



Universidade Estadual de Maringá
Centro de Ciências Exatas
Departamento de Física
Pós-Graduação em Física

Brenno Greatti Silva

**ESTUDO DAS EFICIÊNCIAS DE TRANSIÇÕES E
TRANSFERÊNCIAS DE ENERGIA EM VIDROS LSCAS
CODOPADOS COM Pr^{3+}/Yb^{3+}**

Maringá
2025

Brenno Greatti Silva

**ESTUDO DAS EFICIÊNCIAS DE TRANSIÇÕES E TRANSFERÊNCIAS
DE ENERGIA EM VIDROS LSCAS CODOPADOS COM Pr^{3+}/Yb^{3+}**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Estadual de Maringá, como requisito parcial para obtenção do título de mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. Vitor Santaella Zanuto

Este trabalho corresponde à versão final da Dissertação a ser defendida por Brenno Greatti Silva e orientado pelo Prof. Dr. Vitor Santaella Zanuto.

Maringá
2025

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

Silva, Brenno Greatti
S586e Estudo das eficiências de transições e
 transferências de energia em vidros LSCAS
codopados com Pr^{3+}/Yb^{3+} / Brenno Greatti Silva. -- Maringá,
2025.
 111 f.: il. color., figs., tabs.

Orientador: Prof. Dr. Vitor Santaella Zanuto.
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de
Maringá, Centro de Ciências Exatas, Departamento de
Física, Programa de Pós-Graduação em Física, 2025.

1. Vidros LSCAS codopados. 2. Materiais ópticos e
luminescentes. 3. Fenômenos fototérmicos. 4.
Transferência de energia. 5. Amplificador laser. I.
Zanuto, Vitor Santaella, orient. II. Universidade
Estadual de Maringá. Centro de Ciências Exatas.
Departamento de Física. Programa de Pós-Graduação em
Física. III. Título.

CDD 23.ed.535.3

BRENNO GREATTI SILVA

**ESTUDO DAS EFICIÊNCIAS DE TRANSIÇÕES E TRANSFERÊNCIAS DE
ENERGIA EM VIDROS LSCAS CODOPADOS COM Pr³⁺/Yb³⁺**

Dissertação apresentada à Universidade Estadual de Maringá, como requisito parcial para a obtenção do título de mestre.

Aprovado em: Maringá, 13 de março de 2025.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Vitor Santaella Zanuto
Universidade Estadual de Maringá – UEM

Prof. Dr. Marcos Paulo Belançon
Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR/Pato Branco

Prof. Dr. Robson Ferrari Muniz
Universidade Estadual de Maringá – UEM

Este trabalho dedico aos meus pais, Lígia e Kelber, que acreditaram nos fins de semana que passei fora de casa, e à minha namorada, Graziella, que perdoou meu cansaço e estresse inúmeras vezes. Amo vocês.

Para ser um grande cientista, só há duas alternativas: nascer em Pernambuco ou se casar com uma pernambucana.

(C. M. G. Lattes)

Agradecimentos

Agradeço primeiramente ao meu orientador, Prof. Dr. Vitor Santaella Zanuto. Durante estes dois anos, o Sr. foi capaz de dividir cada pequeno período de tempo em mais períodos de tempo, que se tornaram sucessivamente mais valiosos tanto para mim, quanto para qualquer outro aluno que você cativou. Obrigado pelas conversas, pelas horas de laboratório, pelos cafés e, mais importante, pelos “Sim e não”. Sem este conjunto, com certeza o trabalho teria tomado outra forma, por isso, dedico a você o meu respeito e admiração.

Aos Profs. Drs. Antônio Medina Neto, Nelson Guilherme Castelli Astrath e Antônio Carlos Bento pela "coorientação anônima". Cada conversa com os senhores é uma aula, agradeço por todos os momentos em que pude falar sobre física e ter, como retorno, uma palestra.

À parte, agradeço aos amigos que foram, ao mesmo tempo, companheiros de laboratório. Em particular, ao Jhonatan Berrar por ser sempre um entusiasta da teoria e nunca se deixar vencer por um “problema experimental”, e à Mariana Gibin por ser um exemplo de pesquisadora prestativa, sempre buscando resolver e ajudar. Sem vocês, futuros doutores, eu não teria uma imagem clara de como gostaria de levar a minha próxima etapa.

