqueous colloids containing silver nanoparticles,” *J. Opt. Soc. Am. B*, vol. 24, no. 12, pp. 2948–2956, 2007.
 - [91] W. Demtröder, *Laser Spectroscopy*, vol. 5. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1981.
 - [92] S. C. Zilio, *Óptica moderna: fundamentos e aplicações*. Universidade de São Paulo. Instituto de Física de São Carlos, 2009.
 - [93] M. Sheik-bahae, J. Wang, R. DeSalvo, D. J. Hagan e E. W. Van Stryland, “High-sensitivity, single-beam n₂ measurements,” *Opt. Lett.*, vol. 14, no. 17, p. 955, Sep. 1989.
 - [94] M. Sheik-Bahae, A. A. Said, T.-H. Wei, D. J. Hagan, e E. W. Van Stryland, “Measurement of nondegenerate nonlinearities using a two-color Z scan,” *Optics Letters*, vol. 17, no. 4, 1992.
 - [95] R. C. Powell, S. A. Payne, L. L. Chase, and G. D. Wilke, “Four-wave mixing of Nd³⁺-doped crystals and glasses,” *Phys. Rev. B*, vol. 41, no. 13, pp. 8593–8602, May 1990.
 - [96] J. Wang *et al.*, “Time-resolved Z-scan measurements of optical nonlinearities,” *J. Opt. Soc. Am.*

B, vol.11, no.6, 1994.

- [97] R. E. Samad and N. Dias Vieira, Jr., “Analytical description of z-scan on-axis intensity based on the Huygens–Fresnel principle,” *J. Opt. Soc. Am. B*, vol. 15, no. 11, p. 2742, Nov. 1998.
- [98] B. Yao, L. Ren, and X. Hou, “Z-scan theory based on a diffraction model,” *J. Opt. Soc. Am. B*, vol. 20, no. 6, p. 1290, 2003.
- [99] E. Koushki, A. Farzaneh, and S. H. Mousavi, “Closed aperture z-scan technique using the Fresnel-Kirchhoff diffraction theory for materials with high nonlinear refractions,” *Appl. Phys. B Lasers Opt.*, vol. 99, no. 3, pp. 565–570, 2010.
- [100] L. C. Oliveira, T. Catunda, and S. C. Zilio, “Saturation Effects in Z-Scan Measurements,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 35, no. Part 1, No. 5A, pp. 2649–2652, May 1996.
- [101] P. B. Chappie, J. Staromlynska, and R. G. McDuff, “Z-scan studies in the thin- and the thick-sample limits,” *J. Opt. Soc. Am. B*, vol. 11, no. 6, p. 975, Jun. 1994.
- [102] E. L. Falcão-Filho, C. B. de Araújo, and J. J. Rodrigues, Jr., “High-order nonlinearities of aqueous colloids containing silver nanoparticles,” *J. Opt. Soc. Am. B*, vol. 24, no. 12, p. 2948, 2007.
- [103] H. G. Kraus, “Huygens-Fresnel-Kirchhoff wave-front diffraction formulation : spherical waves,” *J. Opt. Soc. Am. A*, vol. 6, no. 8, 1989.
- [104] L. H. Acioli, A. S. L. Gomes, and J. R. R. Leite, “Measurement of high-order optical nonlinear susceptibilities in semiconductor-doped glasses,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 53, no. 19, pp. 1788–1790, Nov. 1988.
- [105] K. S. Bindra and A. K. Kar, “Role of femtosecond pulses in distinguishing third- and fifth-order nonlinearity for semiconductor-doped glasses,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 79, no. 23, pp. 3761–3763, 2001.
- [106] A. S. Reyna and C. B. de Araújo, “High-order optical nonlinearities in plasmonic nanocomposites—a review,” *Adv. Opt. Photonics*, vol. 9, no. 4, p. 720, 2017.

Apêndice A: Interação da luz com o meio no regime linear

Sabemos que quando a radiação incide sobre um meio material isotrópico, o campo elétrico ($\vec{E}$) associado induz uma polarização elétrica ($\vec{P}$). Para analisarmos esta situação, podemos utilizar o modelo de Lorentz do átomo, que trata o átomo como um oscilador harmônico amortecido. Este modelo é conhecido por fornecer uma boa descrição das propriedades ópticas lineares de vapores atômicos e sólidos não metálicos. O meio material pode ser descrito como um sistema composto por partículas carregadas positivamente (núcleos iônicos) e negativamente (elétrons). A origem desta $\vec{P}$ está relacionada com o surgimento de momentos de dipolos elétricos ($\vec{p}$) devido à existência destas partículas carregadas. Quando este oscilador é submetido a um campo eletromagnético, o campo elétrico age apenas sobre o elétron, resultando num movimento oscilatório forçado. Como $M \gg m$, o deslocamento do núcleo devido a este campo que oscila rapidamente é pequeno e será desprezado. De outra forma, a massa reduzida poderia ser usada, levando basicamente ao mesmo resultado. Deste deslocamento de cargas resulta o aparecimento de momentos de dipolos elétricos, tal que:

$$\vec{p} = qx \quad (\text{A.1})$$

Se considerarmos que existem N átomos por unidade de volume e todos com o mesmo deslocamento na direção x , a $\vec{P}$ do meio será a soma da contribuição de todos os dipolos, de acordo com:

$$\vec{P} = Nqx \quad (\text{A.2})$$

Figura A.1 Momento de dipolo induzido por um $\vec{E}$ externo. A direita temos a polarização em um sistema com N átomos por unidade de volume.

