UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS

JÉSSICA FABIANA MARIANO DOS SANTOS

Espectroscopia óptica e refração não-linear em vidros aluminosilicato de
cálcio com baixa concentração de sílica dopados com Tb^{3+}

São Carlos

2014

JÉSSICA FABIANA MARIANO DOS SANTOS

Espectroscopia óptica e refração não-linear em vidros aluminosilicato de
cálcio com baixa concentração de sílica dopados com Tb^{3+}

Versão Corrigida

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

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

Orientador: Prof. Dr. Luiz Antônio de Oliveira Nunes

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

F237 Fabiana Mariano dos Santos, Jéssica
/ Jéssica Fabiana Mariano dos Santos; orientador
Luis Antônio de Oliveira Nunes. São Carlos, 2014.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação
Interunidades em Ciências e Engenharia de Materiais e
Área de Concentração em Desenvolvimento Caracterização
e Aplicação de Materiais -- Escola de Engenharia de São
Carlos; Instituto de Física de São Carlos; Instituto de
Química de São Carlos, da Universidade de São Paulo,
2014.

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

FOLHA DE JULGAMENTO

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

Título da dissertação: "Espectroscopia óptica e refração não-linear em vidros aluminossilicato de cálcio com baixa concentração de sílica dopados com Tb^{3+} ".

Data da defesa: 15/10/2014

Comissão Julgadora:

Resultado:

Prof. Dr. **Luiz Antonio de Oliveira Nunes (Orientador)**
(Instituto de Física de São Carlos/IFSC)

Aprovado

Prof. Dr. **Luis Humberto da Cunha Andrade**
(Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul/UEMS – Unidade Dourados)

Aprovado

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

Aprovada

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

Prof. Associado **Antonio José Felix de Carvalho**

Presidente da Comissão de Pós-Graduação:

Prof. Associado **Paulo César Lima Segantine**

"Somos assim: sonhamos o voo, mas tememos a altura. Para voar é preciso ter coragem para enfrentar o terror do vazio. Porque é só no vazio que o voo acontece. O vazio é o espaço da liberdade, a ausência de certezas. Mas é isso o que tememos: o não ter certezas. "

Fiódor Dostoiévski, em Os Irmãos Karamazov.

DEDICATÓRIA

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

Agradecimentos

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

Ao Prof. Dr. Tomaz Catunda pela orientação, amizade, confiança e discussões que sempre me nortearam neste trabalho de mestrado; meu eterno agradecimento.

Ao Prof. Dr. Luiz Antônio de Oliveira Nunes pela orientação, pela amizade, pelas discussões frutíferas e pela enorme contribuição em minha formação.

À Dra. Francine B. G. Astrath, e ao professor Mauro Luciano Baesso (UEM) pela confecção das amostras e discussões.

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

Aos secretários do departamento, em especial ao Victor, sempre muito prestativo; às bibliotecárias (excelente atendimento), aos professores e técnicos do grupo de Fotônica pelo empréstimo de equipamentos e aos funcionários das oficinas de óptica e mecânica pelos inúmeros serviços prestados para a concretização deste trabalho.

Aos novos e velhos amigos do grupo: Rui, Priscila, Kesavulu, Yves, Tércio, Renato, Victor e em especial a profa. Dra. Gláucia, por todos os momentos de descontração.

Aos amigos desde os tempos da graduação Andressa, Daniela, Larissa, Aline, Paula, Sílvia, André, Tainá, Juliana...

A todos meus familiares.

Àqueles que não mencionei aqui e que de alguma forma contribuíram para a realização desse trabalho meu sincero agradecimento.

RESUMO

SANTOS, J. F. M. (2014). **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.

Materiais dopados com o íon trivalente Tb apresentam intensa emissão no verde ($^5D_4 \rightarrow ^7F_J$, $j = 3, 4, 5$ e 6) e fraca na região UV-azul ($^5D_3 \rightarrow ^7F_J$, $j = 4, 5$ e 6). A emissão azul pode ocorrer a partir de excitação direta no UV (emissão de Stokes) ou por *upconversion* (emissão anti-Stokes), após a excitação em 488 nm (excitação ressonante com o nível 5D_4 a partir do estado fundamental). Nesta dissertação analisamos as propriedades da luminescência do Tb³⁺ em vidros aluminossilicato de cálcio com baixa concentração de sílica. Para excitação em 325nm, 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 Tb³⁺ de 0,5 para 15,0% (% em peso). No caso da excitação em 488 nm, observou-se uma forte saturação das emissões verdes, para intensidades duas ordens de grandeza menores que o esperado. Por meio de um sistema de equações de taxa, mostramos que esse comportamento pode ser explicado pelo mecanismo de absorção do estado excitado (AEE) e, por uma seção de choque de absorção ($^5D_4 \rightarrow ^5D_3$) aproximadamente duas ordens de magnitude maior do que a do estado fundamental ($^7F_6 \rightarrow ^5D_4$). Nossos resultados sugerem que a relaxação cruzada envolvendo os níveis 5D_4 e 5D_3 não é o único mecanismo responsável pela depopulação do nível 5D , como tipicamente descrito na literatura. Processos de *upconversion* por luminescência cooperativa 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) podem desempenhar um papel significativo neste sistema. Medidas de Z-scan resolvidas no tempo, com excitação em 488 nm. A partir do n_2 , valores de $\Delta\alpha_p$ e $\Delta\sigma$ da ordem de 10^{-25} cm^3 e 10^{-20} cm^2 foram calculados, respectivamente. Este valor de $\Delta\alpha_p$ é o mais alto já reportado em materiais dopados com TR, provavelmente devido à baixa energia dos níveis 4f5d para o íon Tb³⁺.

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

ABSTRACT

SANTOS, J. F. M. (2014). **Optical spectroscopy and nonlinear refractive in Tb³⁺ -doped low silica calcium aluminosilicate glasses.** 113p. Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2014.

Trivalent Tb-doped materials exhibit strong emission in the green ($^5D_4 \rightarrow ^7F_j$, $j = 3, 4, 5$ and 6) and weak in the UV-blue ($^5D_3 \rightarrow ^7F_j$, $j = 4, 5$ and 6). The blue emission can occur from direct UV excitation (Stokes emission) or by upconversion (anti-Stokes emission) through 488 nm excitation (resonant pump of 5D_4 metastable level from the ground state). In this dissertation the luminescence properties of Tb³⁺ doped low silica calcium aluminosilicate glasses are reported and analyzed. The intensity of green luminescence increases proportionally to the concentration while the blue luminescence is strongly reduced with the increase of Tb³⁺ concentration from 0.5 – 15.0 wt%. In the case of 488 nm excitation, a saturation behavior of the green emission is observed at intensities two orders of magnitude smaller than expected for bleaching of the ground state population. Using a rate equation model, we show that this behavior can be explained by an excited state absorption (ESA) from 5D_4 to upper levels, with an absorption cross section two orders of magnitude larger than the ground state absorption. The effect of ESA could also be observed by the shortening of the green emission risetime with the increase of pump intensity. We infer that the CR is not the only loss mechanism responsible for the 5D_3 depopulation. Cooperative upconversion from a pair of excited ions ($^5D_3:^5D_3$ or $^5D_3:^5D_4$) and other mechanisms involving upper lying states (4f5d, charge transfer, host matrix, defects, etc.) may play a significant role. Time-resolved Z-scan measurements were also performed at 488nm high order nonlinearities were observed (n_2 , n_4 , etc.). From n_2 , $\Delta\alpha_p$ and $\Delta\sigma$ of the order of 10^{-25} cm³ and 10^{-20} cm², respectively, were obtained. This $\Delta\alpha_p$ value is the highest ever reported for a RE doped material, it seems to be due to the low energy value of the 4f5d state in Tb³⁺.

Keywords: Spectroscopy. Terbium ions. Energy transfer processes. Z-scan technique. LSCAS glasses.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Função de onda radial dos elétrons nas camadas 4f (contínua), 5s (pontilhado) e 5p (tracejada) [7].	31
Figura 2.2: Representação esquemática do decaimento radiativo em um sistema de dois níveis.	33
Figura 2.3: Taxa de decaimento não radiativo W^{mf} em função do <i>gap</i> de energia para alguns TR em diferentes matrizes vítreas e cristais [7].	35
Figura 2.4: Desenho esquemático do desdobramento do nível $4f^N$ [20]	37
Figura 2.5: Representação esquemática dos processos de transferência de energia entre o doador excitado D para um aceitador A no estado fundamental. Em (a) transferência radiativa ressonante; em (b) a transferência não radiativa ressonante e (c) a transferência não radiativa assistida por fônons.	38
Figura 2.6: Representação esquemática do processo de RC	39
Figura 2.7: Os diferentes processos de transferência de energia por conversão ascendente.	40
Figura 2.8: Diagrama parcial de energia do íon Tb^{3+} com as principais emissões dos níveis 5D_3 e 5D_4 .	41
Figura 2.9: Comparação entre o espectro de emissão do Nd^{3+} em um cristal YAG e em um vidro silicato (ED-2 Silicate) [7].	42
Figura 2.10: 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.	43
Figura 2.11: Medidas da variação da polarizabilidade em diferentes matrizes vítreas e cristais dopados com Nd^{3+} [34].	45
Figura 2.12: Curva típica de <i>Z-scan</i> de fenda fechada ($S=0,3$) obtida para uma amostra de LSCAS dopada com 1,0% de Tb^{3+} . A amostra apresenta $n_2 > 0$	47
Figura 2.13: Curva típica de <i>Z-scan</i> de fenda aberta ($S=1$) obtida para uma amostra de LSCAS dopada com 0,5% de Tb^{3+} . A amostra apresenta um coeficiente de absorção não-linear positivo, $\alpha_2 > 0$.	48
 Figura 3.1: Foto das amostras de LSCAS após corte e polimento com dimensões de aproximadamente 2x5xL mm. A amostra base apresenta concentração de 0,05% de Tb^{3+} .	52
Figura 3.2: Esquema da montagem experimental utilizado nas medidas de luminescência anti-Stokes. Os símbolos L e E representam lentes convergentes e espelhos, respectivamente. As siglas FGB25S e FG515 referem-se aos filtros utilizados (anexo 1). No detalhe apresentamos o valor da intensidade do feixe sobre a amostra, para uma amostra posicionada na cintura do feixe ($w_0 = 1,8 \cdot 10^{-3}$ cm) e excitada por uma potência de 200 mW.	54
Figura 3.3: Esquema da montagem experimental utilizado nas medidas de transiente da luminescência, para excitação do nível 5D_4 com laser de Ar^+ em 488 nm. Os símbolos L, E e F representam lentes convergentes e espelhos e filtro, respectivamente.	55

Figura 3.4: Esquema da montagem experimental utilizado nas medidas de Z-scan com excitação no nível 5D_4 , utilizando um laser de Ar^+ em 488 nm. Os símbolos L, E e SF representam lentes convergentes, espelhos e separador de feixe, respectivamente.56

Figura 4.1: Diagrama de níveis do íon Tb^{3+} , com a representação dos possíveis processos de transferência de energia. As setas sólidas indicam excitação, absorção de estado excitado (AEE). Decaimento multifônon (MF) e a relaxação cruzada (RC) são indicados por linhas tracejadas.58

Figura 4.2: (a) Espectro de absorção do vidro LSCAS dopado com 5,0 % de Tb^{3+} . Em (b) temos o espectro de absorção para a transição $^7F_6 \rightarrow ^5D_4$ em função da concentração de íons Tb^{3+} (0,5; 1,0; 2,0; 3,0 e 5,0% de Tb^{3+}). Nestes espectros subtraímos a absorção da matriz. No detalhe evidenciamos o comportamento linear do coeficiente de absorção com a concentração. Reproduzidos de Terra, [6].....59

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, [3].60

Figura 4.4: Previsão da localização dos níveis 4f5d para os íons lantanídeos no estado livre. Os pontos representados por quadrados referem-se às transições permitidas e os círculos as transições proibidas por spin. Reproduzido de Dorenbos, [40].....61

Figura 4.5: Espectro de excitação da amostra LSCAS para diferentes concentrações de Tb^{3+} (0,5; 1,0; 2,0%), obtido variando a excitação entre 250 e 525 nm e monitorando a emissão em 544 nm ($^5D_4 \rightarrow ^7F_5$). No detalhe observamos a excitação da transição ($^7F_6 \rightarrow ^5D_4$).62

Figura 4.6: Em (a) e (b) são apresentados os espectros de excitação do vidros CAS e LSCA, respectivamente. Os espectros foram obtidos variando-se a concentração de Tb^{3+} entre 0,25 e 40,0 % (% em massa). Reproduzido de Sontakke, [4]. (c) Espectro de excitação do vidro oxinitreto ($Y_{15,2-x}Tb_xSi_{14,7}Al_{8,7}O_{54,1}N_{7,38}$) variando-se a concentração de Tb^{3+} entre 0,025 e 15,2 % (% em massa).Reproduzido de De Graaf, [41].63

Figura 4.7: (a) Espectros de emissão para as 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 325 nm ($^5D_1 \rightarrow ^7F_6$). Reproduzido de Terra, [6]. Em (b) apresentamos a emissão no limite de baixa concentração de Tb^{3+} (0,05%) para a mesma excitação.64

Figura 4.8: (a) Espectro de emissão do vidro oxinitreto ($Y_{15,2-x}Tb_xSi_{14,7}Al_{8,7}O_{54,1}N_{7,38}$) variando-se a concentração de Tb^{3+} entre 0,025 e 15,2 % (% em massa). Reproduzido de De Graaf, [41]. (b) Espectro de emissão do vidro CAS variando-se a concentração de Tb^{3+} entre 0,25 e 40,0 % (% em massa). Reproduzido de Sontakke,[3].65

Figura 4.9: Curvas de decaimento temporal da luminescência das transições: (a) $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ (544 nm) e (b) $^5D_3 \rightarrow ^7F_6$ (381 nm) para diferentes concentrações de Tb^{3+}66

Figura 4.10: Espectro de emissão anti-Stokes da 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. No detalhe tem-se o gráfico $\log x \log$ das emissões em função da potência de bombeio para as amostra dopada com 5,0% de Tb^{3+} . Reproduzido de Terra, [6].....70

Figura 4.11: Supressão da luminescência do íon Tb^{3+} causado por processos de TE. No detalhe tem-se o gráfico $\log x \log$ do mesmo gráfico para as concentrações de Tb^{3+} entre 0,5 e 5,0% demonstrando a dependência aproximadamente quadrática.72

Figura 4.12: Esquema de níveis do íon Tb^{3+} . As setas sólidas indicam a excitação (R_{14}) e as taxas de decaimento radiativo. A taxa de relaxação cruzada (RC) é indicada por linha tracejada..... 73

Figura 4.13: Dependência com a concentração dos parâmetros $\frac{\gamma}{(\gamma-1)}$, pontos pretos, e $\frac{I_A}{I_V}|_{lum}$, pontos vermelhos..... 75

Figura 4.14: Espectro de emissão por AEE para a amostra dopada com 1,0% de Tb^{3+} após excitação em 488 nm. A “descontinuidade” do espectro em 488 nm decorre da exclusão do pico de excitação do laser de Ar^+ 77

Figura 4.15: Área integrada do espectro de conversão ascendente (fluorescência do nível 5D_3) em função da potência de excitação ou, equivalentemente, do parâmetro s , para as amostras de 0,5% em (a), 1,0% em (b) e 2,0% de Tb^{3+} em (c); após excitação em 488 nm..... 79

Figura 4.16: Área integrada do espectro emissão (fluorescência do nível 5D_4) em função da potência de excitação ou, equivalentemente, do parâmetro s , para as amostras de 0,5% em (a), 1,0% em (b) e 2,0% de Tb^{3+} em (c); após excitação em 488 nm. 80

Figura 4.17: Teste de linearidade do fotodetector, realizado nas mesmas condições da Fig. 3.3, para a emissão em 544 nm..... 81

Figura 4.18: Simulação em escala dilogaritmica da saturação das emissões I_V com o aumento do valor da razão σ_{esa}/σ_g . Nesta simulação utilizamos $\gamma_{0,5\%} = 0,89$ como apresentado na Tab. 4.3. 82

Figura 4.19: Razão σ_{esa}/σ_g para as diferentes concentrações de Tb^{3+} (0,2; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0 e 5,0%). 83

Figura 4.20: A razão entre as emissões azuis (I_A) e verdes (I_V) em função da potência de excitação ou, equivalentemente, do parâmetro s , para as amostras de 0,5% em (a), 1,0% em (b) e 2,0% de Tb^{3+} em (c); após excitação em 488 nm. Gráficos construídos a partir dos dados das Figuras. 4.14 e 4.15. 84

Figura 4.21: Transientes da luminescência para a amostra dopada com 0,5% de Tb^{3+} , obtidos para as potências de 60 e 250 mW. Os tempos de descida (τ_-) são aproximadamente constantes (1,9 ms) para ambas as potências de excitação. O tempo de subida (τ_+) diminuiu de 1,9 ms para 1,6 ms com o aumento da potência para 250 mW. 86

Figura 4.22: O inverso dos tempos $(\tau_i)^{-1}$, onde i se refere aos sub índices + e -, em função do parâmetro s ou, equivalentemente, da potência de excitação. 87

Figura 4.23: Simulação das emissões I_A com o aumento do valor do parâmetro β , utilizando $\gamma_{0,5\%} = 0,89$ 89

Figura 5.1: Perfis de Z-scan de fenda fechada ($S = 0,3$) da amostra dopada com 0,5% de Tb^{3+} para três potências distintas. 91

Figura 5.2: (a) Variação da transmitância da fenda fechada ($S = 0,3$) da amostra dopada com 0,5% de Tb^{3+} em função da potência de excitação. Em (b) ΔT_{pv} é apresentado em função do quadrado da potência de excitação. 92

Figura 5.3: De (a) a (e) são apresentadas as curvas da variação da transmitância da fenda fechada ($S = 0,3$) para as amostras dopadas com Tb^{3+} (0,2; 1,0; 2,0, 3,0 e 15,0%, respectivamente) em função da potência de excitação. 93

Figura 5.4: De (a) a (f) são apresentadas as razões $\Delta T_{pv}/I_0$ da fenda fechada ($S = 0,3$) para as amostras dopadas com Tb^{3+} (0,2; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0 e 15,0%, respectivamente) em função de I_0 94

Figura 5.5: (a) Variação da transmitância da fenda aberta ($S = 1,0$) da amostra dopada com 0,5% de Tb^{3+} em função da potência de excitação. Em (b) ΔT é analisado em função do quadrado da potência de excitação. 96

Figura 5.6: De (a) a (d) são apresentadas as razões $\Delta T/I_0$ da fenda aberta ($S = 1,0$) para as amostras dopadas com Tb^{3+} (0,5; 1,0; 3,0 e 15,0%, respectivamente) em função de I_0 97

Figura 5.7: (a) Área integrada das transições $^7F_6 \rightarrow 4f5d$ (centradas em ~ 270 nm) do espectro de excitação (vide Fig. 4.4) em função da concentração de Tb^{3+} ; (b) idem para a transição $^7F_6 \rightarrow ^5D_4$ ($\lambda = 544$ nm). 99

Figura 5.8: Comportamento similar observado entre a $\Delta\alpha_p$ e a área normalizada das transições $4f5d$ (obtidas através do espectro de excitação) em função da concentração de Tb^{3+} 99

Figura 5.9: Espectro de excitação para amostra LSCAS dopada com 15,0% de Tb^{3+} , obtido variando-se a excitação entre 250 e 525 nm e monitorando-se a emissão em 544 nm 100

Figura 6.1: Espectro de transmissão na região do UV-vis (a) e na região do infravermelho para matrizes LSCAS e CAS, [53]. A concentração de sílica nas amostras CAS1, CAS2, CAS3, CAS4, CAS5 E LSCAS são respectivamente 25,7; 30; 30; 34; 39 e 7%. 105

Figura 6.2: (a) Espectro de excitação da amostra CAS dopada com 0,5% de Tb^{3+} , obtido variando-se a excitação entre 250 e 500 nm e monitorando a emissão em 544 nm ($^5D_4 \rightarrow ^7F_5$). No detalhe observamos a banda atribuída a da transição ($^7F_6 \rightarrow 4f5d$) em ~ 280 nm. (b) Idem a (a) com a escala ampliada para o destaque de algumas transições, entre 280 e 500 nm, a partir do estado fundamental 7F_6 106