Agradeço aos(as) amigos(as) que mantive devido a essa universidade, estes dois anos teriam sido infinitamente mais tediosos sem a presença de cada um de vocês. Impossível seria pontuar a contribuição de cada um, por isso, agradeço de forma geral a: Gabriel Bandeira, Gabriel Marino, Gabriel Tolardo, Marcos William, Nicolas Fernandes (Nicks), Angelo Flores, Sophia Assis, Ian Capél e Thiago Pereira (Tigas).

Por fim, não é possível finalizar sem agradecer ao restante dos professores que contribuíram de qualquer forma com a minha formação. Mesmo que indiretamente, o tempo que dedicaram à profissão fez com que pelo menos algum conhecimento fosse passado a mim, me auxiliando na missão como cientista.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

Resumo

Vidros aluminossilicatos com baixa concentração de sílica (LSCAS) sintetizados à vácuo formam uma classe de materiais candidatos a agentes conversores espectrais e, no geral, como agentes luminescentes devido à baixa perda de energia via fônons, característico à quase ausência de íons OH^- presentes na rede. Este grupo de vidros, quando dopados com íons terras raras, tem demonstrado potencial ao serem utilizados como geradores de luz branca em *smart LEDs*, conversores espectrais sobre placas solares, amplificadores em laser de estado sólido e outras diversas aplicações. Neste trabalho, utilizou-se técnicas fototérmicas, em especial o fenômeno fotoacústico e de lente térmica para investigar a transferência de energia entre os íons Pr^{3+} e Yb^{3+} quando utilizados como dopantes da matriz LSCAS. Medidas complementares de absorção, fotoluminescência e tempo de vida foram realizadas no intuito de elucidar a dinâmica de interação entre os íons. As eficiências de geração de calor, tanto via Espectroscopia Fotoacústica quanto via Espectroscopia de Lente Térmica, foram comparadas e utilizadas para, juntamente às eficiências de transferência de energia obtidas via Espectroscopia de Fotoluminescência, extrair a eficiência quântica de luminescência do material quando dopado com (1, 2, 4, 8) wt.% de Itérbio, e concentração fixa de 1 wt.% Praseodímio. As eficiências de geração de calor, transferência de energia e de luminescência foram determinadas sob excitação direta tanto dos íons Pr^{3+} quanto dos íons Yb^{3+} . No primeiro caso, a eficiência quântica de luminescência se mostrou pouco eficiente devido ao fenômeno de *backtransfer*, reduzindo a emissão do Itérbio devido a perdas para níveis inferiores do Praseodímio. No segundo caso, este mesmo parâmetro se mostrou altamente eficiente, tornando possível uma boa emissão tanto do Itérbio quanto do Praseodímio, ambos na região do infra-vermelho próximo. Este resultado indica um potencial uso destes materiais como amplificadores de emissão laser na região do infra-vermelho, tornando possível tanto um alargamento quanto uma amplificação da região de emissão.

Palavras-chave: Materiais Vítreos, Materiais Ópticos e Luminescentes, Fenômenos Fototérmicos, Transferência de Energia, Amplificador Laser.

Abstract

Low-silica aluminosilicate glasses (LSCAS) synthesized under vacuum form a class of materials that are candidates for spectral conversion agents and, in general, luminescent agents due to their low energy loss via phonons, a characteristic attributed to the near absence of OH^- ions in the network. This group of glasses, when doped with rare-earth ions, has shown potential for use as white light generators in *smart LEDs*, spectral converters on solar panels, solid-state laser amplifiers, and various other applications. In this work, photothermal techniques, particularly the photoacoustic and thermal lens phenomena, were employed to investigate the energy transfer between Pr^{3+} and Yb^{3+} ions when used as dopants in the LSCAS matrix. Complementary absorption, photoluminescence, and lifetime measurements were conducted to elucidate the interaction dynamics between the ions. The heat generation efficiencies, determined via Photoacoustic Spectroscopy and Thermal Lens Spectroscopy, were compared and used—along with the energy transfer efficiencies obtained through Photoluminescence Spectroscopy—to extract the quantum luminescence efficiency of the material when doped with (1, 2, 4, 8) wt.% Ytterbium and a fixed concentration of 1 wt.% Praseodymium. The efficiencies of heat generation, energy transfer, and luminescence were determined under direct excitation of both Pr^{3+} and Yb^{3+} ions. In the first case, the quantum luminescence efficiency was found to be low due to the *backtransfer* phenomenon, which reduces Ytterbium emission due to losses to lower levels of Praseodymium. In the second case, this parameter proved to be highly efficient, enabling strong emission from both Ytterbium and Praseodymium, both in the near-infrared region. This result suggests the potential use of these materials as laser emission amplifiers in the infrared region, enabling both broadening and amplification of the emission range.