A situação descrita é apresentada na Figura A.1. Seguindo o procedimento apresentado por Demtröder [91], para um oscilador harmônico viscosamente amortecido (com constante de amortecimento γ e $\omega_0^2 = k/m$, em que ω_0 é a frequência de ressonância), a segunda lei de Newton nos fornece:

$$m \frac{d^2x}{dt^2} + b \frac{dx}{dt} + kx = qE \quad (\text{A.3})$$

onde E é a amplitude do campo elétrico, com componente apenas no eixo x ($E = [E, 0, 0]$) e $\gamma = bm$. Para encontrar a solução da equação diferencial descrita pela Eq.(A.3), no estado estacionário, basta tomarmos $x(t)$ como uma função harmônica com frequência ω (frequência do campo externo). Deste modo temos:

$$E(t) = E_0 \exp(i\omega t) + cc. \quad (A.4a)$$

$$x(t) = x_0 \exp(i\omega t) + cc. \quad (A.4b)$$

Logo, substituindo as Eqs. (A.4a) e (A.4b) na Eq.(A.3), obtemos:

$$x_0 = \frac{qE_0}{m(-\omega^2 + \omega_0^2 + \gamma\omega i)} \quad (A.5)$$

Este resultado pode ser substituído na Eq.(A.2) para encontrarmos uma relação entre a $\vec{P}$ e o E_0 . Por outro lado, a $\vec{P}$ pode ser determinada a partir teoria eletromagnética de Maxwell, utilizando a constante dielétrica no vácuo (ϵ_0) ou a susceptibilidade ($\chi^{(1)}$), tal que²:

$$\vec{P} = \epsilon_0(\epsilon - 1)\vec{E} = \epsilon_0\chi^{(1)}\vec{E} \quad (A.6)$$

A constante dielétrica ϵ , se relaciona com o índice de refração (n) por $n = \epsilon^{1/2}$, tal que podemos mostrar que:

$$v = (\epsilon\epsilon_0\mu\mu_0)^{-1/2} = \frac{c}{n} \Rightarrow n = \sqrt{\epsilon\mu} \quad (A.7)$$

Considerando que para materiais não ferromagnéticos, temos $\mu \cong 1$ e, combinando as Eqs.(A.5) e (A.7), o n pode ser escrito como:

$$n^2 = 1 + \frac{Nq^2}{\epsilon_0 m(\omega_0^2 - \omega^2 + \gamma\omega i)} \quad (A.8)$$

Em meios gasosos, a baixa pressão, podemos fazer a aproximação de que $n^2 - 1 = (n + 1)(n - 1) \sim 2(n - 1)$. Assim, podemos reescrever a Eq.(A.8) como:

$$n = 1 + \frac{Nq^2}{2\epsilon_0 m} \cdot \frac{1}{(\omega_0^2 - \omega^2 + \gamma\omega i)} \quad (A.9)$$

² Em termos gerais, $\chi^{(n)}$ é um tensor de ordem $(n+1)$ com 3^{n+1} componentes. Este tensor é responsável por efeitos lineares e NLs de n -ésima ordem. Na Eq.A.6, por exemplo, $\chi^{(1)}$ é uma grandeza real, escalar e constante que descreve um efeito linear. Podemos representá-lo, como uma matriz identidade 3×3 .

O índice de refração n é um número complexo. Para entendermos os fenômenos físicos a ele associado, convém escrevê-lo como $n = n' + in''$. Para a parte real, n' , temos:

$$n'(\omega) = 1 + \frac{Nq^2}{2\varepsilon_0 m} \frac{(\omega_0^2 - \omega^2)}{[(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2 \omega^2]} \quad (\text{A.10})$$

A Equação A.10 descreve o fenômeno conhecido como dispersão cromática. Nota-se que há uma dependência de n com a frequência da luz. Em geral, as transições atômicas mais intensas dos materiais transparentes ocorrem na região do ultravioleta e assim, nas regiões do visível (0.4 a 0.7 μm) e infravermelho próximo (0.7 a 2.5 μm) o índice de refração aumenta com a frequência [60]

A parte imaginária $n''(\omega)$ da Equação A.9 é dada por:

$$n''(\omega) = \frac{Nq^2}{2\varepsilon_0 m} \frac{\gamma \omega}{[(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2 \omega^2]} \quad (\text{A.11})$$

A Eq.(A.11) descreve a absorção da onda eletromagnética (OEM) que atravessa o meio. É possível mostrar que o coeficiente de absorção, A , se relaciona com $n''(\omega)$, tal que $A = 2k_0 n''$, com $k_0 = 2\pi/\lambda_0$. Deste modo, também podemos escrever:

$$A(\omega) = \frac{Nq^2 \omega_0}{c\varepsilon_0 m} \frac{\omega \gamma}{[(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2 \omega^2]} \quad (\text{A.12})$$

em que c é a velocidade da luz. Na Figura A.2(a), apresentamos o comportamento do índice de refração $n''(\omega)$ e do coeficiente de absorção $A(\omega)$ com a frequência da luz. Verifica-se que em torno de ω_0 , temos um intervalo de frequências onde $n''(\omega)$ diminui com o aumento de ω , ou seja, $dn'(\omega)/d\omega < 0$. Nesse intervalo, a dispersão é chamada de anômala. A parte imaginária no n , aumenta rapidamente nesta região, dando origem a absorção ressonante.