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Configuração eletrônica, raios atômicos e iônicos (3+) da série dos lantanídeos [17,19].	30
Tabela 2.2: Íons TR trivalentes comumente utilizados como meio de ganho em lasers, matrizes hospedeiras típicas e os respectivos comprimentos de onda de emissão [7, 16, 20].	32
Tabela 3.1: Densidade de íons dopantes das amostras de LSCAS em unidades de íons/cm ³ e a espessura (L) das amostras.	52
Tabela 4.1: Comparação da seção de choque de absorção entre os TR, em diferentes matrizes.	59
Tabela 4.2: Tempos de vida no nível ⁵ D ₃ (τ ₄), calculado pela Eq. 4.3 e 1/e, respectivamente. O sub índice 4 refere ao nível ⁵ D ₃ conforme a convenção adotada na Fig. 4.1. A primeira linha (0 [*]) contém os valores extrapolados no limite de concentração zero (C → 0).	67
Tabela 4.3: Valores da eficiência quântica para as diferentes concentrações de Tb ³⁺ , para τ _{4rad} = 0,66 ms.	69
Tabela 4.4: Tempos de decaimento dos níveis ⁵ D ₃ e ⁵ D ₃ em diferentes matrizes vítreas dopadas com Tb ³⁺	69
Tabela 4.5: Supressão da luminescência da concentração para os íons Nd ³⁺ e Tb ³⁺ em diferentes matrizes.	72
Tabela 4.6: Valores de I _A /I _V para as diferentes concentrações de Tb ³⁺ após a excitação em 325 nm.	73
Tabela 4.7: Valores de σ _{esa} /σ _g para as amostras dopadas com diferentes concentrações de Tb ³⁺ . Os desvios associados σ _{esa} /σ _g foram obtidos do programa gráfico empregado.	82
Tabela 4.8: Valores experimentais da razão entre as emissões azuis e verdes $\left(\frac{I_A}{I_V}\right)_{up}$ em função do parâmetro <i>s</i> , para as amostras dopadas com 0,5; 1,0 e 2,0 de Tb ³⁺ . Valores calculados a partir da Fig. 4.19.	85
Tabela 4.9: Valores da razão entre as emissões azuis e verdes $\left(\frac{I_A}{I_V}\right)_{up*}$ em função do parâmetro <i>s</i> , para as amostras dopadas com 0,5; 1,0 e 2,0 de Tb ³⁺ . Valores calculados a partir da Eq. 4.18.	85
Tabela 5.1: Valores da parte real do índice de refração de segunda ordem (n' ₂), da parte real do índice de refração de quarta ordem (n' ₄) e da variação da polarizabilidade (Δα _p), para amostras dopadas com diferentes concentrações de Tb ³⁺	95

Tabela 5.2: Valores da parte imaginária do índice de refração de segunda ordem (n_2''), de quarta ordem (n_4'') e da variação da seção de choque ($\Delta\sigma$), para amostras dopadas com diferentes concentrações de Tb^{3+}	97
Tabela 5.3: Valores típicos de $\Delta\alpha_p$ para os íons TR Nd^{3+} e Yb^{3+} [16, 43-45].....	98
Tabela 5.4: Área integrada dos picos atribuídos às transições ${}^7F_6 \rightarrow 4f5d$, ${}^7F_6 \rightarrow {}^5D_4$ e a razão entre estas áreas, para as diferentes concentrações de Tb^{3+}	100

LISTA DE APÊNDICES

Apêndice A: Curvas de transmitância dos filtros FGB25S (preto) e FG515 (vermelho)..... 111

Apêndice B: Trabalhos apresentados em Congressos e Artigos submetidos para publicação
.....112

SUMÁRIO

Capítulo 1 – Introdução	25
1.1 Motivação	25
1.2 Objetivos	26
1.3 Organização do Trabalho	27
Capítulo 2- Considerações gerais	29
2.1 Íons terras raras	29
2.2 Processos de decaimento	32
2.2.1 Processos radiativos	32
2.2.2 Processo não radiativo por multifônons	34
2.3 Transições eletrônicas nos íons TR^{3+}	35
2.4 Processos de transferência de energia	37
2.4.1 Transferência de energia direta	38
2.4.2 Relaxação cruzada (RC)	38
2.4.3 Conversão ascendente de energia (upconversion)	39
2.6 O íon Tb^{3+}	41
2.7 Características da matriz LSCAS	42
2.8 Efeitos de lente de população	43
2.9 A técnica de varredura-Z	46
Capítulo 3- Materiais e métodos	51
3.1 Preparação das amostras	51
3.2 Medidas espectroscópicas	52
3.2.1 Absorção óptica	53
3.2.2 Excitação	53
3.2.3 Luminescência Stokes	53
3.2.4 Luminescência anti-Stokes	53
3.2.5 Tempos de decaimento de fluorescência	54
3.3 Experimental da técnica Z-scan	55
Capítulo 4 - Resultados de luminescência	57
4.1 Análises espectroscópicas	57
4.1.1 Espectros de absorção	58
4.1.2 Espectros de Excitação	61
4.1.3 Luminescência	63
4.1.4 Tempos de decaimento dos níveis $^5\text{D}_3$ e $^5\text{D}_4$	66
4.1.5 Conversão ascendente de energia (upconversion)	69
4.2 Análise quantitativa dos processos de luminescência	70
4.2.1 Tempos de decaimento do nível $^5\text{D}_3$	71
4.2.2 A razão entre as emissões dos níveis $^5\text{D}_3$ e $^5\text{D}_4$ para a luminescência Stokes	73
4.2.3 Conversão ascendente de energia e a saturação das emissões do nível $^5\text{D}_4$	75

4.2.4 A razão entre as emissões dos níveis 5D_3 e 5D_4 por upconversion	83
4.2.5 Comportamento transiente da luminescência verde	86
4.3 Conclusão do capítulo	88
Capítulo 5: Resultados de Z-scan	91
5.1 Medidas de refração não-linear	91
5.2 Absorção não-linear	95
5.3 Conclusões do capítulo	97
Capítulo 6: Conclusões e Perspectivas	103
Referências	107
Apêndice A: Curvas de transmitância dos filtros FGB25S (preto) e FG515 (vermelho).	111
Apêndice B:	112
• Trabalhos apresentados em Congressos.	112
• Artigos submetidos para publicação	113

1.1 Motivação

As propriedades espectroscópicas do íon térbio trivalente (Tb^{3+}) têm sido estudadas em diversos sistemas amorfos e cristalinos [1-10]. Para esse íon verificam-se emissões, que vão do ultravioleta ao infravermelho, a partir dos níveis metaestáveis $^5\text{D}_3$, $^5\text{D}_4$ e $^7\text{F}_{J=0-6}$. Particularmente, a intensa emissão verde, observada para a transição $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$, desperta grande interesse por suas potenciais aplicações em cintiladores, lasers, guias de onda, entre outras [5-7].

A luminescência do Tb^{3+} e dos outros terras-raras trivalentes (TR^{3+}) em geral, é tipicamente constituída de linhas finas de emissão, características de transições intraconfiguracionais $4f-4f$. A intensidade destas emissões depende intrinsecamente de fatores como a seção de choque de absorção, taxas de transferência de energia íon $\leftrightarrow$ matriz (níveis defeitos), taxas de emissão radiativa e decaimentos não radiativos. Muitas vezes, as altas intensidades de emissões no visível é uma consequência da forte absorção na região do ultravioleta (transições $4f^N \rightarrow 4f^{N-1}5d$) seguida da transferência de energia (TE), de forma não radiativa, para um nível emissor na região do visível. No caso do íon Tb^{3+} , por exemplo, é bem conhecido que a intensidade das emissões a partir do nível $^5\text{D}_3$ é influenciada pela relaxação cruzada (RC) [3-4,8]. Este processo promove o decaimento de maneira não radiativa de parte da população do nível $^5\text{D}_3$ para o $^5\text{D}_4$, diminuindo drasticamente as emissões UV-azul e o tempo de decaimento do nível $^5\text{D}_3$ com o aumento da concentração de Tb^{3+} [3,4]. Outro processo observado em materiais dopados com Tb^{3+} é a saturação da emissão verde [1] e [5]. Raue *et al.* [5], por exemplo, verificaram uma forte limitação das emissões com origem no nível $^5\text{D}_4$ em cristais de fósforo dopados com Tb^{3+} , justificando este comportamento pela TE por conversão ascendente entre dois íons excitados. Similarmente, Mhulheim *et al.* [10] observaram uma forte saturação da fluorescência verde em fibras de sílica dopadas com

Tb^{3+} após excitação do nível $^5\text{D}_4$ atribuindo este efeito a depopulação deste nível pelo processo de absorção de estado excitado (**AEE**).

Todos estes processos de TE apresentam influência direta na eficiência de dispositivos ópticos, optoeletrônicos e fotônicos que utilizem o Tb^{3+} como dopante. Recentemente, por exemplo, Yamashita e Ohishi [1], relataram a ação laser em fibras de fluoreto dopadas com Tb^{3+} ($^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$). No entanto, após a excitação do nível $^5\text{D}_4$ o processo de AEE ocasionou uma rápida saturação no ganho laser.

O grupo de Espectroscopia de Sólidos IFSC/USP tem realizado vários trabalhos com vidros aluminato de cálcio durante as duas últimas décadas, especialmente com o vidro aluminato de cálcio com baixa concentração de sílica- **LSCAS** (*low-silica calcium aluminosilicate*). Esta matriz possui um conjunto de propriedades bastante atrativas. Apresenta alta transmissão do UV ao infravermelho (até 5,5 μm), boa qualidade óptica, baixa energia de fônon ($\sim 800 \text{ cm}^{-1}$), condutividade térmica da ordem de 15 mW/cm.K, difusividade térmica da ordem de $5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ e boa estabilidade química [11,12]. Todas estas propriedades indicam que este vidro pode ser usado como matriz para o desenvolvimento de lasers, com ganho laser já demonstrado para emissões em 1077 [13], 1037 [14] e 1540 nm [15] em amostras de LSCAS dopadas com Nd^{3+} , Yb^{3+} e Er^{3+} , respectivamente. Deste modo, acreditamos que a melhor compreensão dos mecanismos de TE na matriz LSCAS dopada com Tb^{3+} tem grande relevância para o desenvolvimento da área.

1.2 Objetivos

Este trabalho tem por objetivo o estudo das propriedades espectroscópicas dos íons Tb^{3+} no vidro aluminosilicato de cálcio com baixa concentração de sílica (7%) (LSCAS). Busca-se analisar de modo qualitativo e quantitativo os processos de transferência de energia presentes em nosso sistema por meio de equações de taxa para as luminescências Stokes ($\lambda_{\text{exc}} = 325 \text{ nm}$) e anti-Stokes ($\lambda_{\text{exc}} = 488 \text{ nm}$). Para excitação em 488 nm, apresentamos também um novo método para o cálculo da seção de choque de absorção do estado excitado ($^5\text{D}_4 \rightarrow ^5\text{D}_3$) a partir dos transientes da luminescência.

Adicionalmente utiliza-se a técnica de Z-scan resolvida no tempo para investigar a presença de não-linearidades de altas ordens, além de determinarmos os 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 excitado e fundamental do sistema.

1.3 Organização do Trabalho

O presente trabalho investiga mecanismos de transferência de energia do íon Tb^{3+} na matriz LSCAS e está dividido em seis capítulos, descritos a seguir:

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

O Capítulo 2 resume as propriedades gerais dos íons terras raras e dos processos de transferência de energia.

O Capítulo 3 descreve a técnica de preparação das amostras, os procedimentos e configurações experimentais utilizados nas medidas de absorção, luminescência Stokes ($\lambda_{exc} = 325$ nm) e anti-Stokes ($\lambda_{exc} = 488$ nm), evolução temporal da luminescência e Z-scan.

O Capítulo 4 encontra-se dividido em duas seções principais. Inicialmente discutimos os resultados das medidas espectroscópicas de absorção, luminescência Stokes ($\lambda_{exc} = 325$ nm) e anti-Stokes ($\lambda_{exc} = 488$ nm) e evolução temporal da luminescência. Posteriormente realizamos um estudo quantitativo da influência dos processos de TE nas medidas do tempo de decaimento e na razão entre as emissões dos níveis 5D_3 e 5D_4 para a excitação em 325 nm e em 488 nm.

O Capítulo 5 apresenta resultados da técnica de Z-scan resolvida no tempo sobre não-linearidades de altas ordens, cálculos 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 excitado e fundamental do sistema.

O Capítulo 6 contém conclusões e considerações acerca dos resultados apresentados neste trabalho.

Capítulo 2- Considerações gerais

2.1 Íons terras raras

Terras-Raras (TR) é a denominação atribuída ao grupo formado pelos elementos químicos Escândio, Ítrio e pelos 15 elementos da série dos lantanídeos (TR = Sc, Y, La-Lu). Este grupo apresenta um longo histórico de aplicações ópticas e magnéticas [7,16,17]. Propriedades, como a estreita largura de linha dos espectros destes elementos, são analisadas a mais de um século, como se observa nos trabalhos pioneiros de Bethe, Kramers e Bequerel [18] que datam o início de 1900.

Os elementos químicos neutros da série dos lantanídeos possuem 54 dos seus elétrons distribuídos em suas camadas eletrônicas de maneira análoga a distribuição do átomo de Xe. Os demais elétrons ocupam os orbitais 4f, 6s e/ou 5d. Na Tabela 2.1 se observa que o orbital $4f^N$ ($1 \leq N \leq 14$) fica incompleto, pois 2 ou 3 elétrons preenchem as camadas mais externas 6s e/ou 5d.

Os TR formam cátions bivalentes, trivalentes ou tetravalentes, sendo os TR^{3+} os que possuem configuração mais estável. Na Tabela 2.1, apresentamos a configuração eletrônica para os TR neutros e trivalentes. Para os átomos no estado trivalente, observa-se que três TR são especialmente estáveis, são eles: o La^{3+} de mesma configuração que o Xe, o Gd^{3+} que tem o orbital semipreenchido $4f^7$ e o Lu^{3+} com o orbital 4f completamente preenchido (ver Tabela 2.1). Nota-se também, que do Ce^{3+} ($N=1$) até o Yb^{3+} ($N=13$), os TR^{3+} tem em comum a camada $4f^N$ semipreenchida. Os elétrons desta camada (4f) pertencem a uma camada mais interna sendo protegidos da interação dos ligantes pelas camadas externas (fechadas) $5s^2 5p^6$. Deste modo, interagem fracamente com os elétrons dos átomos vizinhos e suas propriedades eletrônicas são pouco afetadas pela matriz. Este fenômeno conhecido como blindagem (ou contração lantanídica) provoca uma redução no raio atômico em torno de 20% nos elementos de

La a Lu (contração lantanídica). Na Figura 2.1 apresentamos a função de onda radial dos elétrons nas camadas 4f, 5s e 5p.

Tabela 2.1: Configuração eletrônica, raios atômicos e iônicos (3+) da série dos lantanídeos [17,19].

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	Símbolo químico	Configuração eletrônica
54	Xe	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁶ 4d ¹⁰ <u>5s²5p⁶</u>
camada fechada		

Quanto aos íons bivalentes e tetravalentes temos que a maior estabilidade é atribuída aos elementos que apresentam o orbital 4f nas configurações f⁰, f⁷ e f¹⁴, caso do Ce⁴⁺ cuja configuração é f⁰ e do Tb⁴⁺ de configuração f⁷ [19,20]. Já para os íons bivalentes, as configurações f⁷ e f¹⁴ são observadas nos íons Eu²⁺ e Yb²⁺, respectivamente.

Figura 2. 1: Função de onda radial dos elétrons nas camadas 4f (contínua), 5s (pontilhado) e 5p (tracejada) [7].

Os TR^{3+} são particularmente atrativos para a construção de dispositivos optoeletrônicos e fotônicos tais como sensores, amplificadores e lasers de estado sólidos [1, 5, 11, 12]. De maneira geral, entre suas propriedades espectroscópicas destacamos [7,16]:

- (i) Comprimento de onda de emissão relativamente insensível as matrizes hospedeiras;
- (ii) Linhas de emissões estreitas (entre 10 e 100 cm^{-1});
- (iii) Longo tempo de vida dos estados metaestáveis (μs e ms) e
- (iv) Eficiência quântica tipicamente elevada.

Estas atrativas propriedades transformaram cristais e vidros dopados com TR nos materiais mais usados como meios ativos em lasers de estado sólido. Na literatura, a ação laser já foi reportada em mais de 300 combinações [16, 19, 20]. Alguns destes lasers e os respectivos comprimentos de onda de emissão são listados na Tabela 2.2. Observa-se que as emissões se estendem do infravermelho ao ultravioleta, possibilitando inúmeras aplicações em espectroscopia óptica, óptica não-linear, na área das comunicações (óptica integrada, transmissão de dados em altas taxas, sistemas de comunicações por satélites, etc), em diversas aplicações médicas (diagnósticos, cirurgias, etc.) e em aplicações militares (mira, telemetria, etc.) [16-21].

Tabela 2.2: Íons TR trivalentes comumente utilizados como meio de ganho em lasers, matrizes hospedeiras típicas e os respectivos comprimentos de onda de emissão [7, 16, 20].

Íon	Matrizes	Importantes comprimentos de
		onda de emissão (μm)
Neodímio (Nd ³⁺)	YAG, YVO ₄ , YLF e sílica	1,03-1,1; 0,9-0,95; 1,32-1,35
Ytérbio (Yb ³⁺)	YAG, tungstates e sílica	1,0-1,1
Érbio (Er ³⁺)	YAG, vidros silicatos, calcogenatos e teluretos	1,5-1,6; 2,7; 0,55
Hólmio (Ho ³⁺)	YAG, YLF, sílica	2,1; 2,8-2,9
Túlio (Tm ³⁺)	YAG, vidros silicato e fluoretos	1,7-2,1; 1,45-1,53; 0,48; 0,8
Praseodímio (Pr ³⁺)	Vidros Silicato e Fluoretos	1,3; 0,635; 0,6; 0,52; 0,49

Para melhor compreensão das propriedades espectroscópicas dos íons TR³⁺ apresentamos a seguir uma breve discussão a respeito dos processos de decaimentos radiativos e não radiativos.

2.2 Processos de decaimento

2.2.1 Processos radiativos

Considerando a diagrama de dois níveis da Figura 2.2, a probabilidade de emissão espontânea (W^{rad}) obtida por Einstein para uma transição radiativa entre os estados inicial (a) e final (b), para uma interação de dipolo elétrico, é descrito por:

$$W^{rad}(v) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{8\pi^2 e^2 v^2}{mc^3} \left[\left(\frac{n^2+2}{3} \right)^2 n(v) \right] f(ab) \quad (2.1)$$

na qual $n(v)$ é o índice de refração, m é a massa do elétron, e a carga do elétron, v é a frequência da transição, c a velocidade da luz e $f(ab)$ é a força do oscilador dada por:

$$f(ab) = \frac{1}{g_a} \sum_{a,b} \frac{8\pi^2 m v}{3 h e^2} |\langle b | D | a \rangle|^2 \quad (2.2)$$

onde g_a é a degenerescência do estado inicial, h é a constante de Planck e D é o operador de dipolo elétrico.

Figura 2.2: Representação esquemática do decaimento radiativo em um sistema de dois níveis.

A probabilidade W^{rad} também pode ser relacionada com o tempo de vida radiativo do estado excitado (τ_{rad}) como apresentado a seguir.

$$W^{rad} = \frac{1}{\tau_{rad}} = \sum_{ab} A_{ab} \quad (2.3)$$

em que A_{ab} é dado por:

$$A_{ab} = \frac{8\pi cn^2}{\lambda_{ij}^4 N} \frac{g_b}{g_a} \int \alpha(\lambda) d\lambda = \frac{8\pi cn^2 \sigma_{em}(\lambda)}{\lambda_{ab}^4 P(\lambda)} \quad (2.4)$$

onde g_b e g_a são as degenerescências dos níveis superior e inferior, respectivamente; $\alpha(\lambda)$ é o coeficiente de absorção, N é o número de íons do dopante (em cm^{-3}), λ_{ab} é o comprimento de onda correspondente ao máximo de absorção para a transição entre os estados a e b , $\sigma_{em}(\lambda)$ é a seção de choque de emissão do máximo da banda e $P(\lambda)$ é a função do perfil de linha normalizada da fluorescência.