Keywords: Vitreous Materials, Optical and Luminescent Materials, Photothermal Phenomena, Energy Transfer, Laser Amplifier.

Lista de Figuras

2.1	Esquema do Fofone Acústico de A. G. Bell. Adaptado de [16]	8
2.2	Exemplo de espectro fotoacústico do grafite ultrapuro [23].	10
2.3	Esquema experimental utilizado por Allan Rosencwaig [26].	11
2.4	(a) Espectroscopia e (b) Espectrometria Fotoacústica.	13
2.5	Montagem experimental de Lente Térmica utilizada por Gordon <i>et al.</i> na descoberta do fenômeno.	15
2.6	Montagem experimental de Lente Térmica utilizada por Hu e Whinnery no modo extracavidade.	16
2.7	Montagem experimental de Lente Térmica utilizada por Long e Swofford no modo extracavidade e de duplo feixe colinear.	16
2.8	Montagem experimental de Lente Térmica utilizada por Shen <i>et al.</i> no modo extracavidade e de duplo feixe colinear.	17
2.9	Processos de decaimento pós absorção óptica.	19
2.10	Efeitos fototérmicos.	20
2.11	a) Representação bidimensional do arranjo estrutural periódico e simétrico de um cristal. b) Representação bidimensional do arranjo estrutural de um sólido amorfo. Adaptado de [59].	21
2.12	Diagrama da formação de um material vítreo mostrando quatro estados: líquido, líquido super-resfriado, vidro e cristal. T_f representa o ponto de fusão e T_g representa a temperatura de transição vítrea. Adaptado de [60]	22
2.13	Diagrama de absorção óptica do Pr^{3+}	25
2.14	Diagrama de absorção óptica do Yb^{3+}	27
2.15	Diagrama de mecanismos de transferência de energia entre Pr^{3+} e Yb^{3+}	28
2.16	Diagrama do mecanismo de Relaxação Cruzada.	29
3.1	Mecanismo de geração de sinal fotoacústico por Difusão Térmica.	31
3.2	Mecanismo de geração de sinal fotoacústico por Expansão Térmica.	31
3.3	Mecanismo de geração de sinal fotoacústico por Flexão Termoelástica.	32
3.4	Regiões do gás, amostra e suporte.	33
3.5	Origem eletrônica do calor por decaimento não-radiativo.	39
5.1	Esquema de montagem de Espectroscopia de Fotoluminescência	58
5.2	Esquema de montagem de Tempo de Vida Radiativo utilizando um <i>shutter</i>	59
5.3	Esquema de montagem de Tempo de Vida Radiativo utilizando um Modulador AO	60
6.1	Espectro de Absorção para os vidros LSCAS:1Pr/xYb	62