Nos meios compostos por moléculas ω_0 , em geral, corresponde a uma frequência de transição no IV. Vale ressaltar, que nas vizinhanças da transição molecular de frequência ω_0 , temos $|\omega_0 - \omega| \ll \omega_0$. Neste caso as Eqs.(A.10) e (A.12) podem ser simplificadas. Adotando $q = e$ e $\omega_0^2 - \omega^2 \approx 2\omega_0(\omega_0 - \omega)$, obtemos, respectivamente:

$$n'(\omega) = 1 + \frac{Ne^2}{4\varepsilon_0 m \omega_0} \frac{(\omega_0 - \omega)}{[(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + (\gamma/2)^2]} \quad (\text{A.13})$$

$$A(\omega) = \frac{Ne^2 \omega_0}{4c\varepsilon_0 m} \frac{\gamma}{[(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + (\gamma/2)^2]} \quad (\text{A.14})$$

Figura A.2(a) Comportamento da parte real e imaginárias do índice de refração em função da frequência. Observa-se que na vizinhança de ω_0 , a parte real de n apresenta o comportamento conhecido como dispersão anômala, enquanto na parte imaginária temos a absorção ressonante. **(b)** Dependência do índice de refração $n''(\omega)$ e do coeficiente de absorção $A(\omega)$ com a frequência da luz, nas regiões do infravermelho (IV), visível e ultravioleta (UV). As linhas no IV e UV-Vis representam possíveis transições atômicas.

No modelo descrito, consideramos que todos os elétrons possuem a mesma frequência de vibração (ω_0) e, constante de amortecimento (γ). Para tornar nosso modelo mais abrangente, consideraremos que os Z elétrons comportam-se como osciladores independentes, cada qual com sua própria frequência de vibração (ω_j) e fator de amortecimento (γ_j). Assim, considerando que existem f_j elétrons, ε e n serão dados por:

$$\frac{\varepsilon(\omega)}{\varepsilon_0(\omega)} = n(\omega)^2 = 1 + \omega_p^2 \sum_j \frac{f_j/Z}{(\omega_j^2 - \omega^2 + i\omega\gamma_j)} \quad (\text{A.15})$$

em que $\sum_j f_j = Z$ e $\omega_p = \frac{NZe^2}{m\varepsilon_0}$ é conhecida como frequência de plasma. Na Figura A.2(b), apresentamos um exemplo hipotético de um átomo que apresenta diferentes frequências de absorção (ω_j), tal como apresentado na Eq.(A.15). Nesse caso podemos notar várias regiões em que temos a dispersão anômala e absorção ressonante, cada uma correspondente a uma frequência de ressonante distinta.

Outra relação (empírica), muito difundida, entre o índice de refração e o comprimento de onda para um dado meio transparente, é a equação de Sellmeier [92]. A forma usual desta equação para os vidros é dada por

$$n^2(\lambda) = 1 + \frac{B_1\lambda^2}{\lambda^2 - C_1} + \frac{B_2\lambda^2}{\lambda^2 - C_2} + \dots = 1 + \sum_i \frac{B_i\lambda^2}{\lambda^2 - C_i} \quad (\text{A.16})$$

onde B_i e C_i são os coeficientes de Sellmeier, determinados experimentalmente, e λ é o comprimento de onda da luz no vácuo, medido em micrômetros. Cada termo da soma representa uma absorção óptica com força de oscilador B_i , no comprimento de onda $\sqrt{C_i}$. Na

Tabela A.1, apresentamos os coeficientes para um vidro borosilicato, conhecido como BK7 [92]. Os valores correspondem a duas ressonâncias, uma no ultravioleta e outra no infravermelho. Utilizando, por exemplo, os valores da Tabela 1 e a Eq.(A.16), determinamos, por exemplo, $n(0,5\mu m) = 1,521$.

Coeficiente	Valor
B₁	1,03961212
B₂	0,231792344
B₃	1,01046945
C₁	$6,00069867 \times 10^{-3} \mu m^2$
C₂	$2,00179144 \times 10^{-2} \mu m^2$
C₃	$1,03560653 \times 10^2 \mu m^2$

Tabela A.1 - Coeficientes de Sellmeir para o vidro BK7 [92].