Vale ressaltar que os valores de τ_{rad} para transições permitidas, são tipicamente da ordem de nanossegundos. Por exemplo, a transição $3P_{3/2} \rightarrow 3S_{1/2}$ ($\lambda = 589,1 \text{ nm}$) do sódio possui $\tau_{rad} = 16 \text{ ns}$. Por outro lado, transições proibidas possuem tempos de vida longos, como pode ser observado na transição $2S \rightarrow 1S$ do átomo de hidrogênio que possui $\tau_{rad} = 1 \text{ s}$ (emissão permitida por dois fótons) [17]. No caso dos TR, em geral, as transições são proibidas. Entretanto, segundo a teoria de Judd-Ofelt [25,26], a ação do campo cristalino promove uma mistura de paridade tornando-as permitidas por mecanismos de dipolo elétrico forçado, de maneira que os tempos de vida destas transições são da ordem de milissegundos.

2.2.2 Processo não radiativo por multifônons

A transição eletrônica por multifônons ocorre com a assistência de fônons locais, de modo que, o sistema pode gerar fônons se há a necessidade de dissipar uma determinada quantidade de energia em excesso, ou caso contrário, absorver fônons da rede a fim de compensar a falta de energia para que uma determinada transição ocorra [7,16].

A probabilidade de transição não radiativa por multifônons (W^{mf}) apresenta uma dependência exponencial com relação à diferença de energia (ΔE) entre dois níveis eletrônicos (Lei do *gap*):

$$W^{mf} = C[n(T) + 1]^p e^{-\alpha \Delta E} \quad (2.5)$$

onde C e α são parâmetros dependentes somente da natureza da matriz hospedeira, p é o número de fônons necessários para a transição, ΔE é a energia de um único fônion e $n(T)$ é a função ocupação de Bose-Einstein, que pode ser obtida por:

$$n(T) = \frac{1}{\exp(\hbar\omega/kT) - 1} \quad (2.6)$$

onde ω é a frequência angular do fônion, $\hbar$ é a constante de Planck dividida por 2π , k é a constante de Boltzmann e T é a temperatura.

Na Figura 2.3, obtida por Miniscalco [7], é possível observar que a W^{mf} apresenta grande variação de acordo com o íon dopante e a matriz empregada. Analisando, por exemplo, o caso do Pr^{3+} ($^1\text{G}_4$), verifica-se que W^{mf} varia de 10^2 s^{-1} no cristal LaF_3 para cerca de 10^8 s^{-1} em vidros borato.

Uma regra simples e eficiente para revelar a facilidade com que a matriz realiza o decaimento via multifônons, é avaliar o número de fônons (p) necessários para fazer a ponte entre o nível um dado nível de energia e o nível inferior mais próximo. Este valor pode ser calculado pela relação $p = \Delta E/h\nu$, onde h é a constante de Planck e ν é a frequência. Quanto maior a energia de fônion, maior deve ser a contribuição da relaxação multifônons, já que o valor de p será baixo [7].

Figura 2.3: Taxa de decaimento não radiativo W^{mf} em função do *gap* de energia para alguns TR em diferentes matrizes vítreas e cristais [7].

2.3 Transições eletrônicas nos íons TR^{3+}

Nos TR^{3+} , observa-se a presença de transições $4f^N \rightarrow 4f^N$, $4f^N \rightarrow 4f^{N-1}5d$ e de transferência de carga (TC). Van Vleck, em 1937 [21,22], realizou um estudo sobre as linhas de emissão dos íons TR^{3+} , considerando tanto das transições $4f^N \rightarrow 4f^N$ quanto as transições $4f^N \rightarrow 4f^{N-1}5d$. Utilizando regras de seleção de paridade da mecânica quântica ($\Delta l = \pm 1$) [16-18], as transições entre a configuração $4f^n$ e a configuração $4f^{N-1}5d$ foram atribuídas a processos permitidos por dipolo elétrico, enquanto que, as transições dentro da configuração $4f^n$ seriam originadas apenas de mecanismos de dipolo elétrico forçado, dipolo magnético ou quadrupolo elétrico. Entretanto, Van Vleck verificou que a intensidade das transições prevista por mecanismo de dipolo elétrico era muito maior do que aquelas observadas experimentalmente.

Posteriormente, estudos independentes, culminaram no desenvolvimento da teoria de Judd-Ofelt [23,24]. Segundo estes os autores, as transições $4f^N$ dos íons TR^{3+} não seriam puras, mas sim, uma mistura de suas funções de onda com aquelas da configuração $4f^{N-1}5d$, e assim, a paridade dos estados desta mistura deixariam de ser bem definidas, ao contrário das paridades para seus estados puros. Deste modo, as transições ($4f^N \rightarrow 4f^N$) poderiam ser atribuídas a um mecanismo de dipolo elétrico

forçado, o que justifica a baixa intensidade tipicamente observada para estas transições nos TR^{3+} .

As transições $4f^N \rightarrow 4f^{N-1}5d$ são observadas em baixas energias para os íons com baixa afinidade eletrônica, como os lantanídeos bivalentes Sm^{2+} , Eu^{2+} e Yb^{2+} e os tetravalentes Ce^{4+} e Tb^{4+} . Enquanto que para os demais lantanídeos estas transições localizam-se principalmente na região do ultravioleta do vácuo (VUV) [20,25]. Uma vez que os orbitais 5d são mais estendidos que os orbitais 4f, sofrem grande influencia da vizinhança (desdobramento do campo cristalino). Já as bandas de transferência de carga, normalmente possuem altas energias, localizando-se no ultravioleta no vácuo (VUV). As exceções ocorrem para os íons com afinidade eletrônica elevada, como os íons Eu^{3+} , Yb^{3+} , Ce^{4+} e Tb^{4+} nos quais as transições ocorrem em energias relativamente baixas [20].

A estrutura dos níveis de energia dos íons TR^{3+} de configuração $4f^N$ é influenciada pelas diferentes interações (íon livre e campo cristalino) geralmente divididas em duas componentes. Uma devido ao efeito intrainiônico (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 das interações do íon livre, que deve ser levada em conta em estudos no estado sólido, pois decorrem de efeitos externos das cargas circunvizinhas (campo cristalino) sobre os elétrons 4f.

Devido à blindagem eletrônica, o Hamiltoniano dos TR em uma matriz deve ser resolvido levando-se em conta a aproximação de campo fraco. Este Hamiltoniano é descrito por [7]:

$$H_{TOTAL} = H_{IL} + V_{I-E} + V_{I-D} + V_{EM} + V_{I-I} \quad (2.7)$$

na qual H_{IL} representa o Hamiltoniano do íon livre, V_{I-E} e V_{I-D} contém os termos de interação estática e dinâmica do íon com a matriz, V_{EM} refere-se a interação entre o íon e o campo eletromagnético externo e V_{I-I} descreve a interação entre os íons TR.

Figura 2.4: Desenho esquemático do desdobramento do nível $4f^N$ [20]

Resumidamente, temos que a estrutura dos níveis de energia desses íons é determinada por efeitos de desdobramento do nível $4f^N$. Após a interação coulombiana originar os $2S+1L$ termos, cada um dos níveis se desdobra em $2S+1$ novos termos, ocasionados pelas possíveis orientações do spin total S . Sob a ação de um campo cristalino (efeito Stark) os níveis podem se desdobrar em, no máximo, $2J + 1$ subníveis dependendo da simetria local e do número de elétrons. Na Figura 2.4 temos um desenho esquemático do desdobramento do nível $4f^N$. Devido à blindagem eletrônica dos níveis $5s^2 5p^6$ sobre os estados $4f^N$, o desdobramento dos níveis no íon livre com relação ao efeito Stark é pequena ($\cong 10^2 \text{ cm}^{-1}$) [7,18].

2.4 Processos de transferência de energia

Os processos de transferência de energia (TE) têm sido objeto de intensas investigações, possibilitando o aumento da sensibilidade de detectores de infravermelho [26, 27], o desenvolvimento de materiais mais eficientes para laser [28], etc. Os processos de TE podem ser classificados em: transferência direta de energia, relaxação cruzada e conversão ascendente.

2.4.1 Transferência de energia direta

Figura 2.5: Representação esquemática dos processos de transferência de energia entre o doador excitado **D** para um aceitador **A** no estado fundamental. Em (a) transferência radiativa ressonante; em (b) a transferência não radiativa ressonante e (c) a transferência não radiativa assistida por fônons.

A TE direta se refere às transferências de energia de um íon doador (**D**) para um íon aceitador (**A**). Tais processos podem ocorrer de três formas distintas (transferência de energia radiativa ressonante; não radiativa ressonante e não radiativa assistida por fônons), conforme ilustrado a seguir na Figura 2.5. Observa-se que na TE radiativa um íon emite um fóton e esta radiação é reabsorvida por outro íon vizinho. A transferência não radiativa ressonante é resultado da interação eletromagnética multipolar entre os níveis dos íons doador e aceitador, não ocorrendo emissão de fótons. Já na TE não radiativa assistida por fônons, que também ocorre por meio de interação eletromagnética, há assistência de fônons da rede para absorver o excesso (ou fornecer a falta) da energia transferida do doador para o aceitador.

2.4.2 Relaxação cruzada (RC)

A RC 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. Observa-se que um íon excitado decai para um nível de menor energia transferindo a excitação para um íon vizinho, que é então promovido para um estado de maior energia [1-4], como mostrado na Figura 2.6.

Figura 2.6: Representação esquemática do processo de RC .

2.4.3 Conversão ascendente de energia (*upconversion*)

Auzel [29] e Ovsyakin & Feofilov [30] observaram em 1966 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 populações em estados excitados com energias maiores que a energia do fóton de bombeio. Consequentemente, tem-se emissões com comprimentos de onda menores (emissões anti-Stokes).

Para que ocorra a conversão ascendente é necessária à absorção de dois ou mais fótons, que podem ser absorvidos simultaneamente pelo mesmo íon, ou envolver a participação de dois ou até mesmo vários íons. Deste modo, de acordo com os diferentes mecanismos de TE e do número de íons envolvidos, a conversão ascendente é classificada em [6-7, 19]:

(a) Conversão ascendente de energia por transferência de energia *upconversion* - **CAE** ou **ETU** (*energy transfer by upconversion*): este mecanismo representado na Figura 2.7 (a) ocorre pela transferência de energia de dois ou mais íons doadores que se encontram no estado excitado E_1 . Um dos íons (D) transfere sua energia ao outro (A) que é excitado para o estado E_2 .

(b) Absorção do estado excitado –**AEE** ou **ESA** (*excited state absorption*): ocorre pela absorção sequencial de dois fótons por um único íon (Figura 2.7(b)), ou seja, o íon no estado fundamental E_0 é promovido para um estado excitado E_1 . A partir deste, outro

fóton é absorvido, levando-o para um estado de maior energia (nível E_2). Este mecanismo ocorre, por exemplo, em sistemas dopados com Tb^{3+} [1,5] e Er^{3+} [7].

(c) Sensibilização cooperativa: mostrada na Figura 2.7(c) está deve-se a transferência de energia simultânea de dois íons (D) no estado excitado E_1 , para um terceiro íon, promovendo-o para um estado excitado E_2 . A conversão ascendente por sensibilização cooperativa é observada, por exemplo, em fluoreto de cálcio co-dopado com Tb^{3+} e Yb^{3+} [6, 16].

(d) Luminescência cooperativa: origina-se quando dois íons no estado excitado E_1 decaem simultaneamente para o estado fundamental E_0 , gerando um fóton com aproximadamente o dobro da energia da transição (Figura 2.7(d)). Um exemplo desta emissão ocorre em fosfato dopado com Yb^{3+} [7]

(e) Absorção de dois fótons: no regime de altas intensidades de excitação pode ocorrer a absorção sequencial de dois fótons. Na Figura 2.7 (e) o íon inicialmente no estado fundamental E_0 , absorve simultaneamente dois fótons até atingir o nível E_2 . É interessante ressaltar que após absorver o primeiro fóton íon atinge um nível virtual, diferentemente da AEE.

Na Figura 2.7(a)-(e) temos a representação esquemática dos processos de conversão ascendente de energia, descritos anteriormente.

Figura 2.7: Os diferentes processos de transferência de energia por conversão ascendente.

2.6 O íon Tb^{3+} .

No presente trabalho utilizamos o íon Tértbio. Este elemento químico é representado na tabela periódica pelo símbolo Tb com número atômico é 65. Apresenta a seguinte configuração eletrônica: $[Xe] 4f^9 6s^2$ podendo apresentar estados de oxidação 3+ ou 4+, sendo mais estável na sua forma trivalente (Tb^{3+}), com a configuração eletrônica $[Xe] 4f^8$.

Figura 2.8: Diagrama parcial de energia do íon Tb^{3+} com as principais emissões dos níveis 5D_3 e 5D_4 .

O íon apresenta emissões que vão do ultravioleta ao infravermelho, a partir dos níveis metaestáveis 5D_3 , 5D_4 e $^7F_{J=0-6}$, como apresentado na Fig.2.8. O destaque ocorre para emissão verde (544nm), particularmente intensa e com inúmeras aplicações no campo da óptica [1-7]. Esta emissão pode ocorrer pela excitação direta no nível 5D_4 ($\lambda_{exc} \sim 488nm$) ou pela excitação de níveis superiores, por exemplo, o nível 5D_3 . Neste caso, o decaimento $^5D_3 \rightarrow ^5D_4$ ocorre preferencialmente pelo processo de RC, representado na Fig.2.6 [3-4,8]. Este processo diminui fortemente as emissões UV-azul e o tempo de decaimento do nível 5D_3 com o aumento da concentração de Tb^{3+} . Além do processo de RC mencionado acima, tem sido reportado [1,5,10] o efeito de saturação na emissão verde, com origem no nível 5D_4 . Raue *et al.* [5] atribuiu este feito a TE por CAE entre dois íons excitados. Já Mhulheim *et al.* [10] ao estudar a forte saturação da fluorescência verde em fibras de sílica dopadas com Tb^{3+} ($\lambda_{exc} = 488 nm$) justificou a depopulação deste nível pelo processo de AEE. Similarmente, Yamashita [1] atribuiu saturação do ganho de emissão estimulada em fibras fluoreto dopadas com Tb^{3+} ao mesmo processo.

2.7 Características da matriz LSCAS

As matrizes hospedeiras de íons TR são tipicamente cristais ou vidros. Estes materiais despertam grande interesse por aplicações em diversos dispositivos optoeletrônicos, com destaque para os lasers. Para esta finalidade, por exemplo, as matrizes devem possuir boas propriedades ópticas, mecânicas e térmicas, a fim de serem capazes de suportar as severas condições de operação [19]. Além disso, a matriz deve ser transparente nas regiões de emissão e de absorção de interesse.

A escolha da matriz exerce grande influência em muitas propriedades espectroscópicas. Na seção 2.1, por exemplo, citamos que a largura de linha dos íons TR^{3+} é bastante estreita. Experimentalmente, entretanto, é comum se verificar um alargamento no perfil de linha. Este alargamento é tão intenso quanto (i) maior for o número de átomos interagindo e (ii) maior for a não uniformidade do campo cristalino na matriz hospedeira. Como consequência de (ii), verifica-se que no caso de TR^{3+} inseridos em materiais amorfos a largura de linha é bem maior do que quando inseridos em uma rede cristalina [7]. Isto porque, na rede amorfa, os íons sofrem diferentes perturbações produzidas pelo campo cristalino da vizinhança (alargamento homogêneo e inomogênio). Na Fig. 2.9 [7], por exemplo, tem-se a comparação entre o espectro de emissão para o Nd^{3+} em um cristal (YAG) e em um vidro silicato. Pode-se observar que a largura de linha do íon no vidro é cerca de 20 vezes maior.

Figura 2.9: Comparação entre o espectro de emissão do Nd^{3+} em um cristal YAG e em um vidro silicato (ED-2 Silicate) [7].

Ao longo das últimas duas décadas, nosso grupo tem realizado inúmeros trabalhos de caracterização de propriedades espectroscópicas, térmicas e não-linearidades ópticas [6,12,15,31-33] em vidros aluminato de cálcio, especialmente o vidro aluminato de cálcio com 7% de sílica (LSCAS-Low-Silica Calcium Aluminosilicate) fabricado na Universidade Estadual de Maringá (UEM). Esta matriz possui um conjunto de propriedades bastante atrativas, tais como, janela de transmissão entre 0,3 e 6 μm , boa qualidade óptica, baixa energia de fônon ($\sim 800\text{ cm}^{-1}$), difusividade térmica da ordem de $5 \cdot 10^{-3}\text{ cm}^2/\text{s}$ e boa estabilidade química [11,12]. Todas estas propriedades indicam que este vidro pode ser usado como matriz para o desenvolvimento de lasers, com ganho laser já demonstrado para amostras de LSCAS dopadas com Nd^{3+} , Yb^{3+} e Er^{3+} [13,15].

2.8 Efeitos de lente de população

Figura 2.10: 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.

Em materiais dopados com íons TR e metais de transição, a redistribuição de população entre os estados fundamental e excitado tem um papel extremamente importante na variação do índice de refração do sistema. Analisando os efeitos da

redistribuição populacional na suscetibilidade óptica complexa (χ) para o sistema representado na Figura 2.10, temos [17]:

$$\chi = \chi_0 + \Delta\chi \quad (2.8)$$

onde χ_0 é a soma das suscetibilidades da matriz hospedeira e do dopante no estado fundamental ($\chi_0 = \chi_m + \chi_g$) e $\Delta\chi$ é a variação da susceptibilidade complexa ($\Delta\chi = \chi_{ex} - \chi_g$). Equivalentemente, a Eq. 2.8, pode ser reescrita como:

$$\chi = \chi_m + \chi_g + (\chi_{ex} - \chi_g) \cdot \frac{N_{ex}}{N_t} \quad (2.9)$$

Para obtermos uma relação entre o índice de refração complexo ($n = n' - i.n''$) e a susceptibilidade podemos recorrer à equação de Lorentz-Lorenz.

$$\frac{3}{4\pi} \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \chi_m + \chi_g + (\chi_{ex} - \chi_g) \cdot \frac{N_{ex}}{N_t} \quad (2.10)$$

Na Eq.2.10 podemos observar que há uma variação de índice de refração (Δn) devido à variação da população N_{ex} . Logo, supondo $n = n_0 + \Delta n$, com $\Delta n \ll n_0$, obtemos:

$$n_0^2 = 1 + 4\pi f_L (\chi_m + \chi_g) \quad (2.11)$$

$$\Delta n = \frac{2\pi}{n_0} f_L^2 \cdot \Delta\chi \cdot \frac{N_{ex}}{N_t} \quad (2.12)$$

onde $f_L = \frac{n_0^2 + 2}{3}$ é o fator de Lorentz para correção do campo local e n_0 é o índice de refração linear.

Muitas vezes é importante acompanhar a evolução temporal do sinal de Z-scan. Neste caso temos $\Delta n(t) \propto N_{ex}(t)$, em que $N_{ex}(t)$ pode ser calculado por equações de taxa [47]. Deste modo, para $N_{ex}(t = 0) = 0$, temos:

$$N_{ex}(t) = N_t \cdot \frac{s}{1+s} [1 - \exp(-t/\tau)] \quad (2.13)$$

na qual $s = I/I_s$, com $I_s = h\nu/\sigma\tau_0$ (no Capítulo 4 apresentaremos maiores detalhes sobre o parâmetro s), τ_0 o tempo de vida do nível metaestável e τ o tempo de subida. O inverso do tempo de resposta da população aumenta linearmente com o a intensidade:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_0} (1 + s) \quad (2.14)$$

É interessante obter a Eq. 2.13 em primeira ordem de s , ou seja, no regime de baixas intensidades ($I \ll I_s$). Assim, no estado estacionário, temos $N_{ex} \approx N_t.s$. Logo, considerando não-linearidades cúbicas, a variação do índice de refração (Δn) é proporcional à intensidade incidente ($\Delta n = n_2.I$) e n_2 é dado por:

$$n_2 = \frac{N_t}{I_s} \left(\frac{2\pi}{n_0} f_L^2 \Delta\alpha_p - i \frac{\lambda}{4\pi} \Delta\sigma \right) \quad (2.15)$$

em que, $\Delta\alpha_p$ é a diferença de polarizabilidade ($\Delta\alpha_p = \alpha_{ex} - \alpha_g$) e $\Delta\sigma$ 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:

$$\Delta\alpha_p = \left(\frac{2\pi}{n_0} f_L^2 \right)^{-1} \cdot n'_2 \cdot \frac{I_s}{N_t} = \left(\frac{2\pi}{n_0} f_L^2 \right)^{-1} \cdot \left(\frac{hc}{\lambda\tau_0} \right) \cdot \left(\frac{n'_2}{\alpha} \right) \quad (2.16)$$

$$\Delta\sigma = - \left(\frac{4\pi}{\lambda} \right) \cdot n''_2 \cdot \frac{I_s}{N_t} = - \left(\frac{4\pi}{\lambda} \right) \cdot \left(\frac{hc}{\lambda\tau_0} \right) \cdot \frac{n''_2}{\alpha} \quad (2.17)$$

Figura 2.11: Medidas da variação da polarizabilidade em diferentes matrizes vítreas e cristais dopados com Nd^{3+} [34]

A $\Delta\alpha_p$ e a $\Delta\sigma$ apresentam forte dependência com a matriz hospedeira. No caso do $\Delta\alpha_p$, por exemplo, Powell *et.al* [34], 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 2.12.