6.2	a) Dependência do coeficiente de absorção óptico das transições relativas ao íon Pr^{3+} com a concentração de íons Yb^{3+} e b) Dependência do coeficiente de absorção óptico das transições relativas ao íon Yb^{3+} com a concentração de íons Yb^{3+}	62
6.3	Espectros Fotoacústicos para as amostras LSCAS codopadas com $1\text{Pr} / x\text{Yb}$. No detalhe é apresentada a intensidade de sinal PA no comprimento de onda de 980 nm para as amostras LSCAS:1Pr/xYb e LSCAS:xYb	63
6.4	Espectro fotoacústico das amostras LSCAS:1Pr8Yb em 13 Hz separados via Equação 5.7 para diversos valores de ϕ . O espectro em -120° é somente devido ao Yb^{3+} . O espectro em 45° é somente devido ao Pr^{3+}	65
6.5	Fases relativas das contribuições individuais para o sinal PA para as amostras LSCAS:1Pr/xYb.	66
6.6	Defasagem entre as contribuições do Pr^{3+} e Yb^{3+} para o sinal fotoacústico total.	66
6.7	Amplitude do sinal PA vs frequência de modulação sob excitação em 915 nm para as amostras LSCAS:1Pr/xYb.	67
6.8	Espectros de emissão das amostras LSCAS:1Pr/xYb sob excitação em 442nm e observação na região do visível.	69
6.9	Diagrama das transições que ocorrem devido à excitação em 442 nm na região do visível. As setas em preto representam decaimentos radiativos e a seta ondulada representa um decaimento não radiativo.	70
6.10	Espectros de emissão das amostras LSCAS:1Pr/xYb com excitação em 442 nm e observação na região do infravermelho próximo. No detalhe, é apresentada a intensidade da emissão dos íons Yb^{3+} e a taxa de decréscimo das emissões dos íons Pr^{3+} , ambos conforme a concentração de Yb_2O_3 introduzido à matriz.	71
6.11	Diagrama das transições na região do IR próximo que ocorrem devido à excitação em 442 nm. As setas em preto representam decaimentos radiativos, as setas em verde e azul representam processos de relaxação cruzada, e a seta ondulada representa um decaimento não radiativo.	71
6.12	Espectros de emissão das amostras LSCAS:1Pr/xYb com excitação em 442nm e observação na região do infravermelho próximo (1200 a 1600 nm). No detalhe está apresentada a taxa de crescimento da transição em 1380 nm com o aumento da concentração de íons Yb^{3+} à matriz.	72
6.13	Diagrama das transições na região do infravermelho próximo, que ocorrem devido à excitação em 442 nm. As setas em preto representam decaimentos radiativos, as setas em verde e azul representam processos de relaxação cruzada, e a seta laranja representa o processo de <i>back-conversion</i>	72
6.14	Espectros de emissão das amostras LSCAS:Pr/Yb e LSCAS:Yb com excitação em 915nm e observação na região do infravermelho próximo (900 a 1250 nm).	73
6.15	Dependência com a concentração de Itérbio da emissão total de luminescência de vidros LSCAS codopados com Pr/Yb e dopados com Yb na região entre 800 e 1200 nm.	74
6.16	Espectros de Emissão das amostras LSCAS:1Pr/xYb com excitação em 975nm e observação na região do infravermelho próximo (1200 a 1600 nm).	75
6.17	Comparação entre as emissões na região do infravermelho da amostra LSCAS:1Pr/8Yb sob excitação em 442 nm e 975 nm.	76
6.18	Medidas de decaimentos radiativos da transição $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_4$ das amostras LSCAS codopadas ao excitar em 442 nm e detectar em 488 nm.	78

6.19	Medidas de decaimento radiativos da transição ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$ (a) das amostras LSCAS dopadas com Yb e (b) codopadas com Pr/Yb ao excitar em 915 nm e detectar em 1020 nm.	79
6.20	Tempos de vida radiativos da transição ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$ das amostras LSCAS codopadas com Pr/Yb ao excitar os níveis 3P_0 e 1D_2 , detectando em 1020 nm.	81
6.21	Tempo de decaimento e eficiência de transferência a partir do nível $Pr^{3+}:{}^3P_0$ para o $Yb^{3+}:{}^2F_{5/2}$ nas amostras LSCAS codopadas.	83
6.22	Tempo de decaimento e eficiência de transferência a partir do nível $Yb^{3+}:{}^2F_{5/2}$ para o $Pr^{3+}:{}^1G_4$ nas amostras LSCAS codopadas.	83
6.23	Tempo de decaimento e eficiência de transferência a partir do nível $Yb^{3+}:{}^2F_{5/2}$ para o $Pr^{3+}:{}^1G_4$ nas amostras LSCAS codopadas sob excitação dos íons Pr^{3+}	84
6.24	Sinal fotoacústico em função da frequência de modulação para as amostras referência (LSCAS : 0Pr/0Yb) e codopadas (LSCAS:1Pr/xYb) sob excitação em 457 nm.	85
6.25	Eficiência quântica de Luminescência e Eficiência de geração de calor para as amostras LSCAS codopadas sob excitação em 457 nm.	86
6.26	Sinal fotoacústico em função da frequência de modulação para as amostras referência (LSCAS : 0Pr/0Yb) e codopadas (LSCAS:1Pr/xYb) sob excitação em 980 nm.	87
6.27	Eficiência quântica de Luminescência e Eficiência de geração de calor para as amostras LSCAS codopadas sob excitação em 980 nm.	88
6.28	Exemplo de medidas e curvas de ajuste do transiente de lente térmica para a amostra LSCAS:1Pr2Yb, sob excitação em 980 nm.	89
6.29	Comparação entre as eficiências de geração de calor para as amostras LSCAS codopadas sob excitação em 980 nm via efeito PA e de LT.	90
A.1	Esquema para um material com n camadas de espessura l	102
B.1	Representação do fluxo de calor.	104