A Eq.(A.16), deduzida em 1871 por Sellmeir, é uma versão simplificada do modelo clássico descrito. Isso porque, assumindo nulo o termo de amortecimento na Eq.(A.3); o denominador da Eq.(3.9) (a menos dos termos constantes), é dado por $(\omega_0^2 - \omega^2)^2$. Assim, considerando situações de baixa absorção (distante da ressonância), obtemos:

$$n^2(\omega) - 1 = \sum_j \frac{S_j}{\omega_j^2 - \omega^2} \quad (A.17)$$

com $S_j = 4\pi N_j e^2 f_{j/m}$. Deste modo, observa-se que a Eq.(A.17) é a equação de Sellmieri reescrita em função das frequências. Vale ressaltar que próximo aos picos de absorção, a Eq.(A.17) fornece valores sem significado físico, isto é, $n^2(\omega) = \pm\infty$. Nessas regiões, é necessário adotar um modelo de dispersão mais preciso, como o de Helmholtz [92].

Apêndice B: Curvas de transmitância dos filtros FGB25S (preto) e FG515 (vermelho).

Apêndice C: Teoria de integral de difração de Fresnel–Kirchhoff

No apêndice C, reproduzimos parte um trabalho, em fase final de escrita, em que a teoria da técnica de Z-scan é obtida, utilizando-se a teoria de integral de difração de Fresnel–Kirchhoff..

To find the nonlinear optical properties of the materials, some experimental setups are designed. In most of these experiments, a Gaussian beam is transmitted through a thin medium and a term proportional to the nonlinearity that contains the beam phase shift is added to the transmitted electric field [51], [92]–[94]. The Z-scan method present nowadays great acceptance by the nonlinear optics community as a standard technique for determining the nonlinear changes in liquids and solids materials [61], [69]. This acceptance is primarily due to the simplicity of the technique as well as the simplicity of the interpretation.

Since the first publication of Z-scan technique by Sheik-Bahae *et al.* [93] in 1989, some papers were published analyzing the scope of the technique to specific applications. For instance, Samad and Vieira [97], Yao *et al.* [98], and Koushki *et al.* [99] found analytical solutions, for larger nonlinear phase shifts ($> \pi$) which normally would not be possible by Gaussian-decomposition method used in the Sheik-Bahae's theory. Other interesting aspects are discussed in the literature as, the saturation effects in Z-scan measurements [61], [100], Z-scan studies in the thin- and the thick-sample limits [101] and the effect of the high-order nonlinear effects in the Z-scan curves [82, [85]. In this paper, we extend the investigation of the physical characteristics of the Z-scan curves for high order nonlinearities and, in saturable media. In these analyses, we apply the Fresnel–Kirchhoff diffraction theory (FKDT) [97], [103] to characterize the nonlinear optical properties. We take a closer look at an often-neglected aspect of high order nonlinearities in Z-scan, the intensity influence on peak and valley distance (ΔZ_{pv}). A comprehensive study is presented comparing the results of high order nonlinearities with those of saturation effects in Z-scan measurements.

2. Theory

To start our analysis, we use the FKDT to obtain expression for the axial intensity distribution in the far field for a TEM_{00} Gaussian beam, without the non-linear effects. From this result, we will introduce the physical characteristics of the z-scan curves for three cases: (a) Z-scan of Kerr media, (b) Z-scan for high order nonlinearities and, (c) saturable media.

FKDT and Gaussian beam

Figure C.1 shows the geometric configuration for the usual Fresnel-Kirchhoff diffraction integral formulation for a monochromatic wave diffracted by an aperture (Π). Suppose one wants to calculate the electric field $\varepsilon(r')$ for a Gaussian beam (TEM_{00}) in a point of observation P' , on the observation plane. Considering an arbitrary closed surface Π surrounding P , $\varepsilon(r')$ can be obtained by summation of the $\varepsilon_s(r)$, due to all points diffracted by Π .

Figure C.1 Scheme of the coordinates utilized in the calculation of Fresnel-Kirchhoff diffraction integral

Assuming a TEM_{00} Gaussian beam with beam waist radius w_0 traveling in $\hat{n}$ vector direction, we can write the electric field in the S plane as

$$\varepsilon_s(r, z) = A_0 \frac{w_0}{w(z)} \exp \left[-r^2 \left(\frac{1}{w^2(z)} + \frac{ik}{2R(z)} \right) \right] \exp \left[i \tan^{-1} \left(\frac{z}{z_0} \right) \right] \quad (C.1)$$

where r , A_0 , $w(z)$, $z_0 = kw_0^2/2$ and $R(z)$ are the radial coordinate, radiation electric field at the focus, beam radius at z , the diffraction length of the beam and the radius of curvature of the wave front at z , respectively. The $\exp[i \arctan(z/z_0)]$ term contains all the radial uniform phase variations. The beam waist (z_0) is located at $z = 0$. Some of the parameters ($w(z)$ and $R(z)$) change while the Gaussian beam propagates along the z -axis. For any position ($z \neq 0$) it is convenient to describe the distance in terms of a dimensionless variable $x \equiv z/z_0$. Thus, we can write $w(x)$ and $R(x)$ on the S plane as

$$w^2 = w_0^2(1 + x^2) \quad (C.2)$$

$$R(z) = \frac{z_0}{x}(1 + x^2) \quad (C.3)$$

Using the FKDT for a Gaussian beam, we have that the $\varepsilon(r')$ in the P plane is given by