2.9 A técnica de varredura-Z

O estudo de efeitos óticos não-lineares de um material tem forte motivação tecnológica. Várias técnicas têm sido desenvolvidas para medir o índice de refração não-linear tais como interferometria não-linear, mistura de quatro ondas, entre outras. Estas técnicas são sensíveis, mas usualmente requerem arranjos experimentais complexos. A técnica de varredura-Z de um único feixe, por sua simplicidade experimental e sensibilidade, é frequentemente empregada [32,35-38]. O método de Z-scan proporciona um modo simples para medir propriedades não-lineares de materiais óticos. Uma das vantagens da técnica é permitir identificar o sinal e a magnitude da não-linearidade por meio da distorção espacial do feixe, isto porque, ao deslocarmos a amostra em torno da região focal, a alta intensidade provoca mudanças na intensidade transmitida através de uma abertura localizada na região de campo distante.

Quando a amostra está localizada longe da cintura mínima do feixe, onde a intensidade do feixe é menor, a transmissão através da abertura é normalizada a unidade. À medida que a amostra se aproxima da região confocal, a absorção não-linear induzida e o índice de refração não-linear exercem uma influência forte sobre o feixe, induzindo uma mudança na fase do campo elétrico que origina uma distorção da frente de onda do feixe e, portanto modifica a intensidade detectada. Na Figura 2.12 temos uma curva típica da transmitância normalizada, obtida para a amostra de LSCAS dopada com 1,0% de Tb^{3+} . A presença de um pico antes da região focal ($z = z_0$) indica uma não-linearidade positiva ($n'_2 > 0$).

Figura 2.12: Curva típica de *Z-scan* de fenda fechada ($S= 0,3$) obtida para uma amostra de LSCAS dopada com 1,0% de Tb^{3+} . A amostra apresenta $n_2' > 0$

A expressão que relaciona a transmitância normalizada no centro do feixe ($r = 0$) com o deslocamento z , para uma amostra de espessura L , foi derivada por Sheik-Bahae [37]. No caso de um meio não-linear refrativo (com $n_2'' = 0$), temos:

$$T(x, \Delta\Phi_0) = 1 + \frac{4x\Delta\Phi_0}{(x^2+9)(x^2+1)} \quad (2.18)$$

onde $x = z/z_c$, $z_c = \pi w_0^2/\lambda$ é o comprimento Rayleigh, w_0 é a medida da cintura do feixe no foco ($z = 0$) e $\Delta\Phi_0$ é a fase não-linear sobre o eixo ótico definida por:

$$\Delta\Phi_0 = \frac{2\pi}{\lambda} L_{eff} n_2' I_0 \quad (2.19)$$

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:

$$L_{eff} = \frac{1 - \exp(-\alpha L)}{\alpha} \quad (2.20)$$

na qual α é o coeficiente de absorção linear (lei de Beer-Lambert).

Para pequenas variações de fase numa medida *Z-scan*, a variação da diferença de transmitância entre o pico e o vale, ΔT_{pv} , é proporcional a $\Delta\Phi_0$

$$\Delta T_{pv} = 0,406 (1 - S)^{0,25} |\Delta \Phi_o| \quad \text{para } |\Delta \Phi_o| \leq \pi \quad (2.21)$$

onde S é o fator de abertura (íris) no campo distante, tal como definido por Sheik-Bahae [37] que determina a transmissão linear através da abertura. A expressão acima é obtida diretamente da Eq.2.18 nos pontos de máximo (pico) e mínimo (vale) para o caso $S \rightarrow 0$, que representa um detector ideal, pontual no centro do feixe ($r = 0$). 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 a partir da Eq. 2.18 $\left(\frac{dT(x, \Delta \Phi_o)}{dz} = 0\right)$. Deste modo a distância entre o pico e o vale é dada por:

$$\Delta z_{pv} \approx 1,7 z_0 \quad (2.22)$$

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 é atribuído a diferentes processos tais como absorção de dois fótons, três fótons, ou absorção saturada reversa. Na Figura 2.14 é apresentamos uma curva típica do Z-scan de fenda aberta para a amostra de LSCAS dopada com 0,5% de Tb^{3+} .

Figura 2.13: Curva típica de Z-scan de fenda aberta ($S=1$) obtida para uma amostra de LSCAS dopada com 0,5% de Tb^{3+} . A amostra apresenta um coeficiente de absorção não-linear positivo, $\alpha_2 > 0$.

Neste caso, a transmitância normalizada no centro ($r = 0$) com o deslocamento z é dada por:

$$T(x) = \frac{1}{2} \left(\frac{2\pi}{\lambda} \right) n_2'' L_{eff} \frac{I_0}{1+x^2} = \frac{1}{2} \Delta\Phi_0'' \frac{1}{1+x^2} \quad (5.16)$$

no qual $\Delta\Phi_0''$ é a variação da transmitância para $S = 1$.

Capítulo 3- Materiais e métodos

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

3.1 Preparação das amostras

As amostras de vidro aluminosilicato de cálcio com baixa concentração de sílica (LSCAS) utilizadas neste trabalho foram preparadas por Francine B. G. Astrath e colaboradores no Departamento de Física (UEM), sob orientação do Prof. Dr. Mauro Luciano Baesso. A composição nominal das amostras é apresentada a seguir.

$(47,4 - x/2)\% \text{ CaO} + (41,5 - x/2)\% \text{ Al}_2\text{O}_3 + 4,1\% \text{ MgO} + 7,0\% \text{ SiO}_2 + x\% \text{ Tb}_4\text{O}_7$ sendo $x = 0,02; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 5,0$ e $15,0\%$; onde o percentual refere-se a porcentagem em peso.

Para a preparação de utilizou-se reagentes de alta pureza (igual ou superior a 99,99%) que foram pesados a fim de se obter 6g de vidro e 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 a espessura (L) das amostras são apresentados na Tabela 3.1. O índice de refração destas amostras para o comprimento de onda de 632,8 nm (laser de He-Ne) é igual a 1,66 [39] e a energia de fônon desta matriz é 800 cm^{-1} [15]. Na Figura 3.1 tem-se uma foto das amostras.

Tabela 3.1: Densidade de íons dopantes das amostras de LSCAS em unidades de íons/cm³ e a espessura (L) das amostras.

Percentual de Tb ³⁺ (% em peso)	Número de íons de Tb ³⁺ (.10 ²⁰ íons/cm ³)	L (cm)
0,05	0,05	0,20
0,2	0,19	0,20
0,5	0,47	0,21
1,0	0,95	0,20
2,0	1,90	0,21
3,0	2,87	0,21
5,0	4,86	0,21
15,0	14,70	0,24

Figura 3.1: Foto das amostras de LSCAS após corte e polimento com dimensões de aproximadamente 2x5xL mm. A amostra base apresenta concentração de 0,05% de Tb³⁺.

Nota-se que as amostras de LSCAS dopadas com Tb³⁺ são bastante transparentes. Esta característica é proporcionada pelo processo de preparação a vácuo (livre de hidroxila – OH⁻) que acarreta grande transmissão na região do IV [11].

3.2 Medidas espectroscópicas

As medidas de absorção óptica, excitação, luminescência Stokes ($\lambda_{\text{exc}} = 325 \text{ nm}$) e de tempo de decaimento para a transição $^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_4$, foram realizadas pela Dra. Idelma Aparecida Alves Terra, durante seu doutorado sob orientação do prof. Dr. Luiz Antônio de Oliveira Nunes. Maiores detalhes sobre o aparato experimental destas medidas podem ser consultadas na referência [6].

Todas as medidas espectroscópicas foram realizadas a temperatura ambiente.

3.2.1 Absorção óptica

O espectro de absorção da amostra de 5,0% de Tb^{3+} foi obtido nas regiões do UV-vis (325 a 550nm) e do infravermelho (1400 a 3500 nm), utilizando um espectrofotômetro comercial LAMBDA 900 UV/VIS/NIR (Perkin Elmer).

3.2.2 Excitação

Um fluorímetro comercial (Fluorolog SPEX/1680, 0,22 m) foi utilizado para realizar as medidas de excitação para as amostras dopadas com 0,5; 1,0 e 2,0% de Tb^{3+} . Variou-se a excitação entre 250 e 550 nm, monitorando a emissão do íon Tb^{3+} em 544 nm, referente à transição $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$.

3.2.3 Luminescência Stokes

As amostras com 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 5,0 e 15,0% de Tb^{3+} foram excitadas no nível $^5\text{D}_3$ com um laser de He-Cd ($\lambda_{\text{exc}} = 325$ 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).

3.2.4 Luminescência anti-Stokes

Nos espectros emissão anti-Stokes gerados por *upconversion*, as amostras foram posicionadas no foco de uma lente de distância focal de 10,5 cm e excitadas na transição $^7\text{F}_6 \rightarrow ^5\text{D}_4$ com um laser de Ar^+ ($\lambda_{\text{exc}} = 488$ nm). Variou-se a potência de bombeio entre 0 a 400 mW ($I_{\text{max}} = 4,5 \cdot 10^4 \text{ W/cm}^2$). Os filtros FG515 e FGB25S foram posicionados alternadamente na entrada do espectrofotômetro com detector CCD (Ocean Optics - USB2000) para eliminar problema de detecção da luz de excitação ($\lambda = 488$ nm) por espalhamento, evitando assim, problemas de saturação e permitindo a análise das transições $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_{3-6}$ e $^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_{3-6}$. Na Figura 3.2 apresentamos um esquema da montagem experimental empregada.

Figura 3.2: Esquema da montagem experimental utilizado nas medidas de luminescência anti-Stokes. Os símbolos L e E representam lentes convergentes e espelhos, respectivamente. As siglas FGB25S e FG515 referem-se aos filtros utilizados (anexo 1). No detalhe apresentamos o valor da intensidade do feixe sobre a amostra, para uma amostra posicionada na cintura do feixe ($w_0 = 1,8 \cdot 10^{-3}$ cm) e excitada por uma potência de 200 mW.

3.2.5 Tempos de decaimento de fluorescência

As curvas de decaimento foram aferidas para os níveis 5D_3 e 5D_4 . Para excitar o nível 5D_3 , utilizou-se um laser de Nd:YAG em 355 nm pulsado (≈ 5 ns) (Surelite SLII-10/Continuum). Já para excitação do nível 5D_4 , utilizou-se um laser de Ar^+ em 488 nm, como fonte de excitação. Ambas as curvas de decaimento foram registrados em um osciloscópio digital (Tektronix / TDS380). Na Figura 3.3 apresentamos um esquema da montagem experimental utilizada para excitar as amostras no nível 5D_4 .

Figura 3.3: Esquema da montagem experimental utilizado nas medidas de transiente da luminescência, para excitação do nível 5D_4 com laser de Ar^+ em 488 nm, Os símbolos L, E e F representam lentes convergentes e espelhos e filtro, respectivamente.

3.3 Experimental da técnica Z-scan

Para as medidas de Z-scan utilizou-se a montagem experimental apresentada na Figura 3.4. As amostras foram excitadas com laser de Ar^+ ($\lambda_{exc} = 488nm$). Duas lentes ($f \sim 10$ cm) foram dispostas antes e depois do *chopper*. A lente posicionada antes do *chopper* diminui o diâmetro do feixe e assim decresce o tempo que a pá precisa para interrompê-lo. A outra lente tem função oposta e devolve ao feixe seu tamanho original. Na Fig. 3.4 observamos ainda uma terceira lente utilizada para focar o feixe na amostra (em nossa montagem experimental $f = 10,5$ cm). Para uma medida de Z-scan a amostra é movimentada na região focal desta lente.

Figura 3.4: Esquema da montagem experimental utilizado nas medidas de Z-scan com excitação no nível 5D_4 , utilizando um laser de Ar^+ em 488 nm. Os símbolos L, E e SF representam lentes convergentes, espelhos e separador de feixe, respectivamente.

Na montagem utilizada são obtidos dois sinais; um referente à parte imaginária de n_2 obtido para a íris totalmente aberta (transmitância de 100%) e, outro, com a parte real de n_2 causado pela refração (íris com 30% de abertura). Depois de coletado o sinal pelos detectores, os dados foram adquiridos por um microcomputador através do software *LabView*TM. A interface desenvolvida já fornece o sinal de fenda fechada normalizado pelo valor no campo distante (sem efeitos não-lineares), fornecendo a transmitância normalizada.

Capítulo 4 - Resultados de luminescência

Neste capítulo são apresentados resultados e discussões da caracterização espectroscópica da matriz LSCAS dopada com o íon Tb^{3+} (LSCAS: x% Tb^{3+} , onde x = 0,05; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 5,0 e 15,0). Este trabalho dá continuidade a investigações previamente iniciadas por nosso grupo [6,12]. Deste modo, o presente capítulo encontra-se dividido em duas seções.

Na seção 4.1, comparamos medidas de absorção, excitação, luminescência Stokes ($\lambda_{\text{exc}} = 325 \text{ nm}$), luminescência anti-Stokes ($\lambda_{\text{exc}} = 488 \text{ nm}$) e tempos de decaimento (para as transições $^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_4$ e $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$) presentes da literatura do íon Térbio (em outras matrizes vítreas) com resultados no sistema LSCAS + Tb^{3+} obtidos pela Dra. Idelma Aparecida Alves Terra [6,12]. Esta análise qualitativa favorece o melhor entendimento da análise quantitativa realizada na seção 4.2, onde de fato residem os avanços deste trabalho neste capítulo. Assim, na seção 4.2, apresentamos um estudo sobre a influência de processos de transferência de energia (TE) nas curvas de decaimento e na intensidade das emissões (Stokes e anti-Stokes) em função da concentração e também da potência de excitação. Para excitação em 488 nm, apresentamos ainda um novo método para o cálculo da seção de choque de absorção do estado excitado ($^5\text{D}_4 \rightarrow ^5\text{D}_3$) a partir dos transientes da luminescência.

4.1 Análises espectroscópicas

Na Figura 4.1 o diagrama parcial de níveis de energia do íon Tb^{3+} com a representação esquemática do processo de relaxação cruzada (RC), absorção do estado excitado (AEE) e decaimento multifônon (MF).

Figura 4.1: Diagrama de níveis do íon Tb^{3+} , com a representação dos possíveis processos de transferência de energia. As setas sólidas indicam excitação, absorção de estado excitado (AEE). Decaimento multifônon (MF) e a relaxação cruzada (RC) são indicados por linhas tracejadas.

4.1.1 Espectros de absorção

A Figura 4.2 (a), obtida por Terra [6], apresenta o espectro de absorção óptica, à temperatura ambiente, para a amostra de LSCAS dopada com 5,0 % de Tb^{3+} (% em massa), medido nas regiões IR e UV-vis. Observamos transições que correspondem a bandas características do Tb^{3+} , originadas a partir do nível fundamental ($^7\text{F}_6$). No infravermelho, os picos estão centrados em 1887, 2157 e 2270 nm e correspondem as transições do nível ($^7\text{F}_6$) para os níveis ($^7\text{F}_{0,1,2}$), ($^7\text{F}_3$), ($^7\text{F}_4$), respectivamente. Na região UV-visível, identificamos mais seis picos centrados em 483, 378, 369, 352, 336 e 317 nm, atribuídos às transições do estado fundamental para os níveis excitados ($^5\text{D}_4$), ($^5\text{D}_3$, $^5\text{G}_6$), ($^5\text{L}_{10}$), ($^5\text{G}_5$, $^5\text{D}_2$), ($^5\text{G}_4$, $^5\text{L}_9$) e ($^5\text{G}_2$, $^5\text{L}_6$), respectivamente.

O espectro de absorção para a transição $^7\text{F}_6 \rightarrow ^5\text{D}_4$ em função da concentração de Tb^{3+} é apresentado na Figura 4.2 (b). No detalhe destaca-se a relação entre o coeficiente de absorção e a concentração. A relação linear era esperada, uma vez que evidencia a incorporação sistemática dos íons Tb^{3+} na matriz. A absorção em 488 nm (linha do laser de Ar^+) corresponde ~ a 60% do valor de pico em 483,4 nm.

Figura 4.2: (a) Espectro de absorção do vidro LSCAS dopado com 5,0 % de Tb^{3+} . Em (b) temos o espectro de absorção para a transição ${}^7F_6 \rightarrow {}^5D_4$ em função da concentração de íons Tb^{3+} (0,5; 1,0; 2,0; 3,0 e 5,0% de Tb^{3+}). Nestes espectros subtraímos a absorção da matriz. No detalhe evidenciamos o comportamento linear do coeficiente de absorção com a concentração. Reproduzidos de Terra, [6]

O valor da seção de choque de absorção (${}^7F_6 \rightarrow {}^5D_4$) calculado a partir da Lei de Lambert-Beer [6, 16] foi de $\sigma_g = 9,8 \cdot 10^{-23} \text{ cm}^2$ para $\lambda = 488 \text{ nm}$. Este resultado é comparável ao obtido para outros vidros dopados com Tb^{3+} [2, 10], mas é até três ordens de grandeza menor que o valor típico de vidros/cristais dopados com outros TR, como pode ser observado na Tabela 4.1.

Tabela 4.1: Comparação da seção de choque de absorção entre os TR, em diferentes matrizes.

Vidros e cristais dopados com TR	Transição	λ (nm)	σ_{abs} (cm^2)
Al/P/sílica dopado com Er ^a	${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$	1500	$5,5 \cdot 10^{-21}$
Fosfato dopado com Nd ^b	${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{5/2}$	808	$3,0 \cdot 10^{-20}$
Nd:YAG (cristal) ^a	${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{5/2}$	808	$6,0 \cdot 10^{-19}$
Sílica dopada com Tb ^c	${}^7F_6 \rightarrow {}^5D_4$	488	$1,9 \cdot 10^{-22}$
Borosilicato dopado com Tb ^d	${}^7F_6 \rightarrow {}^5D_4$	488	$1,4 \cdot 10^{-22}$
LSCAS dopado com Tb ^e	${}^7F_6 \rightarrow {}^5D_4$	488	$9,8 \cdot 10^{-23}$

^a Referência [7]

^b Referência [37]

^c Referência [10]

^d Referência [2]

^e Este trabalho

A banda larga de absorção na região do UV tem sido observada em vários estudos que utilizam o Tb^{3+} como dopante [3-4, 8]. Na Figura 4.3, por exemplo, temos o espectro de absorção obtido por Sontakke *et al.* [3] para o vidro aluminato de cálcio com alta concentração de sílica (CAS). Nota-se a presença de bandas intensas na região do UV, fato atribuído a grande absorção devido às transições $f \rightarrow d$.

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, [3].

A localização dos níveis $4f5d$ entre os lantanídeos varia de acordo com íon dopante e com a ação do campo cristalino, como discutido na seção 2.2.1. Dorenbos [34] realizou uma vasta pesquisa acerca do posicionamento destes níveis nos diferentes TR. Na Figura 4.4, podemos verificar que entre os TR, o íon Tb^{3+} apresenta um valor energia (*ground state* $\rightarrow 4f5d$) relativamente baixa.

Vale ressaltar que a Figura 4.4 apresenta valores de energia (cm^{-1}) referentes à posição dos níveis $4f5d$ nos íons livres. Para determinar a energia dos íons nas diferentes matrizes, Dorenbos [40] propõe o cálculo a partir do íon Ce^{3+} ($E^{4f5d} = 49\,340 \text{ cm}^{-1}$), como apresentado na Equação 4.1.

$$E(\text{Ln}, A) = 49\,340 - D(A) + \Delta E^{(\text{Ln}, \text{Ce})} \quad (4.1)$$

onde $D(A)$ refere-se a influência do campo cristalino da matriz e $\Delta E^{(Ln,Ce)}$ é a diferença de energia entre os níveis 4f5d do Ce^{3+} e o íon analisado.

Utilizando os valores $D(A)$ e $\Delta E^{(Ln,Ce)}$ presentes na ref. [40] para o CaO, principal componente da matriz LSCAS, calculamos que a posição dos níveis 4f5d ocorrem em aproximadamente, 35.10^3 cm^{-1} ($\sim 285 \text{ nm}$). Apesar de se tratar apenas de uma estimativa, na qual não consideramos todos os componentes da matriz, este valor é muito semelhante ao calculado por Sontakke *et al.* [3] para o vidro CAS ($\sim 290 \text{ nm}$).

Figura 4.4: Previsão da localização dos níveis 4f5d para os íons lantanídeos no estado livre. Os pontos representados por quadrados referem-se às transições permitidas e os círculos as transições proibidas por spin. Reproduzido de Dorenbos [40].

4.1.2 Espectros de Excitação

Os espectros de excitação apresentados na Figura 4.5 para as amostras dopadas com 0,5; 1,0 e 2,0 % de Tb^{3+} foram obtidos variando-se a excitação entre 250 e 525 nm e monitorando a emissão em 544 nm ($^5D_4 \rightarrow ^7F_5$). No intervalo entre 400 a 550 nm o único pico presente refere-se à transição $^7F_6 \rightarrow ^5D_4$. A pequena magnitude é típica de transições de mesma paridade ($4f^8 \rightarrow 4f^8$). Já na região entre 250 e 400 nm tem-se uma banda bastante intensa centrada em 267 nm ($FWHM \cong 50 \text{ nm}$) que pode ser atribuída à banda de transferência de carga $O \rightarrow Tb$ e as transições $4f^N \rightarrow 4f^{N-1}5d$ [3-4, 40]. A área deste pico, para a amostra dopada com 0,5% de Tb^{3+} , é aproximadamente 200 vezes

maior do que o da transição $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$ demonstrando a grande força do oscilador desta transição. Observa-se adicionalmente picos menos intensos referentes às transições do nível fundamental (7F_6) de configuração $4f^8$ para os níveis ($^5D_3 + ^5G_6$), 5L_9 , 5H_7 e ($^5F_{1,2} + ^5I_{4,5,6}$).

O detalhe da Figura 4.5 apresenta a intensidade da transição $^7F_6 \rightarrow ^5D_4$, com pico em ~ 480 nm, para as amostras dopadas com 0,5; 1,0 e 2,0% de Tb^{3+} . Observamos a dependência linear entre esta intensidade e a concentração de íons Tb^{3+} .

Figura 4.5: Espectro de excitação da amostra LSCAS para diferentes concentrações de Tb^{3+} (0,5; 1,0; 2,0%), obtido variando a excitação entre 250 e 525 nm e monitorando a emissão em 544 nm ($^5D_4 \rightarrow ^7F_5$). No detalhe observamos a excitação da transição ($^7F_6 \rightarrow ^5D_4$).

Na Figura 4.6(a) e (b) temos os espectros de excitação obtidos por Sontakke *et al.* [4] nas matrizes CAS e LSCA (aluminato de cálcio com baixa concentração de sílica). Os autores também observaram um pico atribuído às transições $4f^7 5d$ centrado ao redor de 275 nm com pequenas variações na localização de acordo com a composição do vidro. Similarmente, De Graaf *et al.* [41] identificou picos na região do UV com área muito superior a do pico referente ao nível 5D_4 , como se observa na Figura 4.6(c).

Figura 4.6: Em (a) e (b) são apresentados os espectros de excitação do 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,[4]. (c) Espectro de excitação do vidro oxinitreto ($Y_{15,2-x}Tb_xSi_{14,7}Al_{8,7}O_{54,1}N_{7,38}$) variando-se a concentração de Tb^{3+} entre 0,025 e 15,2 % (% em massa). Reproduzido de De Graaf, [41].

4.1.3 Luminescência

O espectro de emissão Stokes após excitação em 325 nm (nível 5D_1) consiste em dois grupos de emissões com origem nos níveis 5D_3 e 5D_4 . O intervalo de energia entre os níveis $^5D_4 \rightarrow ^7F_{J=3-6}$ e $^5D_3 \rightarrow ^7F_{J=3-6}$ (~ 20500 e 26000 cm^{-1} , respectivamente) posiciona praticamente todas as emissões na região do visível (exceto a transição $^5D_3 \rightarrow ^7F_6$).

A Figura 4.7(a), obtida por Terra [6], apresenta o espectro de emissão normalizado pela transição ressonante $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$. 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+} . No limite de baixa concentração, mostrado na Figura 4.7(b) para a amostra dopada com 0,05% de Tb^{3+} observa-se uma banda larga que se estende principalmente pela região das emissões UV-azul e que pode ser atribuída a defeitos na matriz [3, 42].

Figura 4.7: (a) Espectros de emissão para as 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 325 nm ($^5D_1 \rightarrow ^7F_6$). Reproduzido de Terra, [6]. Em (b) apresentamos a emissão no limite de baixa concentração de Tb^{3+} (0,05%) para a mesma excitação.

O decréscimo na intensidade das emissões UV-azul com o aumento da concentração de Tb^{3+} é bem documentado na literatura em vários vidros e cristais dopados com Tb^{3+} [2-4, 6, 8]. Atribui-se este comportamento ao processo de relaxação cruzada (RC). A RC envolve a interação entre um íon ativador excitado com outro do estado fundamental, como apresentado a seguir:

No diagrama parcial de níveis de energia apresentado na Figura 4.1 nota-se que o *gap* de energia do estado fundamental 7F_6 e o nível 7F_0 é praticamente o mesmo da transição $^5D_3 \rightarrow ^5D_4$. 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. Este mecanismo de TE é observado na maioria dos materiais dopados com Tb^{3+} [2-4,6,8] e tem sido utilizado para explicar a auto supressão da luminescência observada na transição $^5D_3 \rightarrow ^7F_{J=3-6}$.

Na Figura 4.8(a) e (b) destacamos os espectros de emissão obtidos por De Graaf *et al.* [41] e Sontakke *et al.* [3], respectivamente. Ambos apresentam resultados convergentes com o apresentado na Figura 4.7. Os autores também evidenciam o acentuado decréscimo das emissões do nível 5D_3 com o aumento da concentração de Tb^{3+} devido a RC.

Figura 4.8: (a) Espectro de emissão do vidro oxinitreto ($Y_{15.2-x}Tb_xSi_{14.7}Al_{8.7}O_{54.1}N_{7.38}$) variando-se a concentração de Tb^{3+} entre 0,025 e 15,2 % (% em massa). Reproduzido de De Graaf, [41]. (b) Espectro de emissão do vidro CAS variando-se a concentração de Tb^{3+} entre 0,25 e 40,0 % (% em massa). Reproduzido de Sontakke, [3].

4.1.4 Tempos de decaimento dos níveis 5D_3 e 5D_4

Em sólidos dopados com TR, a taxa de decaimento observado experimentalmente é geralmente uma soma três taxas [7, 16]: decaimento radiativo (W^{rad}), taxa de emissão multifônon (W^{mf}) e uma taxa devido a TE ou *supressão da luminescência* (W^q). Desta forma a taxa de decaimento total dada por $W_T = \tau_{exp}^{-1}$, pode ser expressa como uma soma destas várias contribuições. Conforme discutimos na seção 2.2.2, a W^{mf} é muito pequena, em todos os decaimentos analisados ($^5D_3 \rightarrow ^7F_j$, $^5D_4 \rightarrow ^7F_j$ e $^5D_3 \rightarrow ^5D_4$). Considerando, por exemplo, a transição $^5D_3 \rightarrow ^5D_4$ ($\Delta E \sim 5700 \text{ cm}^{-1}$), pode-se utilizar as Eq(s). 2.5 e 2.6 e os valores de $C = 1,4 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$ e $\alpha = 4,7 \cdot 10^{-3} \text{ cm}$ (presentes na ref. [7] para vidros silicatos) para calcular o valor de W^{mf} . Neste caso, obtém-se uma taxa muito baixa. Vale ressaltar que para as demais transições ($^5D_3 \rightarrow ^7F_j$, $^5D_4 \rightarrow ^7F_j$) o *gap* de energia é ainda maior, de modo que as W^{mf} podem ser negligenciadas.

Nas Figura 4.9(a) e (b) são apresentadas as curvas de decaimento temporal para as transições $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ ($\lambda_{exc} = 488 \text{ nm}$) e $^5D_3 \rightarrow ^7F_6$ ($\lambda_{exc} = 355 \text{ nm}$). Usaremos os subíndices 3 e 4 para nos referir aos tempos de decaimento dos níveis 5D_4 e 5D_3 , respectivamente, em concordância com a convenção adotada na Fig.4.1.

Figura 4.9: Curvas de decaimento temporal da luminescência das transições: (a) $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ (544 nm) e (b) $^5D_3 \rightarrow ^7F_6$ (381 nm) para diferentes concentrações de Tb^{3+} .

Nota-se na Figura 4.9(a) que as curvas de decaimento da emissão $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ (centradas em 544 nm) são bem ajustadas por uma única exponencial, com $\tau_3 = (1,90 \pm 0,02)$ ms. Mesmo em altas concentrações (15,0%) em que seria esperada uma migração da excitação devido às interações Tb-Tb [3-4, 9], o tempo de decaimento se manteve constante. Assim, podemos inferir que além da W^{mf} , a W^q também deve ser muito pequena. Portanto, o tempo de vida observado experimentalmente deve ser muito próximo do tempo radiativo $\tau_{3rad} \sim \tau_3 = 1,90$ ms.

No caso da transição $^5D_3 \rightarrow ^7F_6$, apresentada na Figura 4.9(b) o comportamento monoexponencial é verificado apenas para a amostra dopada com 0,5% de Tb^{3+} . Com o aumento da concentração observa-se um forte *supressão da luminescência* e o gradual afastamento do comportamento exponencial. Neste caso, para obter o valor do tempo de decaimento, pode-se definir um valor efetivo (τ^{eff}), obtido através de:

$$\tau^{eff} = \frac{1}{I_F(0)} \int_0^\infty I_F(t) dt \quad (4.3)$$

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

Alternativamente, outro procedimento comum na literatura é aferir o tempo de vida até o decaimento à $1/e$. Os tempos de vida calculados pela Eq. 4.3 (τ_4^{eff}) e os calculados até $1/e$ (τ_4) são apresentados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2: Tempos de vida no nível 5D_3 (τ_4), calculado pela Eq. 4.3 e $1/e$, respectivamente. O sub índice 4 refere ao nível 5D_3 conforme a convenção adotada na Fig. 4.1. A primeira linha (0^{*}) contém os valores extrapolados no limite de concentração zero ($C \rightarrow 0$).

Tb ³⁺ (%)	τ_4^{eff} (ms)	τ_4 (ms)
0 [*]	1,03	0,66
0,5	0,84	0,59
1,0	0,67	0,42
2,0	0,46	0,26
3,0	0,25	0,13
5,0	0,16	0,08
15,0	0,02	0,01

Tanto nos valores de τ_4^{eff} quanto nos de τ_4 o decréscimo acentuado nos tempos de decaimento com a concentração de Tb^{3+} , evidenciam a presença de processos de TE. Estes resultados convergem com a discussão apresentada na subseção 4.1.3 acerca da forte influência da RC. Verifica-se que o aumento da concentração de Tb^{3+} , favorece o decaimento não radiativo por RC para o nível $^5\text{D}_4$ (Eq.4.2). Deste modo, a taxa de decaimento $^5\text{D}_3 \rightarrow ^5\text{D}_4$ pode ser escrita como:

$$W_{43} = W_{43}^{\text{rad}} + W_{43}^{\text{CR}} \quad (4.4)$$

onde os índices *rad* e *CR* referem-se às contribuições radiativas e por relaxação cruzada. Entretanto, é esperado para vidros dopados com Tb^{3+} que $W_{43}^{\text{rad}} \ll W_4^{\text{rad}}$. Yamashita e Ohishi [1,2], por exemplo, calcularam por meio da teoria de Judd-Ofelt, a razão de ramificação (*branching ratio*) desta transição (β_{43}) em vidros borosilicatos e fluoretos dopados com Tb^{3+} . Determinaram que em borosilicatos $\beta_{43}=3.10^{-2}$ e em fluoretos $\beta_{43}=3.10^{-3}$. Em nossas amostras a sobreposição das bandas de absorção (Figura 4.2(a)), impossibilitou o cálculo destes parâmetros por Judd-Ofelt. Porém estas pequenas taxas de β_{43} apresentadas na literatura, nos permitem supor em primeira aproximação, que $\beta_{43} \sim 0$ e, conseqüentemente, W_{43}^{rad} podem ser desprezados. Logo, o decaimento W_{43} ocorre somente devido a RC ($W_{43} \sim W_{43}^{\text{CR}}$) tal que o tempo de vida do nível $^5\text{D}_3$ é dado por:

$$\frac{1}{\tau_4} = W_{4T} \sim W_4^{\text{rad}} + W_{43}^{\text{CR}} \quad (4.5)$$

Para determinarmos o valor W^{rad} utilizamos o fato de que no limite de baixa concentração ($C \rightarrow 0$) o efeito CR deve ser desprezível. Extrapolando o valor do tempo de decaimento para $C \rightarrow 0$ no gráfico de τ_4^{-1} versus C , obtivemos $\tau_4^{\text{rad}} \sim 0,66$ ms. Esta informação nos permite estimar a eficiência quântica da fluorescência (γ), através da Equação 4.6. Na **Erro! Fonte de referência não encontrada.**, apresentamos o valor da eficiência quântica para as diferentes concentrações de Tb^{3+} .

$$\gamma = \frac{W_4^{\text{rad}}}{W_{4T}} = \frac{\tau_4}{\tau_4^{\text{rad}}} \quad (4.6)$$

Tabela 4.3: Valores da eficiência quântica para as diferentes concentrações de Tb^{3+} , para $\tau_4^{\text{rad}} = 0,66$ ms.

Tb^{3+}						
(% em massa)	0,5	1,0	2,0	3,0	5,0	15,0
γ	0,89	0,63	0,39	0,19	0,12	0,01

Na Tabela 4.4 são apresentados valores de tempo de decaimento dos níveis $^5\text{D}_4$ e $^5\text{D}_3$ em outras matrizes vítreas. Observa-se que para transição $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ o tempo de decaimento nas diferentes concentrações apresentadas manteve-se constante. A exceção ocorre para o vidro fosfato [43] que apresenta uma variação no tempo de decaimento de aproximadamente 20% com o aumento da concentração de Tb^{3+} de 0,25 para 1,00 mol%.

Tabela 4.4: Tempos de decaimento dos níveis $^5\text{D}_3$ e $^5\text{D}_4$ em diferentes matrizes vítreas dopadas com Tb^{3+} .

Matriz vítrea	Concentração de Tb^{3+}	Transição	τ (ms)
Fosfato ^a	0,25 (mol %)	$^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_6$	0,65
	1,00 (mol %)	$^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_6$	0,35
	0,25 (mol %)	$^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$	3,10
	1,00 (mol %)	$^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$	2,58
CAS ^b	0,25 (mol %)	$^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_4$	1,71
	1,00 (mol %)	$^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_4$	0,89
	0,25 (mol %)	$^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$	3,38
	1,00 (mol %)	$^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$	3,38
Borosilicato ^c	5,00 (massa %)	$^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_6$	0,77*
	5,00 (massa %)	$^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$	2,61
Fluoroborato de sódio ^d	0,10 (mol %)	$^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$	3,23
	1,00 (mol %)	$^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$	3,21

^a Referência 43

^b Referência 3

^c Referência 2, * Calculado por Judd- Ofelt.

^d Referência 44

4.1.5 Conversão ascendente de energia (upconversion)

Na Figura 4.10 apresentamos os espectros das emissões anti-Stokes, obtidos por Terra [6]. 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 ($\lambda_{\text{exc}} = 325$ 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. No destaque da Figura 4.10 observa-se a dependência aproximadamente quadrática (coeficiente angular = 1,8) entre a intensidade luminosa e a potência de excitação. Este fato comprova que estas emissões são produzidas por um mecanismo de absorção de dois fótons, uma vez que intensidade das emissões (I) é proporcional à potência de excitação, segundo a relação $I \propto P^n$.

Figura 4.10: Espectro de emissão anti-Stokes da 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. No detalhe tem-se o gráfico $\log x \log$ das emissões em função da potência de bombeio para as amostras dopadas com 5,0% de Tb^{3+} . Reproduzido de Terra, [6].

4.2 Análise quantitativa dos processos de luminescência

Na literatura do íon Tb^{3+} , são escassos os trabalhos que avaliam quantitativamente a influência de processos de TE na dinâmica das populações dos estados excitados [3, 9, 45]. Nas seções seguintes, apresentamos esta análise para nossas amostras. Esta investigação ocorreu através do estudo das curvas de decaimento e dos espectros de emissão Stokes ($\lambda_{\text{exc}} = 325$ nm) e anti-Stokes ($\lambda_{\text{exc}} = 488$ nm). Analisamos

sua relação com a concentração e também com a potência de excitação. Adicionalmente, discutimos o cálculo da seção de choque de absorção do estado excitado ($^5D_4 \rightarrow ^5D_3$) a partir dos transientes da luminescência verde, para a excitação em 488 nm.

4.2.1 Tempos de decaimento do nível 5D_3

A influência dos processos não radiativos de TE sobre o tempo de decaimento é largamente documentada [2-4, 6-7, 42-43]. Stokowski *et al.* [46] e Miniscalco [7], por exemplo, avaliam o comportamento do tempo de decaimento (τ) em função da concentração através da seguinte equação empírica:

$$\tau = \frac{\tau_0}{1 + \left(\frac{N_t}{Q}\right)^\rho} \quad (4.7)$$

onde τ é o tempo de vida experimental, τ_0 é o tempo de vida no limite de concentração zero, ou seja, é o tempo de vida na ausência de TE, Q é a concentração de *supressão da luminescência*, que é definida como a concentração de íons na qual o tempo de vida experimental se iguala a metade de τ_0 ($\tau(Q) = \tau_0/2$), N_t é a concentração de íons dopantes (em cm^{-3}) e ρ é um parâmetro ajustável que, em princípio, está relacionado com a quantidade de íons interagindo, por exemplo, $\rho = 2$ é geralmente obtido para RC. Tal como discutido na subseção 4.1.4, acreditamos que τ_0 seja próximo do tempo radiativo, para o nível 5D_3 ($\tau_0 \sim \tau_{4rad}$).

Figura 4.11: Supressão da luminescência do íon Tb³⁺ causado por processos de TE. No detalhe tem-se o gráfico $\log x \log$ do mesmo gráfico para as concentrações de Tb³⁺ entre 0,5 e 5,0% demonstrando a dependência aproximadamente quadrática.

Na Figura 4.11 apresentamos (τ_{4rad}/τ_4) em função da concentração de Tb³⁺. Utilizando a Eq. 4.7 determinamos que $\rho = 1,92$ e $Q = 1,7 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. O valor do parâmetro Q é menor do que o apresentado para o Nd³⁺ em matrizes vítreas, como pode ser observado na Tabela 4.5 que contém ainda nossos cálculos para a supressão da luminescência na matriz CAS a partir dos dados da ref.[3].

Tabela 4.5: Supressão da luminescência em diferentes matrizes vítreas para os íons Nd³⁺ e Tb³⁺ em diferentes matrizes.

Íon dopante	Matriz vítrea	Q (10 ²⁰ cm ⁻³)
Nd ^a	Silicato	3,9 - 6,0
Nd ^a	Fosfato	3,9 - 8,6
Nd ^a	Fluorofosfato	3,0 - 4,0
Nd ^a	Fluozirconato	4,2
Tb ^b	CAS	1,3
Tb ^c	LSCAS	1,7

^a Referência 7

^b Valor calculado a partir dos dados da Referência 3.

^c este trabalho

4.2.2 A razão entre as emissões dos níveis 5D_3 e 5D_4 para a luminescência Stokes

Na Tabela 4.6 apresentamos a razão entre as somas das áreas integradas das emissões com origem nos níveis 5D_3 (I_A) e 5D_4 (I_V), calculados a partir da Figura 4.7(a). Vale ressaltar que apesar do nível 5D_4 possuir vários comprimentos de onda de emissão, a sigla I_V foi adotada em referência a transição mais intensa, $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ com $\lambda_{em} = 544$ nm (verde). O mesmo ocorreu para as emissões a partir do nível 5D_3 , que ocorrem na região do UV-azul e foram denominadas de I_A .

Tabela 4.6: Valores de I_A/I_V para as diferentes concentrações de Tb^{3+} após a excitação em 325 nm.

Tb^{3+} (%)	I_A/I_V ($\lambda_{ex}=325nm$)
0,5	0,50
1,0	0,31
2,0	0,16
3,0	0,05
5,0	0,02
15,0	< 0,001

Figura 4.12: Esquema de níveis do íon Tb^{3+} . As setas sólidas indicam a excitação (R_{14}) e as taxas de decaimento radiativo. A taxa de relaxação cruzada (RC) é indicada por linha tracejada.