$$\varepsilon(r') = A' \exp\left[\frac{-ikr'^2}{2d}\right] \int_0^\infty \exp[-\rho^2(1 + iC)] J_0(\psi\rho) \rho d\rho \quad (C.4)$$

where $A' = \frac{ik}{2d} A_0 w_0 w(x) \exp[-i \tan(x)^{-1}] \exp[-ikd]$, $\rho = r/w$, J_0 is the zero-order Bessel function of the first kind, $\psi = \frac{kwr}{d}$ and, $C = \frac{kw^2}{2} \left(\frac{1}{d} + \frac{1}{R}\right)$. For $d \gg z$, the $x' = \frac{(z+d)}{z_0} \approx \frac{d}{z_0}$, and the solution of the Eq.(C.4) is given by

$$\varepsilon(r') = \frac{A'}{2(1+iC)} \exp\left(-\frac{\psi^2}{4(1+iC)} - \frac{ikr'^2}{2d}\right) = E \exp\left(-\frac{r'^2}{w'^2}\right) \exp\left(-\frac{ikr'^2}{2R'}\right) \quad (C.5)$$

with $E = \frac{A'}{2(1+iC)}$, $w' = \frac{2d(1+C^2)^{1/2}}{kw}$ and, $R' = \frac{2d^2(1+C^2)}{2d(1+C^2) - kw^2C}$. In Eq.(C.5) we can observed that E , w' and, R' are the radiation electric field at the focus, beam radius and the radius of curvature of the wave front at observation plane, respectively. In particular case, if w_0 is a point in the screen plane ($w = w_0$ and $= \infty$), we retrieve the Eqs.(C.2)-(C.3) for $x = d/z_0$. The formulation presented up to now is well-established and was reported for to facilitate the understanding of the next discussions, in which it is very useful to characterize the nonlinear optical properties of materials.

A- Nonlinear Kerr Effect

Considering a TEM₀₀ Gaussian traveling in +z direction the refractive index change (Δn) is written as,

$$\Delta n = n_2 I + n_4 I^2 + n_6 I^3 + \dots \quad (\text{C.6})$$

where n_2 , n_4 and n_6 are the nonlinear terms. These parameters are proportional to the nonlinear susceptibilities $\chi^{(3)}$, $\chi^{(5)}$ and $\chi^{(7)}$, respectively. The Eq.(C.6) for the nonlinear terms present only the even terms, since liquids, gases, amorphous solids (such as glass) and even many crystals display inversion symmetry, $\chi^{(2n)}$ vanishes identically for such media, and consequently such materials cannot produce high-order nonlinear optical interactions. In the simplest case the Δn is proportional to the intensity (I), and we denote $\Delta n = n_2 I$, where n_2 is the nonlinear refractive index of the sample. This effect is also called of nonlinear Kerr effect.

The well-known z-scan technique, introduced by Sheik-Bahae *et al.*, has been used to study nonlinear optical properties of many materials [97]-[106]. The beam passing through a nonlinear optical sample and then it will transmit through a finite aperture in far field, as depicted in Fig.(C.2). The transmitted intensity through the aperture is obtained as a function of the sample position (z) which is measured in the focal plane. At each position, the sample is subject to a different incident field (amplitude and phase). Since the intensity is directly proportional to $|\varepsilon(r')|^2$, we can use the FKDT theory to calculate this relation in far-field.

Figure C.2 Schematic drawing of the closed aperture Z-scan technique. The electric field measured in the aperture plane, $\varepsilon(r') = \varepsilon_a(r') + \delta\varepsilon_a(r')$.

The Kerr effect leads to the modification of the phase, $\Delta\phi$, which depends on the transverse coordinate. Considering that the Rayleigh length is much larger than the thickness (L) of the Kerr medium and a small nonlinear effect ($\Delta\phi \ll 1 \Rightarrow$

$\exp(-i\Delta\phi) \approx 1 - i\Delta\phi$). The electric field on the exit surface of the sample, can be write as $\varepsilon_s(r) = \varepsilon(r)\exp[-i\Delta\phi(r)]$. Since, the electric field in the far-field, $\varepsilon(r')$, is given by

$$\varepsilon(r') = D' \int_0^\infty \exp[-\rho^2(1+ix)][1 - i\Delta\phi(\rho)] J_0(\psi\rho) \rho d\rho \quad (C.7)$$

with $D' = A' \exp\left(\frac{-ikr'^2}{2d}\right)$. The Eq.(C.7) can be divided in two parts, $\varepsilon(r') = \varepsilon_a(r') + \delta\varepsilon_a(r')$. The solution of the first term, $\varepsilon_a(r')$ is provide by Eq.(C.5), and the he second term, $\delta\varepsilon_a(r')$, presents the following solution

$$\delta\varepsilon_a(r') = -i \int_0^\infty \exp[-\rho^2(1+ix)] \Delta\phi(\rho) J_0(\psi\rho) \rho d\rho \quad (C.8)$$

For $r' = 0$, we obtain

$$\delta\varepsilon_a[r'(0)] = -i \frac{\Delta\Phi_0^{(3)}}{(1+x^2)} \frac{\exp\left[-\frac{\psi^2}{4(3+ix)}\right]}{2(3+ix)} \quad (C.9)$$

where $\Delta\Phi_0^{(3)}$ is the on-axis phase shift at the focus ($x=0$). Since the $\Delta\phi_0(x)^{(3)} = kn_2LI$, we have $\Delta\phi_0(x)^{(3)} = \Delta\Phi_0^{(3)}/(1+x^2)$. The $\delta\varepsilon_a(r')$ also represent the Gaussian beam and the electric field amplitude is proportional to the $\Delta\phi_0^{(3)}$. However, the $\delta\varepsilon_a(r')$ lags the $\varepsilon_a(r')$ by $\pi/2$. It can also be observed that the radius of curvature of the wave front and the beam waist are different from $\varepsilon_a(r')$. Thus, through the relation $I \propto |\varepsilon(r')|^2$ and, considering the $|\delta\varepsilon_a(r')| \ll |\varepsilon_a(r')|$ we can obtain the intensity in the aperture (Fig. C.2)

$$I \propto |\varepsilon(r')|^2 \approx |\varepsilon_a(r')|^2 + 2\text{Re}\{\varepsilon_a(r')^* \cdot \delta\varepsilon_a(r')\} \quad (C.10)$$

Experimentally, it is convenient to obtain the normalized transmittance (T), in the far field (aperture plane). Adopting the approximation present in Eq.(C.10), the T given by

$$T \approx \frac{|\varepsilon_a(r') + \delta\varepsilon_a(r')|^2}{|\varepsilon_a(r')|^2} = 1 + 2\text{Re}\left\{\frac{\delta\varepsilon_a(r')}{\varepsilon_a(r')}\right\} \quad (C.11)$$

For a small nonlinear phase shift, Eq. (C.11) can be reduced to following [93],[94]:

$$T^{(3)}(x) = 1 + \frac{4x\Delta\Phi_0^{(3)}}{(1+x^2)+(9+x^2)} \quad (C.12)$$

Eq. (C.12) is the on-axis Z-scan transmittance that we usually use in the case of a first-order approximation. Sheik-Bahae *et. al* presented numerical relations between normalized peak and valley difference transmittance ($\Delta T_{pv}^{(3)}$) and the beam phase change (corresponding to the nonlinear refraction). The function's curvature shows a peak-valley configuration, which is related to the sign of nonlinearity, with

$$\Delta T_{pv}^{(3)} \approx 0.406 |\Delta \Phi_0^{(3)}| \quad (\text{C.13})$$

where $\Delta \Phi_0^{(3)} = kn_2 L^3$. The peak (Z_p) and valley (Z_v) occur at the same distance with respect to focus. Thus, we have $\Delta Z_{pv}^{(3)} = Z_p^{(3)} - Z_v^{(3)}$, given by

$$\Delta Z_{pv}^{(3)} \approx 1.7 z_0 \quad (\text{C.14})$$

These relations are valid for a given $|\Delta \Phi_0^{(3)}| \leq \pi$. Thus, the magnitude and shape of T do not depend on the wavelength or geometry if the far-field condition for the aperture plane ($d \gg z_0$) is satisfied. The simple relations (Eqs.C.13 and C.14) given earlier were obtained by empirically fitting the calculated results using the equations derived in this section. Ref. [93], [94] shows that empirical relations are exact in the limit of small $\Delta \Phi_0^{(3)}$ where only one nonlinear term in the expansion (Eq.C.6) is retained.

B- High order nonlinearities

Although many observed nonlinear optical effects give index changes proportional to the irradiance ($\Delta n \propto I$), we can encounter higher order effects. For instance, a fifth order becomes the dominant mechanism in semiconductors when Δn is induced by two-photon generated free-carriers [69]. The high-order optical nonlinearities were also reported in $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ quantum dots doped glasses [104], [105]. Therefore, to accomplish this Z-scan analysis it is necessary to consider the higher order terms present in the Eq.(C.6). In this case, the nonlinear phase obtained in the Z-scan experiment is written as [90]

³ Sheik-Bahae *et. al* based on a numerical fitting, include in Eq.(C.13) the aperture correction factor (S), but we chose not to do that, in order to simplify the notation.

$$\Delta\Phi_0 = \Delta\Phi_0^{(3)} + \Delta\Phi_0^{(5)} + \Delta\Phi_0^{(7)} + \dots \quad (\text{C.15})$$

In addition, analogously to the procedure of section A, an expression for the small nonlinear phase shift, $\Delta\Phi_0$ in the far field is obtained as the function of the sample's position, x , as show below

$$\begin{aligned} \Delta\Phi_0 &= 1 + 4x \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\Delta\Phi_0^{(2m+1)}}{(1+x^2)^m} \left[\frac{m}{(2m+1)^2+x^2} \right] \\ &= 1 + \frac{4x}{(1+x^2)} \left[\frac{\Delta\Phi_0^{(3)}}{(9+x^2)} + \frac{2\Delta\Phi_0^{(5)}}{(25+x^2)(1+x^2)} + \frac{3\Delta\Phi_0^{(7)}}{(49+x^2)(1+x^2)^2} + \dots \right] \end{aligned} \quad (\text{C.16})$$