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 dos níveis 5D_4 (I_V) e 5D_3 (I_A) são proporcionais a $N_3 \cdot (W_{32} + W_{31})$ e $N_4 \cdot (W_{41} + W_{42})$, respectivamente (Figura 4.12). Portanto, após a excitação no UV ($\lambda_{\text{exc}} = 325 \text{ nm}$), obtemos:

$$\left. \frac{I_A}{I_V} \right|_{lum} = \left(\frac{W_{41} + W_{42}}{W_{31} + W_{32}} \right) \cdot \left(\frac{N_4}{N_3} \right) \quad (4.8)$$

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

$$\frac{dN_4}{dt} = R_{14}N_1 - \frac{N_4}{\tau_4} \quad (4.9)$$

$$\frac{dN_3}{dt} = W_{43}N_4 - \frac{N_3}{\tau_3} \quad (4.10)$$

onde R_{14} representa a taxa de bombeio UV, τ_3 e τ_4 são os valores do tempo de decaimento dos níveis N_3 e N_4 , respectivamente. Resolvendo a Eq. 4.9 no estado estacionário e usando a aproximação $W_{43} \approx W_{43}^{CR}$ (discutida na seção 4.1.4), obtemos a partir das Eqs. 4.6 e 4.8 que:

$$\left. \frac{I_A}{I_V} \right|_{lum} = \frac{W_{4T} - W_{43}^{CR}}{W_{43}^{CR}} = \frac{\gamma}{\gamma - 1} \quad (4.11)$$

A Eq.4.11 permite uma comparação bastante interessante entre as curvas de decaimento do nível 5D_3 , utilizadas no cálculo do parâmetro γ (eficiência quântica do nível 5D_3 dada pela Eq. 4.6) e a razão $\left. \frac{I_A}{I_V} \right|_{lum}$, para a excitação em 325 nm. Na Figura 4.13, apresentamos, em escala logarítmica, esta comparação para as diferentes concentrações de Tb^{3+} .

Figura 4.13: Dependência com a concentração dos parâmetros $\frac{\gamma}{(\gamma-1)}$, pontos pretos, e $\frac{I_A}{I_V}\bigg|_{lum}$, pontos vermelhos.

A Figura 4.13 mostra que experimentalmente obtivemos $\frac{\gamma}{(\gamma-1)}$ sempre maior que $\frac{I_A}{I_V}\bigg|_{lum}$ ao contrário do previsto pela Eq.4.11. Para concentrações até 2% eles diferem por um fator 2, mas para a amostra de 15,0% esta diferença é de uma ordem de magnitude. Esse resultado indica que a RC não deve ser o único mecanismo de perda das emissões azuis (I_A) como tipicamente é descrito na literatura, ou seja, a luminescência azul está decrescendo com a concentração mais fortemente do que o esperado pelo comportamento do decaimento do nível 5D_3 . Sontakke *et al.*[3], justificam a baixa intensidade das emissões do nível 5D_3 pela presença de impurezas e a migração da excitação entre íons dopantes.

4.2.3 Conversão ascendente de energia e a saturação das emissões do nível 5D_4 .

A partir da excitação no nível 5D_4 , o processo de AEE pode popular vários níveis metaestáveis superiores (NS) do íon Tb^{3+} , como se verifica na Figura 4.1. Entretanto, a presença de níveis muito próximos favorece o decaimento em cascata para o nível metastável 5D_3 , a partir do qual, ocorre o decaimento radiativo com emissões na região

do UV-azul (381, 418, 438, 460 nm). Simplificadamente, as emissões pelo processo de *upconversion* podem ser representadas pela sequência:

$${}^7F_6 \rightarrow {}^5D_4 \rightarrow NS \rightarrow {}^5D_3 \quad (4.12)$$

Para analisarmos o comportamento das emissões a partir do nível 5D_3 , em função da potência de excitação ($\lambda_{\text{exc}} = 488 \text{ nm}$), utilizamos um espectrômetro *Ocean Optics USB 2000* (200 – 850 nm), conforme descrito em 3.2.4. Na Figura 4.14 apresentamos um espectro típico de *upconversion*, 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 5D_3 (I_A^{up}) na mesma escala das emissões do nível 5D_4 , em que ocorreu a excitação. Se recordarmos, na Figura 4.8(b) apresentamos o espectro de emissão obtido por Sontakke *et al.* [3] ($\lambda_{\text{exc}} = 350 \text{ nm}$), para a matriz CAS (alta concentração de sílica) dopada com Tb^{3+} . Neste caso, mesmo excitando as amostras diretamente no nível emissor 5D_3 (emissões Stokes), foi necessário multiplicar as emissões em 100 vezes para que as emissões dos níveis 5D_3 e 5D_4 pudessem ser observadas na mesma escala. Este comportamento demonstra a importância do processo de preparação a vácuo para minimizar as perdas das emissões azuis por hidroxilas (OH) e a grande eficiência do processo de *upconversion* em nossa matriz.

Para evitarmos problemas de saturação, causada pelo laser de excitação, em potências mais elevadas, 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 anexo 1. Assim foi possível construirmos de maneira confiável curvas de emissão a partir dos 5D_3 e 5D_4 em função da potência de excitação, no intervalo entre 0 e 400 mW.

Figura 4.14: Espectro de emissão por AEE para a amostra dopada com 1,0% de Tb³⁺ após excitação em 488 nm. A “descontinuidade” do espectro em 488 nm decorre da exclusão do pico de excitação do laser de Ar⁺.

Em nosso conjunto de amostras, optamos pelas três amostras com menor concentração de dopante (0,5; 1,0 e 2,0% de Tb³⁺) para esta análise mais detalhada. Esta escolha decorre da menor influência de processos de TE dependentes da concentração, como a RC, discutida na subseção 4.1.3. Na Figura 4.15 são apresentadas as curvas da área integrada das emissões do nível ⁵D₃ em função do parâmetro s ($s = I/I_{sat}$), com intensidade de saturação dada por:

$$I_{sat} = \frac{h\nu}{\sigma_g \tau_3} \quad (4.13)$$

onde $h\nu$ é a energia do fóton, σ_g é a seção de choque de absorção do estado fundamental (${}^7F_6 \rightarrow {}^5D_4$) e τ_3 é o tempo de vida do nível ⁵D₄. A partir dos dados experimentais ($\tau_3 = 1,9 \text{ ms}$, $\sigma_g = 9,8 \cdot 10^{-23} \text{ cm}^2$) calculou-se a intensidade de saturação $I_{sat} = 2,3 \cdot 10^6 \text{ W/cm}^2$.

Similarmente ao obtido na Figura 4.10, também observamos a dependência aproximadamente quadrática ($n_{0,5\%} = 1,7$; $n_{1,0\%} = 1,9$ e $n_{2,0\%} = 1,6$) entre a intensidade luminosa e a potência de excitação, como se observa na Figura 4.15.

Para as emissões a partir do nível 5D_4 realizamos análise análoga. Na Figura 4.16 são apresentadas as curvas de emissões para o nível 5D_4 obtidas variando-se a potência de bombeamento para as amostras dopadas com 0,5; 1,0 e 2,0% de Tb^{3+} . A intensidade da luminescência é apresentada em função do parâmetro s . Verifica-se uma forte saturação das emissões do nível 5D_4 . Este comportamento, que em princípio, deveria ocorrer apenas para $s \geq 1$ é observado em intensidades muito menores ($s \sim 1\%$), ocasionando um rápido desvio do comportamento linear. Eventualmente este resultado poderia ser atribuído a uma saturação do fotodetector. Entretanto, ao realizarmos um teste de linearidade com filtros de densidade neutra não se observou desvios no comportamento linear, como pode ser observado na Figura 4.17.

Mhulheim *et al.* [10] e Yamashita e Ohishi [1] 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 *upconversion* por AEE. Como representado na Eq. 4.12, o processo de AEE apresenta influência direta sobre as emissões do nível 5D_4 , uma vez que fração da população que é transferida para níveis superiores (5D_3 , 7K_1 , etc.), em princípio, deixa de emitir a partir do nível 5D_4 (emissão Stokes).

Podemos analisar as emissões dos níveis N_3 e N_4 , após excitação em 488 nm semelhantemente ao realizado na subseção 4.2.2. Considerando o mecanismo de *upconversion*, temos o seguinte sistema de equações de taxa:

$$\frac{dN_3}{dt} = R_{13}N_1 - R_{34}N_3 - \frac{N_3}{\tau_3} + W_{43}N_4 \quad (4.14)$$

$$\frac{dN_4}{dt} = R_{34}N_3 - \frac{N_4}{\tau_4} \quad (4.15)$$

onde R_{13} é a taxa de bombeio do nível fundamental para o nível 3 (5D_4), R_{34} é a taxa de bombeio por *upconversion* e $\tau_4^{-1} = W_{4T} = W_{41} + W_{42} + W_{43}$ é a taxa de decaimento do nível 5D_3 . Assumimos que a população do nível 2 pode ser negligenciada, pois a pequena diferença de energia entre os níveis $^7F_{j=0-6}$ faz com que a população deste nível decaia para o nível fundamental em uma escala de tempo muito menor que as demais.

Figura 4.15: Área integrada do espectro de conversão ascendente (fluorescência do nível 5D_3) em função da potência de excitação ou, equivalentemente, do parâmetro s , para as amostras de 0,5% em (a), 1,0% em (b) e 2,0% de Tb^{3+} em (c); após excitação em 488 nm.

Figura 4.16: Área integrada do espectro emissão (fluorescência do nível 5D_4) em função da potência de excitação ou, equivalentemente, do parâmetro s , para as amostras de 0,5% em (a), 1,0% em (b) e 2,0% de Tb^{3+} em (c); após excitação em 488 nm.

Figura 4.17: Teste de linearidade do fotodetector, realizado nas mesmas condições da Fig. 3.3, para a emissão em 544 nm.

Considerando $N_t \sim N_1 + N_3 + N_4$, as Eqs. 4.14 e 4.15 têm-se as seguintes soluções no estado estacionário:

$$\frac{N_3}{N_t} = \frac{s}{1+s.[1+\gamma(\frac{\sigma_{esa}}{\sigma_g})]+ss^*} \approx \frac{s}{1+s.[1+\gamma(\frac{\sigma_{esa}}{\sigma_g})]} \quad (4.16)$$

$$N_4 = N_3 \cdot s^* \quad (4.17)$$

onde $s = R_{13} \cdot \tau_3$ é o parâmetro de saturação do estado fundamental (${}^7F_6 \rightarrow {}^5D_4$), $s^* = R_{34} \cdot \tau_4$ é o parâmetro de saturação devido a AEE (${}^5D_4 \rightarrow {}^5D_3$) e γ é a eficiência quântica. Analogamente ao apresentado na Eq. 4.13, podemos escrever $s^* = I/I_{sat}^*$ onde $I_{sat}^* = h\nu/(\sigma_{esa} \cdot \tau_4)$ é a intensidade de saturação por AEE e σ_{esa} é a seção de choque de absorção do estado excitado (${}^5D_4 \rightarrow {}^5D_3$). No regime baixas potências em que realizamos os experimentos ($s < 2\%$) podemos assumir que $s \cdot s^* \sim 0$ e utilizar a simplificação apresentada na Eq. 4.16. De fato, esta equação pode ser interpretada como uma saturação efetiva $s_{eff} = s.[1 + \gamma(\sigma_{esa}/\sigma_g)]$. Vale ressaltar que o único parâmetro ajustável (livre) é o valor de σ_{esa}/σ_g uma vez que os valores de γ foram calculados a partir dos tempos de decaimento (Tab.4.3).

Na Figura 4.18 simulamos o efeito do crescimento de σ_{esa}/σ_g , na população do nível 5D_4 (N_3/N_t) em escala $\log x \log$. Utilizamos γ da amostra de 0,5% ($\gamma_{0,5\%} = 0,89$).

Nota-se que a saturação observada na Figura 4.16 ($s \sim 1\%$) ocorre no caso σ_{esa} é aproximadamente duas ordens magnitude maior que σ_g . Empregando-se a Eq. 4.16 para ajustar as curvas das emissões verdes (5D_4) apresentadas na Figura 4.16 calculamos a razão σ_{esa}/σ_g para as diferentes concentrações de Tb^{3+} , como apresentado na Tabela 4.7.

Figura 4.18: Simulação em escala dilogaritmica da saturação das emissões I_V com o aumento do valor da razão σ_{esa}/σ_g . Nesta simulação utilizamos $\gamma_{0,5\%} = 0,89$ como apresentado na Tab. 4.3.

Tabela 4.7: Valores de (σ_{esa}/σ_g) para as amostras dopadas com diferentes concentrações de Tb^{3+} . Os desvios associados (σ_{esa}/σ_g) foram obtidos do programa gráfico empregado.

Tb^{3+} (%)	0,2	0,5	1,0	2,0	3,0	5,0
$\frac{\sigma_{esa}}{\sigma_g}$	38 ± 6	80 ± 8	154 ± 17	192 ± 17	504 ± 68	829 ± 50

Observa-se, na Tabela 4.7, que o valor de σ_{esa}/σ_g obtido experimentalmente, aumenta com a concentração. Esta tendência também foi observada nas amostras com concentrações mais elevadas. Na Figura 4.19, apresentamos o crescimento, aproximadamente linear, da razão σ_{esa}/σ_g com a concentração de Tb^{3+} .

Figura 4.19: Razão $\sigma_{\text{esa}}/\sigma_g$ para as diferentes concentrações de Tb³⁺ (0,2; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0 e 5,0%).

4.2.4 A razão entre as emissões dos níveis ⁵D₃ e ⁵D₄ por upconversion

A partir das Figura 4.15 e 4.16 foi possível calcular a razão entre as emissões UV-azul (I_A) geradas por *upconversion*, e as emissões verdes do nível ⁵D₄ (I_V). Adotaremos a nomenclatura $\left. \frac{I_A}{I_V} \right|_{up}$ para nos referir a estas luminescências obtidas após excitação em 488 nm. Na Figura 4.20 têm-se $\left. \frac{I_A}{I_V} \right|_{up}$ para as amostras dopadas com 0,5; 1,0 e 2,0% de Tb³⁺.

Observa-se que para valores de s de até $\sim 0,01$ a razão entre as emissões apresenta comportamento linear. Nesta região calculamos $\left. \frac{I_A}{I_V} \right|_{up}$. Na Tabela 4.8 apresentamos a razão entre as emissões em função do parâmetro s , para as concentrações de 0,5; 1,0 e 2,0%.

Figura 4.20: A razão entre as emissões azuis (I_A) e verdes (I_V) em função da potência de excitação ou, equivalentemente, do parâmetro s , para as amostras de 0,5% em (a), 1,0% em (b) e 2,0% de Tb^{3+} em (c); após excitação em 488 nm. Gráficos construídos a partir dos dados das Figuras. 4.14 e 4.15.

Tabela 4.8: Valores experimentais da razão entre as emissões azuis e verdes $\left(\frac{I_A}{I_V}\right)_{up}$ em função do parâmetro s , para as amostras dopadas com 0,5; 1,0 e 2,0 de Tb^{3+} . Valores calculados a partir da Fig. 4.19.

Tb^{3+} (%)	$\left(\frac{I_A}{I_V}\right)_{up} \cdot s$
0,5	2,8
1,0	1,8
2,0	1,1

Para calcularmos a relação entre as emissões verdes e as emissões azuis geradas por *upconversion* $\left(\frac{I_A}{I_V}\right)_{up}$, prevista por nosso sistema de equações de taxa, pode-se substituir as Eqs. 4.16 e 4.17 na Eq. 4.8, obtendo:

$$\frac{I_A}{I_V}\bigg|_{up} = \gamma \cdot (\sigma_{esa}/\sigma_g) \cdot s \quad (4.18)$$

Deste modo a razão entre as luminescências dos níveis 5D_4 e 5D_3 também pode se determinada em função do parâmetro s . Para diferenciarmos estes valores dos calculados a partir dos dados da Figura 4.20, adotaremos a representação $\frac{I_A}{I_V}\bigg|_{up*}$. Na Tabela 4.9 apresentamos o valor desta razão para as amostras de 0,5; 1,0 e 2,0% calculados a partir da Eq. 4.18.

Tabela 4.9: Valores da razão entre as emissões azuis e verdes $\left(\frac{I_A}{I_V}\right)_{up*}$ em função do parâmetro s , para as amostras dopadas com 0,5; 1,0 e 2,0 de Tb^{3+} . Valores calculados a partir da Eq. 4.18.

Tb^{3+} (%)	$\left(\frac{I_A}{I_V}\right)_{up*} \cdot s$
0,5	71
1,0	97
2,0	75

Comparando os valores das razões entre as emissões azuis e verdes, presentes nas Tabelas 4.8 e 4.9 verifica-se que os primeiros (valores experimentais obtidos graficamente) são menores do que o previsto em nosso sistema de equações de taxa (Eq. 4.18). Para a amostra de 0,5%, por exemplo, o valor experimental é aproximadamente 25 vezes menor que o teórico, sugerindo a presença de outros mecanismos de perda, discutidos no final deste capítulo.

4.2.5 Comportamento transiente da luminescência verde

A Figura 4.21 apresenta dois transientes, obtidos para as potências de 60 e 250 mW, utilizando a amostra dopada com 0,5% de Tb^{3+} . O procedimento experimental está descrito na seção 3.2.5. A intensidade das emissões verdes para os transientes de descida (τ_-) e de subida (τ_+) obedecem as relações $I_G^-(t) \propto [\exp(-t/\tau_-)]$ e $I_G^+(t) \propto [1 - \exp(-t/\tau_+)]$, respectivamente. Empregando-se estes ajustes exponenciais, observou-se que $\tau_- = \tau_3 \sim 1,9$ ms se manteve constante com a potência de excitação. Entretanto o τ_+ apresentou um decréscimo com a potência de bombeamento.

Figura 4.21: Transientes da luminescência para a amostra dopada com 0,5% de Tb^{3+} , obtidos para as potências de 60 e 250 mW. Os tempos de descida (τ_-) são aproximadamente constantes (1,9 ms) para ambas as potências de excitação. O tempo de subida (τ_+) diminuiu de 1,9 ms para 1,6 ms com o aumento da potência para 250 mW.

Na Figura 4.22 esse comportamento é analisado para diversas potências no intervalo entre 0 e 400 mW. Nesta figura observa-se o inverso dos tempos $(\tau_i)^{-1}$ (onde i se refere aos sub índices + e -) em função do parâmetro s , ou equivalentemente da potência de excitação. Observa-se que o $(\tau_-)^{-1}$ se mantém praticamente constante, enquanto o $(\tau_+)^{-1}$ aumenta linearmente com o bombeamento.

Figura 4.22: O inverso dos tempos $(\tau_i)^{-1}$, onde i se refere aos sub índices + e -, em função do parâmetro s ou, equivalentemente, da potência de excitação.

A fim de se obter uma solução simples para as equações de taxa, consideramos o regime de baixa concentração no qual se espera que os processos de TE como a RC exerçam pouca influencia. Desta maneira, simplificamos as Eqs. 4.14 e 4.15, considerando $N_1 \sim N_t$ e $W_{43} \sim 0$ (ou equivalentemente $\gamma = 1$). Assim, uma solução simples para o comportamento dos transientes de excitação para $N_3(t)$ foi obtida:

$$N_3(t) = N_{ss} [1 - \exp(-t/\tau_+)] \quad (4.19)$$

onde $N_{ss} = s[1 + \gamma(\sigma_{esa}/\sigma_g)]$ é dado pela Eq.4.16. De modo que:

$$\frac{1}{\tau_+} = \frac{1}{\tau_3} \left(1 + \frac{\sigma_{esa}}{\sigma_g} \cdot s \right) \quad (4.20)$$

Esta equação é bastante interessante, pois permite calcular a razão $\sigma_{\text{esa}}/\sigma_{\text{g}}$ a partir dos transientes de N_3 . Através da Figura 4.22, obtivemos para a amostra de 0,5%, $\sigma_{\text{esa}}/\sigma_{\text{g}} = 85$ em boa concordância com o valor obtido na Tabela 4.7 para esta amostra.