where $\Delta\Phi_0^{(3)} = kLn_2I$, $\Delta\Phi_0^{(5)} = kLn_4I^2$, $\Delta\Phi_0^{(7)} = kLn_6I^3$, with n'_2 , n'_4 and n'_6 are, respectively, the real part of the second- fourth-and-sixth nonlinear refractive index. If we consider the dominant nonlinear effect $\Delta n \propto n_4I^2$, we may rewrite Eq. (C.13) and (14) as

$$\Delta T_{pv}^{(5)} \approx 0.205 |\Delta\Phi_0^{(5)}| \quad (\text{C.17})$$

and,

$$\Delta Z_{pv}^{(5)} \approx 1.13 z_0 \quad (\text{C.18})$$

where $\Delta T_{pv}^{(5)}$ is normalized peak and valley difference transmittance and $\Delta Z_{pv}^{(5)}$ is the Z-distance between peak and valley.

C- Saturable media

The saturation behavior of nonlinearities depends on the excitation process involved in photon absorption. Saturable absorber usually has long-lived excited whose population saturates as the intensity increases and so does the nonlinear refractive index. For a large class of materials saturation of the induced refractive index can be described by

$$\Delta n = \frac{n_2 I}{1 + \frac{I}{I_s}} \cong (n_2 I_s) \left[\frac{I}{I_s} - \left(\frac{I}{I_s} \right)^2 + \left(\frac{I}{I_s} \right)^3 - \dots \right] = n_2 I_s \sum_{m=0}^{\infty} \left(-\frac{I}{I_s} \right)^m \quad (\text{C.19})$$

where I_s is the saturation intensity of the material. The right-hand side of Eq.(C.19) was obtained for $I < I_s$, by expanding the factor $(1 + I/I_s)^{-1}$ as a binomial series. To obtain

the expression for $\Delta\Phi_0$ (the on-axis phase shift at the focus) in the saturable medium, we can replace Eq.(C.1) in Eq.(C.19). Similarly to that shown in the previous section, we can obtain the intensity in the aperture by Eq.(10), however, in this case the $\delta\epsilon_a(r')$ is given by

$$\delta E_a(r_1, x) = -i.C.\frac{\Delta\Phi_s}{2}\sum_{m=1}^{\infty}(-1)^{m+1}\left(\frac{s_0}{1+x^2}\right)^m \frac{1}{[(2m+1)+ix]}\exp\left[\frac{(r_1/w_a)^2}{4[(2m+1)+ix]}\right] \quad (C.20)$$

where $s_0=I/I_s$ and $\Delta\Phi_0=\Delta\Phi_s.s_0$, with $\Delta\Phi_s=k.L.n_2.I_s$. Thus, by means of Eq. (11) we can obtain the $T(x)$

$$T(x) = 1 + 4.\Delta\Phi_s.x.\left\{\frac{s_0}{[1+x^2].[9+x^2]} - \frac{2s_0^2}{[1+x^2]^2[25+x^2]} + \frac{3s_0^3}{[1+x^2]^3[49+x^2]} - \dots\right\} \quad (C.21)$$

3. Analytical simulations and discussions.

Figure C.3. (a) Numerical calculations for $T(z)$ of the closed-aperture Z-scan for a nonlinear medium with $\Delta\Phi_0^{(3)}$ (black curve), $\Delta\Phi_0^{(5)}$ (grey curve) and $\Delta\Phi_0^{(7)}$ (dashed black curve). For these simulations we consider only one term at a time. (b) We show in detail the shift in the peak position to smaller values of x to high orders terms.

In what follows, we show numerical calculations for $T(z)$ of the closed-aperture Z-scan for a nonlinear medium. We concentrate the analyses on the dependence of ΔT_{pv} and ΔZ_{pv} with the laser intensity. As describe in section B to high order effects, Eq. (C.13) -(C.14) not provide the correct relation between ΔZ_{pv} and z_0 parameters. Figure C.3 shows typical Z-scan curves considering separately the $\Delta\Phi_0^{(3)}$, $\Delta\Phi_0^{(5)}$ and $\Delta\Phi_0^{(7)}$ effects. As shown in Eq.(C.15)-(C.18) the high-orders contribution provide a broadening of the Z-scan curve profiles and a gradual increase between the peak and the valley distances (ΔT_{pv}). The simulations presented in Fig C.3(a)-(b) provide: $\Delta Z_{pv}^{(3)} \approx$

$1.72 z_0$ and $\Delta T_{pv}^{(3)} \approx 0.406 |\Delta\Phi_0^{(3)}|$ (black curve); $\Delta Z_{pv}^{(5)} \approx 1.13 z_0$ and $\Delta T_{pv}^{(5)} \approx 0.205 |\Delta\Phi_0^{(5)}|$ (grey curve); $\Delta Z_{pv}^{(7)} \approx 0.89 z_0$ and $\Delta T_{pv}^{(7)} \approx 0.126 |\Delta\Phi_0^{(7)}|$ (dashed black curve).

In certain cases where $\Delta\Phi_0^{(3)}$, $\Delta\Phi_0^{(5)}$ and $\Delta\Phi_0^{(7)}$ processes are simultaneously involved; the data analysis becomes more complicated. For instance, Ref. [90] and [106] report the third-, fifth-, and seventh-order nonlinearities in the Z- scan data. For simplicity, in this paper we will limit our analysis up to $\Delta\Phi_0^{(5)}$ terms. Under these conditions some considerations must be made. Since n_2 and n_4 can present positive or negative values, we need to study some specifics. Furthermore, through Eq.(C.6), it is seen that the high-order terms increases fast with increase the pump intensity, this one is an important parameter to be considered. Fig. C.4 (a)-(b) shown the simultaneous third- and fifth-order nonlinear refraction, in two different intensities. Figure C.5(a) shows $T(z)$ in low intensity regime ($I n_4/n_2 = 0.2$). We observed a similar Z-scan curve for both cases, i.e, for n_2 and n_4 of equal signs and opposing signs. However, in high intensity ($I n_4/n_2 = 1.0$), Figure C.4(b) shows that the $T(z)$ signal is greater than for n_2 and n_4 with positive signs. Besides, the ΔZ_{pv} is higher than for n_2 and n_4 with opposing signs.

Figure C.4 Numerical calculations for $T(z)$ of the closed-aperture Z-scan for a nonlinear medium with simultaneous n_2 and n_4 . The grey curve was used for $n_2=1; n_4=1$ and dashed black curve was used for $n_2=1; n_4=-1$ in (a) low-intensity pump ($I= 0.2$) and (b) high-intensity pump ($I= 1.0$).

Figure C.5(a)-(b) shows the Z-scan parameters ΔT_{pv} (a) and ΔZ_{pv} (b) calculated by Eq.(C.16) up to $\Delta\Phi_0^{(5)}$ as a function of the intensity. It is important to remark the high influence of the intensity in ΔT_{pv} and ΔZ_{pv} values. For instance, in Figure C.6(b), we observe an increase in the ΔZ_{pv} of the ~ 19 and 42 % for $n_2=1$; $n_4=1$ and $n_2=1$; $n_4=-1$, respectively. This large divergence values cannot be ignored, especially for opposite signals of n_2 and n_4 .

Figure C.5 Numerical calculations for $T(z)$ of the closed-aperture Z-scan for a nonlinear medium with simultaneous $\Delta\Phi_0^{(3)}$ and $\Delta\Phi_0^{(5)}$. (a) The dependency of the ΔT_{pv} for $n_2=1$; $n_4=1$ (grey curve) and $n_2=1$; $n_4=-1$ (black curve). (b) The intensity dependency of the ΔZ_{pv} in the same conditions.

Indeed Eq.(C.16) is not appropriate to fit the Z-scan profile, because the large number of parameters. To improve the fit procedure, we concentrate our analyses on the dependence of $\Delta T_{pv}/I$ with the laser intensity. Thus, we reduced the number of terms to be fitted. By Eq. (C.16) we observed, if only the third-order contribution is present, the ratio $\Delta T_{pv}/I$ should be constant and, where the third- and the fifth-order contributions are present $\Delta T_{pv}/I$ as a function of I is a straight line with nonzero angular coefficient. [106]. In these analyses it is important to recall that ΔZ_{pv} is intensity dependent (Fig.5C (b)). To include this effect in the ΔT_{pv} , we used average values to ΔZ_{pv} . These values were obtained for $n_2=1$; $n_4=1$, with $\langle\Delta Z_{pv}\rangle=1.58$ and for $n_2=1$; $n_4=-1$ with $\langle\Delta Z_{pv}\rangle=2.07$ from Figure C.5(b).

From the linear fit in the data present in Fig.(C6) we obtain for $(n_2=1; n_4=1)$ and $(n_2=1; n_4=-1)$, respectively

$$\frac{\Delta T_{pv}}{I} \approx 0.404 + 0.189I \quad (C.22-a)$$

$$\frac{\Delta T_{pv}}{I} \approx 0.401 - 0.150I \quad (C.22-b)$$

Figure C.6 Numerical calculations for $\Delta T_{pv}/I_0$ as a function of I_0 for $n_2=1$; $n_4=1$ (grey curve) and $n_2=1$; $n_4=-1$ (black curve).

We observed good agreement between the calculated data and the fit. This result confirms the importance of the use an average value to ΔZ_{pv} in these calculations. For instance, by Eq. C.22(a)-(b) the intensity-dependent terms are different in 26 %.

Eq.(C.21) describe the saturation behavior. As the successive terms of the series present opposite signs, the ΔT_{pv} , and ΔZ_{pv} values can be considerably affect by the number of terms considered in the series expansion, as shown in Figure 7. However, no significative changes were observed to greater than 7 terms. For example, we observe a difference of 0.03% in the ΔT_{pv} value and of 1.4% in the ΔT_{pv} value, from seventh to eighth term. In these calculations we adopted the $s_0=I/I_s=1$. If we consider $s_0 < 1$, the convergence speed of the series is obtained more quickly.

Figure C.7 The influence of the number the terms considered in Eq.(21) in the ΔT_{pv} , and ΔZ_{pv} values. In these calculations we considered the $s_0=I/I_s=1$.