4.3 Conclusão do capítulo

Sob excitação em 488 nm, observou-se que as emissões no verde saturam em intensidades muito menores do que o previsto ($\sim 1\%$). Por meio de nosso sistema de equações de taxa, mostramos que esse comportamento pode ser explicado pelo mecanismo de AEE e por uma seção de choque de absorção ($^5D_4 \rightarrow ^5D_3$) aproximadamente duas ordens de magnitude (0,5% de Tb^{3+}) maior do que a do estado fundamental ($^7F_6 \rightarrow ^5D_4$), em boa concordância com os resultados experimentais. Entretanto, foi observado que a intensidade da emissão azul para as emissões Stokes e anti-Stokes são menores do que o esperado por nossas equações de taxa, que incluem o processo de RC. A seguir discutimos alguns processos de TE, mencionados na literatura do íon Tb^{3+} , que podem acarretar essa supressão da luminescência.

Raue *et al.* [5], verificou a presença de perdas devido a TE por CAE em fósforos dopados com Tb^{3+} . Este processo, também citado como um segundo tipo de RC, pode ser descrito como:

$$\frac{dN_q}{dt} = \beta_{p,q} N_p \cdot N_q \quad (4.21)$$

onde 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. 4.21, 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 $-\beta_{33} \cdot N_3^2$ na Eq. 4.14. 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 (Figura 4.9(a)), 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 $\beta_{33} \cdot N_3 \cdot \tau_3 \ll 1$.

O termo de *upconversion* ${}^5D_3 - {}^5D_3$ pode ser considerado pela inclusão do termo $-\beta_{44}.N_4^2$ na Eq. 4.15, de modo que no estado estacionário, temos:

$$\beta_{44}N_4^2 + \frac{N_4}{\tau_4} - R_{34}N_3 = 0 \quad (4.22)$$

Considerando que o nível 5D_4 não é afetado pelo processo de *upconversion* a Eq. 4.14 pode ser substituída na Eq. 4.22 para se obter a dependência de N_4 com o parâmetro de saturação s . Este procedimento pode ser adotado já que o processo de RC transfere a população do nível 5D_3 para o 5D_4 , de modo que $W_{43} = 0$ ou $\gamma = 1$. Esta aproximação é válida para baixas concentrações, como por exemplo, para amostra de 0,5% com $\gamma \sim 0,89$. Pela Eq. 4.18 é fácil mostrar que a população do nível 4 (5D_3) diminui significativamente com o aumento de $B_{44} = \beta_{44}.\tau_4.N_t$. Neste caso, para que a população N_4 seja diminuída por um fator de 100 é preciso considerar um $\beta_{44} \sim 10^5$, de modo a obter $\beta \sim 10^{-14} \text{ cm}^3.\text{s}^{-1}$ (para a amostra com 0,5% de Tb^{3+}), como se observa na Figura 4.23. Este valor é comparável ao obtido para vidros ítrio silicatos dopados com Tb^{3+} [47] ($\beta \sim 10^{-13} - 10^{-14} \text{ cm}^3.\text{s}^{-1}$). Analogamente, outros processos de *upconversion* podem ocorrer, como $\beta_{34}.N_3.N_4$, nos quais os íons Tb^{3+} são promovidos a outros estados e excitados a partir do nível 5D_3 ou do nível 5D_4 em que consideraríamos o termo $\beta_{43}.N_4.N_3$.

Figura 4.23: Simulação das emissões I_A com o aumento do valor do parâmetro β , utilizando $\gamma_{0,5\%} = 0,89$.

Materiais dopados com Tb^{3+} possuem também aplicações como cintiladores (excitação com radiação UV, UVU e raios-X). Neste caso a energia é transferida da

matriz para o íon TR. Analogamente, o processo reverso também pode ocorrer, ou seja, TE de estados excitados do Tb^{3+} para estados excitados superiores (matriz, defeitos, etc.). De fato, a banda larga de emissão observada para a amostra com baixa concentração de Tb^{3+} (Figura 4.7(b)) pode ser atribuída à presença de emissões a partir de defeitos, estados mais excitados (4f5d), ou ainda, a banda de transferência de carga. Estes processos são relatados na literatura para o Tb^{3+} e outros TR, como em vidros calcogenatos dopados com Nd^{3+} , em que a eficiência quântica de TE da matriz para o íon é de aproximadamente 40% [48].

Outro fator de que pode acarretar perdas das emissões com origem no nível 5D_3 é a formação de Tb^{4+} , como observado em outros vidros aluminatos de cálcio [2,49]. Deste modo, a TE de energia $Tb^{3+} \rightarrow Tb^{4+}$ pode ser um importante mecanismo de perda. Sontakke, *et al.* [2], por exemplo, atribuem a larga banda de absorção (300 -450 nm) e a cor amarelo-âmbar apresentadas pela matriz a presença de Tb^{4+} . Entretanto, para nossas amostras preparadas a vácuo (livre de hidroxila – OH), essa banda não é observada.

Todas estas considerações nos mostram a complexidade de se realizar análises quantitativas em matrizes vítreas dopadas com Tb^{3+} . Em suma, podemos inferir que as análises realizadas evidenciam que apenas o processo de RC não é suficiente para explicar a forte supressão da luminescência azul observada. Outros processos devem atuar principalmente no nível 5D_3 . Estes efeitos também devem influenciar os resultados das medidas de Z-scan, apresentadas no próximo capítulo.

Capítulo 5: Resultados de Z-scan

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados do uso da técnica de Z-scan resolvida no tempo. Esta técnica, já bem estabelecida em nosso laboratório [33-36, 38,50], foi utilizada para cálculos 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 excitado e fundamental do sistema. Analisamos também a presença de não-linearidades de mais altas ordens nas amostras de LSCAS dopadas com Tb^{3+} . Todas as medidas apresentadas neste capítulo foram realizadas com um laser de Ar^+ em 488nm.

5.1 Medidas de refração não-linear

Figura 5. 1: Perfis de Z-scan de fenda fechada ($S = 0,3$) da amostra dopada com 0,5% de Tb^{3+} para três potências distintas.

A Figura 5.1 mostra os perfis de Z-scan da fenda fechada ($S = 0,3$) para a amostra de LSCAS dopada com 0,5% de Tb^{3+} . A presença de um vale em $z < 0$ e um pico em $z > 0$ indica que a amostra apresenta uma não-linearidade focalizadora ($n'_2 > 0$). Perfis similares de fenda fechada foram obtidos para as demais concentrações.

De acordo com a Eq.2.21, se somente contribuições de terceira ordem estão presentes, é esperado no regime de baixas intensidades ($I \ll I_s$), um crescimento linear do ΔT_{pv} com a potência de excitação. No entanto, o ajuste das curvas de Z-scan de fenda fechada para diferentes potências, evidenciou uma relação não-linear entre $\Delta\Phi_0$ e a potência de excitação. Na Figura 5.2(a), apresentamos a variação da transmitância $|\Delta T_{pv}|$ em função da potência para a amostra dopada com 0,5% de Tb^{3+} . A relação linear foi obtida apenas ao analisarmos o $|\Delta T_{pv}|$ em função do quadrado da potência de excitação, como se observa na Figura 5.2 (b).

Figura 5.2: (a) Variação da transmitância da fenda fechada ($S = 0,3$) da amostra dopada com 0,5% de Tb^{3+} em função da potência de excitação. Em (b) ΔT_{pv} é apresentado em função do quadrado da potência de excitação.

Realizando-se procedimento análogo para as amostras dopadas com 0,2; 1,0; 2,0; 3,0 e 15% de Tb^{3+} verificou-se o mesmo comportamento entre a transmitância $|\Delta T_{pv}|$ e a potência de excitação. Na Figura 5.3 (a) – (e) apresentamos as curvas de potência do $|\Delta T_{pv}|$ para estas concentrações.

Figura 5.3: De (a) a (e) são apresentadas as curvas da variação da transmitância da fenda fechada ($S = 0,3$) para as amostras dopadas com Tb^{3+} (0,2; 1,0; 2,0, 3,0 e 15,0%, respectivamente) em função da potência de excitação.

Este comportamento pode ser justificado pela presença de susceptibilidades de mais altas ordens em nossas análises da ($\chi^{(3)}$, $\chi^{(5)}$, $\chi^{(7)}$...), de modo que a variação do índice de refração dependa de $n_2 \cdot I$, $n_4 \cdot I^2$, $n_6 \cdot I^3$. Assim, a Eq.2.19, pode ser reescrita como [51]:

$$\frac{|\Delta T_{pv}|}{I_0} \cong k_0 \cdot \left[\Delta T_{pv} \cdot n'_2 \cdot L_{eff} + \frac{\Delta T_{PV}}{2} \cdot n'_4 \cdot L_{eff}^{(2)} I_0 + \dots \right] \quad (5.1)$$

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

De acordo com a Eq. 5.1, se somente contribuições de terceira ordem estão presentes, a relação entre $\frac{|\Delta T_{pv}|}{I_0}$ e a intensidade (I_0) deve ser constante. Nos casos em que contribuições de terceira e quinta ordem estão presentes, a relação entre eles é uma reta. Tornando-se parabólica, se além destes, estiverem presentes não-linearidades de sétima ordem [37,51]. A partir dos dados da Figura 5.4 (a)-(f), analisamos os termos de terceira (n_2') e quinta (n_4') ordens. Deve-se notar que tanto o n_2' quanto n_4' são positivos, indicando que o comportamento não-linear não é devido a um processo de saturação.

Figura 5.4: De (a) a (f) são apresentadas as razões $|\Delta T_{pv}|/I_0$ da fenda fechada ($S = 0,3$) para as amostras dopadas com Tb^{3+} (0,2; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0 e 15,0%, respectivamente) em função de I_0 .

A partir do valor da parte real de n_2 (n'_2), foi possível calcular a $\Delta\alpha_p$ destas amostras. Os valores do $\Delta\alpha_p$ referem-se à diferença de polarizabilidade do estado fundamental (7F_6) e o primeiro estado metaestável (5D_4). Na Tabela 5.1 apresentamos os valores calculados de n'_2 e n'_4 e do $\Delta\alpha_p$ (Eq. 2.16) para as amostras de 0,2; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0 e 15,0% de Tb^{3+} .

Tabela 5.1: Valores da parte real do índice de refração de segunda ordem (n'_2), da parte real do índice de refração de quarta ordem (n'_4) e da variação da polarizabilidade ($\Delta\alpha_p$), para amostras dopadas com diferentes concentrações de Tb^{3+} .

C	n'_2	n'_4	$\Delta\alpha_p$
(% em peso)	($\times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{W}$)	($\times 10^{-15} \text{ cm}^4/\text{W}^2$)	($\times 10^{-25} \text{ cm}^3$)
0,2	5,3	4,4	6,7
0,5	5,4	5,8	2,7
1,0	7,2	9,3	1,8
2,0	9,4	29,0	1,2
3,0	16,0	14,0	1,3
15,0	27,0	27,0	0,44

5.2 Absorção não-linear

A análise do sinal de Z-scan de fenda aberta ($S = 1$) é muito importante para a compreensão da dinâmica das populações envolvidas. A presença da absorção não-linear evidenciada na Figura 2.13 indica um intenso processo de AEE. De modo semelhante ao observado no sinal de fenda fechada (ΔT_{pv} na Figura 5.2), nota-se que a amplitude do sinal de fenda aberta (ΔT) também apresenta dependência aproximadamente quadrática com a excitação (Figura 5.5 (a) e (b)).

Figura 5.5: (a) Variação da transmitância da fenda aberta ($S = 1,0$) da amostra dopada com 0,5% de Tb^{3+} em função da potência de excitação. Em (b) ΔT é analisado em função do quadrado da potência de excitação.

Acreditamos que analogamente ao discutido na seção anterior, o comportamento observado para o sinal de fenda aberta também é devido à presença de termos de não-linearidades de mais altas ordens, de modo que a variação da absorção depende de $n_2'' I + n_4'' I^2 + n_6'' I^3$, onde cada termo representa a parte imaginária de n_2 , n_4 e n_6 , respectivamente. Realizando tratamento similar ao realizado para a fenda fechada, na Figura 5.6 (a)-(d) apresentamos os gráficos para $\Delta T/I_0$ em função de I_0 para as medidas de fenda aberta ($S = 1,0$) nas amostras dopadas com 0,5; 1,0; 3,0 e 15,0% de Tb^{3+} .

A partir da parte imaginária de n_2 , calculou-se a diferença de seção de choque de absorção ($\Delta\sigma$) entre o do estado fundamental (7F_6) e o estado excitado metaestável (5D_4), como apresentado na Tabela 5.2.

Os valores calculados para o $\Delta\sigma$ são muito maiores que o valor do obtido para a transição ($^7F_6 \rightarrow ^5D_4$). Por exemplo, para a amostra dopada com 1,0% de Tb^{3+} , fazendo a aproximação $\Delta\sigma \sim \sigma_{esa}$, o valor é aproximadamente 110 vezes maior. De fato, como discutido no capítulo 4, a transição $^7F_6 \rightarrow ^5D_4$ é proibida por *spin* com baixa seção de choque de absorção para esta transição (Tabela 4.1). Além disso, na Figura 4.14, destacamos a presença de emissões anti-Stokes na mesma escala que as emissões Stokes. Este fato evidencia a grande eficiência do processo de *upconversion*, que é favorecido no caso de $\sigma_{esa} (^5D_4 \rightarrow ^5D_3)$ elevado.

Figura 5.6: De (a) a (d) são apresentadas as razões $|\Delta T|/I_0$ da fenda aberta ($S = 1,0$) para as amostras dopadas com Tb^{3+} (0,5; 1,0; 3,0 e 15,0%, respectivamente) em função de I_0 .

Tabela 5.2: Valores da parte imaginária do índice de refração de segunda ordem (n_2''), de quarta ordem (n_4'') e da variação da seção de choque ($\Delta\sigma$), para amostras dopadas com diferentes concentrações de Tb^{3+} .

C	n_2''	$\Delta\sigma$	n_4''
(% em peso)	($\cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{W}$)	($\cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$)	($\cdot 10^{-12} \text{ cm}^4/\text{W}^2$)
0,5	8,45	4,12	7,53
1,0	4,45	1,08	3,37
3,0	1,39	0,11	89,3
15,0	132,6	1,03	524

5.3 Conclusões do capítulo

Os valores de $\Delta\alpha_p$ calculados a partir da parte real do índice de refração não linear são elevados quando comparados atipicamente para outros íons TR, tais como, o Nd^{3+} e Yb^{3+} [31-33] (Tabela 5.3).

Tabela 5.3: Valores típicos de $\Delta\alpha_p$ para os íons TR Nd^{3+} e Yb^{3+} [16, 43-45]

Íon	$\Delta\alpha_p \text{ (cm}^3\text{)}$
Nd^{3+}	$3,0 - 5,0 \cdot 10^{-26}$
Yb: YAG/glass	$2,0 - 3,0 \cdot 10^{-26}$

Em princípio, esperava-se um crescimento linear de n_2 com a concentração de Tb^{3+} de tal modo que os valores de $\Delta\alpha_p$ e $\Delta\sigma$ não dependessem da concentração. Entretanto, a Tab. 5.1 mostra que $\Delta\alpha_p$ diminui ~ 5 vezes com o aumento da concentração de Tb^{3+} entre 0,2 e 3,0%.

Na literatura, acredita-se que as transições 4f5d sejam o fator determinante para valor de $\Delta\alpha_p$ [16, 31,34]. A baixa energia destes níveis observada no íon Tb^{3+} em comparação a outros íons (vide Figura 4.4) está de acordo com esta hipótese. A Fig. 4.5 apresenta o espectro de excitação com um pico em $\sim 270 \text{ nm}$ ($3,5 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$) atribuído transição $^7\text{F}_6 \rightarrow 4\text{f}5\text{d}$. Calculando-se a área integrada destas bandas, se observa um rápido desvio do comportamento linear com o aumento da concentração de Tb^{3+} , como apresentado na Fig. 5.7(a). Em contrapartida, o comportamento da $^7\text{F}_6 \rightarrow ^5\text{D}_4$, é linear tal como esperado Fig. 5.7(b). Resolvemos então adotar a transição $^7\text{F}_6 \rightarrow ^5\text{D}_4$ como uma referência interna do sistema, ou seja, normalizar a área integrada da transição com pico em $\sim 270 \text{ nm}$ pela área da transição com pico em 483 nm. O comportamento da área normalizada da transição 4f5d versus a concentração é mostrado na Fig. 5.8 que apresenta também o comportamento de $\Delta\alpha_p$. Observamos uma grande concordância entre estas duas curvas que, pela primeira vez na literatura, confirma quantitativamente a relação entre $\Delta\alpha_p$ e a intensidade da transição 4f5d. Entretanto, ressaltamos a necessidade de se repetir os espectros de excitação com maior cautela, descartando variáveis que podem influenciar nossa interpretação. Por exemplo, alta absorção das amostras na região do UV pode afetar os resultados e poderia causar um efeito maior em amostras de maior concentração. Pretendemos repetir a medida do espectro de excitação variando a espessura da amostra para avaliar este efeito. Desta maneira, embora o resultado apresentado na Fig.5.8 seja muito importante, ele deve ser considerado preliminar.

Figura 5.7: (a) Área integrada das transições ${}^7F_6 \rightarrow 4f5d$ (centradas em ~ 270 nm) do espectro de excitação (vide Fig. 4.4) em função da concentração de Tb^{3+} ; (b) idem para a transição ${}^7F_6 \rightarrow {}^5D_4$ ($\lambda = 544$ nm).

Figura 5.8: Comportamento similar observado entre a $\Delta\alpha_p$ e a área normalizada das transições $4f5d$ (obtidas através do espectro de excitação) em função da concentração de Tb^{3+} .

Na Figura 5.9, temos o espectro de excitação para a amostra dopada com 15% de Tb^{3+} , realizada nas mesmas condições da Fig. 4.5. Verifica-se que a razão entre as áreas banda atribuída às transições $4f5d$ e 5D_4 diminui drasticamente, a área normalizada é ~ 7 vezes menor que na amostra com 0.5% (vide tabela 5.4).

Tabela 5.4: Área integrada dos picos atribuídos às transições ${}^7F_6 \rightarrow 4f5d$, ${}^7F_6 \rightarrow {}^5D_4$ e a razão entre estas áreas, para as diferentes concentrações de Tb^{3+} .

C(%)	4f5d ($\cdot 10^9$ u.a.)	5D_4 ($\cdot 10^6$ u.a.)	4f5d/ 5D_4
0,5	1,20	5,08	236
1	1,73	9,61	180
2	2,32	18,8	123
15,0	2,4	7,0	34

Figura 5.9: Espectro de excitação para amostra LSCAS dopada com 15,0% de Tb^{3+} , obtido variando-se a excitação entre 250 e 525 nm e monitorando-se a emissão em 544 nm.

A análise dos resultados de $\Delta\sigma$ é certamente mais desafiadora. Neste caso, os resultados das curvas de saturação da luminescência (Cap.4) diferem dos obtidos por Z-scan. Verifica-se que além dos valores serem bastante discrepantes, apresentam comportamentos opostos com a concentração (Tab. 4.7 e 5.2). Possivelmente a determinação do $\Delta\sigma$ através do Z-scan represente uma medida mais direta enquanto que os resultados da luminescência dependem mais criticamente das hipóteses do modelo usado para sua interpretação (Eqs. 4.14 e 4.15).

De modo geral pode-se dizer que a variação de $\Delta\alpha_p$ e $\Delta\sigma$ com a concentração poderia ocorrer devido a uma forte alteração do campo cristalino do vidro com a concentração de Tb^{3+} , ou seja, uma alteração da estrutura do vidro. Entretanto, vários dos processos de TE podem alterar significativamente as populações dos estados

metaestáveis envolvidos (5D_4 e 5D_3), o que influenciaria tanto a interpretação dos resultados de luminescência quanto das medidas de Z-scan.

Capítulo 6: Conclusões e Perspectivas

Em conclusão, medidas de absorção, luminescência Stokes ($\lambda_{\text{exc}} = 325 \text{ nm}$), luminescência anti-Stokes ($\lambda_{\text{exc}} = 488 \text{ nm}$), excitação e tempos de decaimento foram analisadas para as amostras de LSCAS dopadas com Tb^{3+} (0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 5,0 e 15,0% em peso). Os espectros de absorção e de excitação apresentam bandas intensas na região do UV, muito maiores que a banda atribuída ao pico do nível $^5\text{D}_4$. Para a excitação no nível emissor $^5\text{D}_3$, 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 Tb^{3+} é tipicamente atribuído ao processo de RC. Por meio de um sistema de equações de taxa, entretanto, mostramos que este processo de TE não é suficiente para explicar a os resultados experimentais, indicando a presença de outros mecanismos de perda na intensidade da emissão azul.

Excitando 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 esta saturação pode ser explicada pelo mecanismo de absorção do AEE com uma seção de choque de absorção ($^5\text{D}_4 \rightarrow ^5\text{D}_3$) aproximadamente 80 vezes maior do que a do estado fundamental (para a amostra de 0,5% de Tb^{3+}). Ainda com relação à excitação em 488 nm, a análise dos transientes de subida, em função da potência de excitação, mostrou-se uma ferramenta bastante útil para o cálculo da razão entre as seções de choque de absorção $\left(\frac{\sigma_{\text{esa}}}{\sigma_g}\right)$, diferindo em aproximadamente 6% do valor calculado pelo sistema de equações proposto.

Discutimos vários processos de *upconversion* por CAE entre íons excitados ($^5\text{D}_3: ^5\text{D}_3$ ou $^5\text{D}_3: ^5\text{D}_4$) 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.

A partir das medidas de Z-scan, calculamos os valores da parte real (n_2') e imaginária (n_2'') do índice de refração não-linear, possibilitando o cálculo da diferença de polarizabilidade ($\Delta\alpha$) e da variação da seção de choque de absorção ($\Delta\sigma$) entre os estados excitado e fundamental do sistema. 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' são elevados ($\Delta\alpha_p \sim 10^{-25} \text{ cm}^3$) se comparados com outros TR que apresentam valores da $\Delta\alpha_p \sim 10^{-26} \text{ cm}^3$. Para a $\Delta\sigma$ obteve-se valores da ordem de 10^{-20} cm^2 . Entretanto, os resultados de $\Delta\sigma$ diferem dos calculados pelas curvas de saturação da luminescência. Neste caso, verificou-se a presença de comportamentos opostos com a concentração. Possivelmente a determinação do $\Delta\sigma$ através do Z-scan represente uma medida mais direta enquanto que os resultados da luminescência dependem mais criticamente das hipóteses do modelo usado para sua interpretação. Por enquanto, ainda não foi possível dar resposta a estas as questões e outras investigações acerca de suas causas precisam ser realizadas.

Contudo, ressaltamos que embora sejam crescentes os estudos sobre a luminescência de vidros dopados com Tb^{3+} , poucos trabalhos o fazem de maneira quantitativa. Espera-se que este estudo estimule futuras investigações acerca de processos de TE presentes em matrizes vítreas dopadas com Tb^{3+} para uma completa compreensão dos diversos mecanismos de perdas na região do UV-azul e na saturação da emissão verde.

Sugestões para trabalhos futuros

Alguns trabalhos que estamos realizando em outras matrizes aluminosilicato de cálcio com maior concentração de sílica (CAS) devem contribuir para o melhor entendimento, por exemplo, do elevado valor do $\Delta\alpha_p$. Neste sentido, gostaríamos de mencionar um resultado preliminar bastante interessante, a respeito do efeito da composição da matriz vítrea no valor de $\Delta\alpha_p$. A Figura 6.1, obtida por Steimacher, *et al.* [53] mostra que a banda de absorção da matriz se desloca de 350 a 250 nm com o

aumento de SiO_2 na composição da matriz. Neste caso, temos um acréscimo na concentração de sílica de 7% (LSCAS) para 39% (CAS5). Em nossas medidas de Z-scan realizadas em uma amostra de CAS, dopada com 0,5 % de Tb^{3+} , obtivemos um valor de n_2 cerca de 30 vezes menor que o da amostra de LSCAS com mesma concentração de Tb^{3+} . Isto indica que o valor de $\Delta\alpha_p$ também deve ser ~ 30 vezes menor.

Figura 6.1: Espectro de transmissão na região do UV-vis (a) e na região do infravermelho para matrizes LSCAS e CAS, [53]. A concentração de sílica nas amostras CAS1, CAS2, CAS3, CAS4, CAS5 E LSCAS são respectivamente 25,7; 30; 30; 34; 39 e 7%.

No espectro de excitação apresentado na Figura 6.2 (a)-(b) para a matriz CAS com 0,5% de Tb^{3+} , observa-se um pico atribuído às transições $4f5d$ por volta de 280 nm muito menor que o observado na matriz LSCAS. A presença da “calda” da banda de absorção da matriz nesta região impossibilitou o cálculo da área da transição $4f5d$. Entretanto, estimando a razão entre o valor de pico desta transição com o da transição ($^7F_6 \rightarrow ^5D_4$), verificou-se que a banda $4f5d$ possui valor de pico $\sim 8,5$ maior do que o obtido para o 5D_4 . Realizando este mesmo procedimento para o espectro de excitação da amostra de LSCAS com 0,5% de Tb^{3+} (Figura 4.5), o valor obtido é ~ 60 . Ou seja, aparentemente a área da transição $4f5d$ no CAS é cerca de uma ordem de magnitude menor que no LSCAS, tal como a relação entre os valores de $\Delta\alpha_p$. A mesma comparação entre as amostras de LSCAS e CAS foi feita para os valores de pico dos níveis 5D_3 e 5D_4 . Neste caso, entretanto, a razão $\sim 1,5$ se manteve a mesma nas duas amostras.

Figura 6.2: (a) Espectro de excitação da amostra CAS dopada com 0,5% de Tb^{3+} , obtido variando-se a excitação entre 250 e 500 nm e monitorando a emissão em 544 nm ($^5D_4 \rightarrow ^7F_5$). No detalhe observamos a banda atribuída a da transição ($^7F_6 \rightarrow 4f5d$) em ~ 280 nm. (b) Idem a (a) com a escala ampliada para o destaque de algumas transições, entre 280 e 500 nm, a partir do estado fundamental 7F_6 .

Acreditamos que este estudo sobre a dependência dos efeitos não lineares (n_2 , n_4 com suas partes reais e imaginárias) assim como o comportamento da banda 4f5d, com a composição da matriz, é um tema bastante promissor de investigação.

Referências

- [1] YAMASHITA, T.; OHISHI, Y. (2007). Amplification and lasing characteristics of Tb^{3+} doped fluoride fiber in the 0.54 μm band. **Japanese Journal of Applied Physics**, v.46, n.41, p.991–993.
- [2] YAMASHITA, T.; OHISHI, Y. (2007). Concentration and temperature effects on the spectroscopic properties of Tb^{3+} doped borosilicate glasses. **Journal of Applied Physics**, v.102, n.12, p.123107
- [3] SONTAKKE, A. D.; BISWAS K. e ANNAPURNA K.(2009). Concentration-dependent luminescence of Tb^{3+} ions in high calcium aluminosilicate glasse. **Journal of Luminescence**, v. 129, n. 11, p. 1347–1355.
- [4] SONTAKKE, A.D. et al. (2012). Study on Tb^{3+} containing high silica and low silica calcium aluminate glasses: Impact of optical basicity. **Spectrochimica Acta. Part A**, Molecular and Biomolecular Spectroscopy, v.94, p.180–185.
- [5] RAUE, R.; NIEUWESTEEG, K. e BUSSELT, W.(1991). Saturation by resonant up-conversion in Tb-doped phosphors. **Journal of Luminescence**, v.48- 49 Parte 2, pp. 485–488.
- [6] TERRA, I. A. A. (2013). **Investigação espectroscópica e estudo dos processos de conversão de energia em vidros e nano-cristais co-dopados com íons Tb^{3+} e Yb^{3+}** . 218f. Tese (Doutorado) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2013.
- [7] DIGONNE, M. J. F. (2001). **Rare-Earth-Doped Fiber Lasers and Amplifiers**. New York : Marcel Dekker.
- [8] DUAN, C. K. et al. (2011). 5D_3 – 5D_4 cross-relaxation of Tb^{3+} in a cubic host lattice. **Chemical Physics Letters**, v. 506, n. 4, pp. 179–182.
- [9] HIRANO, M. e SHIONOYA S. (1972). Luminescence of $Tb_{1-x}Y_xPO_4$ under the Strong and Selective Excitation of 5D_4 of Tb^{3+} Ion. **Journal of the Physical Society of Japan**, v. 33, n. 1, p.112-117.
- [10] MÜHLHEIM, M.; Lüthy, W.; Feurer, T. (2007). 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.
- [11] BAESSO, M. L. et al.(1999). Nd_2O_3 doped low silica calcium aluminosilicate glasses: Thermomechanical properties. **Journal of Applied Physics**, v.85, n.12, p. 8112-8118.
- [12] TERRA, I. A. A et al. (2011). Analysis of energy transfer processes in Yb^{3+} - Tb^{3+} co-doped, low-silica calcium aluminosilicate glasses, **Journal of Applied Physics**, v.110, n.8, p.083108.
- [13] DE SOUSA, D. F et al. (2003). Laser emission at 1077 nm in Nd^{3+} -doped calcium aluminosilicate glass. **Applied Physics B**, v.77, p. 59-63.
- [14] GUYOT, Y. et al. (2011). Spectroscopic properties, concentration quenching, and laser investigations of Yb^{3+} -doped calcium aluminosilicate glasses. **Journal of the Optical Society of America B**, v.28, n. 10, p.2510-2517.
- [15] BORRERO-GONZÁLEZ, L.J. et al (2012) The influence of SiO_2 content on spectroscopic properties and laser emission efficiency of Yb^{3+} - Er^{3+} co-doped calcium aluminosilicate glasses. **Applied Physics B**, v.107, n.2, p.415-420.
- [16] BLASSE, G.; GRABMAIER, B. C. (1994). **Luminescence Materials**, Springer-Verlag: Heidelberg.

- [17] DEMTRÖDER, W. (1996). **Laser Spectroscopy: Basic Concepts and Instrumentation**, Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- [18] RONDA, C. R.; SHEA L. E.; SRIVASTAVA, A. M. (2000). **Physics and Chemistry of Luminescent Materials**: Proceedings of the Eighth International. Pennington, New Jersey : Electrochemical Society.
- [19] JAGOSICH, F. H. (2006). **Estudos dos processos de transferência de energia dos íons de Er^{3+} e Ho^{3+} para os íons de Nd^{3+} , Tb^{3+} e Eu^{3+} no cristal de LiYF_4 e no vidro ZBLAN para a otimização de meios laser ativos que operam na região de 3 μm** . 227f. Tese (Doutorado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, 2006.
- [20] NICOLE-CÂNDIDO, C. M. (2001). **Propriedades ópticas dos vidros Oxifluoroboratos de Chumbo dopados com Dy^{3+}** . 131f. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2001.
- [21] VAN VLECK, J. H. (1937). On the Anisotropy of Cubic Ferromagnetic Crystals. **Physical Review Letters**, v.52, p. 1178-1198.
- [22] SANTOS, W. Q. (2011). **Investigação de perdas por down-conversion e upconversion em materiais lasers dopados com Nd^{3+} usando a técnica de lente térmica**. 109f. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Física, Universidade Federal de Alagoas, 2011
- [23] JUDD, B.R. (1962). Optical absorption intensities of rare earth ions. **Physical Review**, v.127, n.3, p.750-761.
- [24] OFELT, G.S. (1962). Intensities of spectra of Rare- Earth. **The Journal of Chemical Physics**, v.37, n.3, p.511-520
- [25] DIEKE, G.H., CROSSWHITE, H. (1968). **Spectra and energy levels of rare earth ions in crystals**. New York: Interscience Publishers.
- [26] AUZEL, F. (1990). Upconversion processes in coupled ion systems. **Journal of Luminescence**, v.45, n.1-6, p.341-345.
- [27] AUZEL, F. et al. (1985). Up-conversion APTE effect in vitroceramics as a high detectivity diode pumped IRQC at 1,5 μm . **Applied Physics Reviews**, v.20, p.273.
- [28] PROKHOROV, A. M. (1986). A new generation of solid-state lasers. **Soviet Physics Uspekhi**, v.29, n.1, p.3-19
- [29] AUZEL, F (1966). Compteur Quantique Par Transfert Denergie Entre Deux Ions De Terres Rares Dans Un Tungstate Mixte Et Dans Un Verre. **Comptes Rendus Hebdomadaires Des Seances De L Academie Des Sciences Serie B**, v.262, n.15, p.819-821.
- [30] OVSYAKIN, V. V.; FEOFILOV, P. P. (1966). Cooperative Sensibilization luminescence in crystals activated with rare-earth ions. **Soviet Physics. JETP Lett**, v.4, n.11, p.317.
- [31] MESSIAS, D. N. (2006). **Estudo das contribuições térmica e eletrônica na variação do índice de refração de materiais dopados com íons emissores** . 147f. Tese (Doutorado) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2006.
- [32] JACINTO, C. et al. (2005), Upconversion effect on fluorescence quantum efficiency and heat generation in Nd^{3+} -doped materials, **Opt. Exp.**, v. 13, p. 2040-2046.

-
- [33] ANDRADE, A. A. C. (2002). **Aplicações das técnicas de Lente Térmica e Z-scan no estudo dos sólidos dopados** . 155f. Tese (Doutorado) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2006.
- [34] POWELL, R. C. et al. (1989). Index-of-refraction change in optically pumped solid-state laser materials. **Optics Letters**, v.14, p. 1204-1206
- [35] PILLA, V (2001). **Espectroscopia não linear em cristais fluoretos e polianilina** . 213f. Tese (Doutorado) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2001.
- [36] PILLA, V.; IMPINNISI, P. R.; CATUNDA, T. (1997). Measurement of saturation intensities in ion doped solids by transient nonlinear refraction, **Applied Physics Letters**, v. 70, n.7, p.817-819.
- [37] SHEIK-BAHAE, M., et al. (1990). Sensitive Measurement of Optical Nonlinearities Using a Single Beam, **IEEE Journal Of Quantum Electronics**, v.26, n.4, p.760-769.
- [38] LIMA, S.M.; CATUNDA, T. (2007). Discrimination of Resonant and Nonresonant Contributions to the Nonlinear Refraction Spectroscopy of Ion-Doped Solids, **Physical Review Letters**, v.99, n.24, p. 243902-1.
- [39] FARIAS, A.M. (2010). **Influência da composição nas propriedades termo-ópticas e espectroscópicas de vidros aluminosilicato de cálcio dopados com Er:Yb**. 78f. Dissertação (Mestrado) - Departamento de Física, Universidade Estadual de Maringá, Maringá 2010.
- [40] DORENBOS, P. (2000). The 5d level positions of the trivalent lanthanides in inorganic compounds, **Journal of Luminescence**, v. 91, p.155–176.
- [41] DE GRAAF, D. et al. (2003). Tb³⁺ luminescence as a tool to study clustering of lanthanide ions in oxynitride glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 325, n. 1–3, p.29-33.
- [42] SOHN, K..S. e SHIN, N. (2002). Energy transfer between Tb³⁺ ions in Y_{4-x}Tb_xAl₂O₉ phosphor. **Electrochemical and Solid-State Letters**, v.5, n. 10, p.H21-H23.
- [43] WOJCIECH, A. et al. (2013). Terbium-terbium interactions in lead phosphate glasses. **Journal Applied Physics**, v.113, p. 143504
- [44] UMAMAHESWARI, D. et al. (2012). Photoluminescence and decay behavior of Tb³⁺ ions in sodium fluoro-borate glasses for display devices, **Journal of Luminescence**, v.132, p.1166–1170.
- [45] VAN DER WEG, W. F.; POPMA, T. J. A.; VINK, A. T. (1985). Concentration dependence of UV and electronexcited Tb³⁺ luminescence in Y₃Al₅O₁₂. **Journal of Applied Physics**, v.57, p. 5450.
- [46] STOKOWSKI, S. E., et al. (1981). **Nd-doped laser glass spectroscopic and physical properties**, Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore.
- [47] CHOI, Y. Y., et al. (2001). Luminescence and decay behaviors of Tb-doped yttrium silicate. **Journal of Materials Research**, v. 16, n. 3, p. 881-889.
- [48] LIMA, S. M.; et al. (2001). Multiwavelength thermal lens determination of fluorescence quantum efficiency of solids: Application to Nd³⁺-doped fluoride glass, **Appl. Phys. Lett**, v.78, n.21, p. 3220.
- [49] HOROSO.; et al. (1998). Long lasting phosphorescence properties of Tb³⁺ -activated reduced calcium aluminate glasses, **J. Phys. Condens. Matter**, v.10, p. 9541.

- [50] JACINTO, C. et al. (2006). Normalized-lifetime thermal-lens method for the determination of luminescence quantum efficiency and thermo-optical coefficients: Application to Nd^{3+} -doped glasses. **Physical Review B**, v.73, p.125107.
- [51] FALCÃO-FILHO, E. L., DE ARAÚJO, C. B.; RODRIGUES JR, J. J. (2007). High-order nonlinearities of aqueous colloids containing silver nanoparticles, **Journal of the Optical Society of America B**, v.24, n.12, p.2948.
- [52] BIANCHI, G. S., et al. (2013) Resonant excited state absorption and relaxation mechanisms in Tb^{3+} -doped calcium aluminosilicate glasses: an investigation by thermal mirror spectroscopy. **Optics Letters**, v.38, n. 22, p. 4667.
- [53] STEIMACHER, A. et al. (2006). Characterization of thermo-optical and mechanical properties of calcium aluminosilicate glasses **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 352, p. 3613–3617.

Apêndice A

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

Apêndice B:

- **Trabalhos apresentados em Congressos.**

1. SANTOS, J. F. M. ; AUAD, Y. M. ; NUNES, L. A. O. ; CATUNDA, T. ; BIANCHI, G. S. ; ASTRATH, F. B. G. ; BAESSO, M. L. . Higher-order nonlinearity of Tb(III) doped glasses. In: XXXVII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 2014, Costa do Sauípe.

2. SANTOS, J. F. M. ; TERRA, I. A. A. ; NUNES, L. A. O. ; BIANCHI, G. S. ; ASTRATH, F. B. G. ; BAESSO, M. L. ; CATUNDA, T. . Saturation of Stokes and Up-conversion emissions in Tb³⁺ doped low-silica calcium aluminosilicate glasses. In: XXXVII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 2014, Costa do Sauípe.

3. SANTOS, J. F. M. ; AUAD, Y. M. ; ASTRATH, F. B. G. ; NUNES, L. A. O. ; BAESSO, M. L. ; CATUNDA, T. . Giant high-order nonlinearities in Tb³⁺ doped glasses.. In: 17th International Conference on Luminescence and Optical Spectroscopy of Condensed Matter, 2014, Wrocław, Poland. 17th International Conference on Luminescence and Optical Spectroscopy of Condensed Matter, 2014.

4. SANTOS, J. F. M. ; AUAD, Y. M. ; NUNES, L. A. O. ; ASTRATH, N. G. C. ; BAESSO, M. L. ; CATUNDA, T. . Giant high-order nonlinearities in Tb³⁺ doped glasses. In: X BraSGlass- Brazilian Symposium on Glass and Related Materials, 2014, São Carlos: Brazilian Symposium on Glass and Related Materials, 2014. p. 17-18.

5. SANTOS, J. F. M. ; AUAD, Y. M. ; NUNES, L. A. O. ; ASTRATH, N. G. C. ; BAESSO, M. L. ; CATUNDA, T. . Up-conversion and saturation of Stokes emissions in Tb³⁺ doped calcium aluminosilicate glasses. In: X BraSGlass- Brazilian Symposium on Glass and Related Materials, 2014, São Carlos. Brazilian Symposium on Glass and Related Materials. São Carlos: Brazilian Symposium on Glass and Related Materials, 2014. p. 129-130.

6. AUAD, Y. M. ; SANTOS, J. F. M. ; TERRA, I. A. A. ; NUNES, L. A. O. ; CATUNDA, T. ; BIANCHI, G. S. ; ASTRATH, F. B. G. ; BAESSO, M. L. . Giant polarizability difference in Tb³⁺ doped glasses. In: XXXVI Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 2013, Águas de Lindóia.

7. SANTOS, J. F. M. ; AUAD, Y. M. ; TERRA, I. A. A. ; NUNES, L. A. O. ; CATUNDA, T. ; BIANCHI, G. S. ; ASTRATH, F. B. G. ; BAESSO, M. L. . Up-conversion in Tb³⁺ doped low-silica calcium aluminosilicate glasses. In: XXXVI Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 2013, Águas de Lindóia.

- **Artigos submetidos para publicação**

1. J. F. M. dos Santos, I. A.A. Terra, N.G.C Astrath, F. B. Guimarães, M.L. Baesso, L.A.O. Nunes, T. Catunda, “Mechanisms of optical losses in the 5D_4 and 5D_3 levels in Tb^{3+} doped low silica calcium aluminosilicate glasses” Submetido ao Journal Applied Physics (09/2014).

2. T. A. Vieira, J. F. M. dos Santos, Y. M. Auad, L. A. O. Nunes, N.G.C. Astrath, M.L. Baesso and , T. Catunda. Pump-induced refractive index changes in Tb^{3+} doped glasses. Submetido ao Journal Luminescence (11/2014).