Lista de Tabelas

2.1	Aplicabilidades da Espectroscopia Fotoacústica	11
5.1	Reagentes para o preparo das amostras LSCAS: $x\text{Pr}^{3+}/y\text{Yb}^{3+}$	51
5.2	Parâmetros geométricos utilizados para a montagem de espectroscopia de LT .	57
6.1	Tempos de decaimento não radiativo para as amostras LSCAS:1Pr/xYb	68
6.2	Comprimento de onda médio para as amostras LSCAS: $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$	77
6.3	Tempos de vida radiativos da transição ${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{H}_4$	78
6.4	Tempos de vida radiativos da transição ${}^2\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2}$	80
6.5	Tempos de vida radiativos da transição ${}^2\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2}$	80
6.6	Eficiência quântica de luminescência e de geração de calor das amostras LSCAS codopadas.	89
6.7	Eficiência de geração de calor das amostras LSCAS codopadas obtidas via efeito PA e LT sob excitação em 980 nm.	91

Lista de Símbolos

I_0	Simboliza a intensidade inicial de um feixe.
β_j	Simboliza o coeficiente de absorção óptica do material j .
l_j	Simboliza a espessura do material j .
ϕ	Simboliza a eficiência da conversão de radiação absorvida em luminescência.
D_T^j	Simboliza a difusividade térmica do material j .
c_e	Simboliza o calor específico do material.
ρ_v	Simboliza a densidade volumétrica do material.
ω	Simboliza a frequência angular de modulação.
τ_β	Simboliza o tempo de difusão do calor no meio.
τ	Simboliza o tempo médio de decaimento não-radiativo.
μ_j	Simboliza a espessura que contribui para a geração de sinal fotoacústico no material j .
δU	Simboliza a variação de energia interna.
θ_j	Simboliza a distribuição real de temperatura no material j .
δV_j	Simboliza a variação volumétrica do material j .
δP_{th}	Simboliza a variação de pressão devido ao mecanismo de difusão térmica.
δz_j	Simboliza a variação linear do material j .
q_j^i	Simboliza o calor gerado por decaimento não-radiativo do nível i para o nível j .
η_j	Simboliza a eficiência quântica de geração de calor do material j .
λ_{exc}	Simboliza o comprimento de onda de excitação.
λ_{em}	Simboliza o comprimento de onda médio de emissão.
A_e	Simboliza a absorvância do material.
P_i	Simboliza a potência incidente.
T_j	Simboliza a distribuição complexa de temperatura no material j .
κ_j	Simboliza a condutividade térmica do material j .
σ_j	Simboliza o coeficiente complexo de difusão térmico do material j .
l_β	Simboliza o comprimento de difusão térmico.

Lista de Abreviaturas e Siglas

AO	Acusto-Óptico
BAM	Modelo de Absorção de Beer
MSPhi	Método de Separação de Fase
NIR	Infra-Vermelho Próximo
OO	Opticamente Opaco
OPC	Célula Fotoacústica Aberta
OT	Opticamente Transparente
PAS	Espectroscopia Fotoacústica
PD	Deflexão Fototérmica
PL	Fotoluminescência
QY	Eficiência Quântica
SNR	Razão Sinal/Ruído
T2F	Técnica da fase de Dois Feixes
TG	Termicamente Grosso
TL	Lente Térmica
TLS	Espectroscopia de Lente Térmica
TM	Espelho Térmico
UV	Ultra-Violeta

Sumário

1	Introdução	1
2	Revisão e Desenvolvimento	5
2.1	Física das Ondas Térmicas	5
2.1.1	O primeiro fenômeno fototérmico	6
2.1.2	Fenômeno de Lente Térmica	14
2.1.3	Outros fenômenos fototérmicos	18
2.2	Aspectos Gerais dos Materiais Amorfos	20
2.2.1	Vidros Dopados com Praseodímio	24
2.2.2	Vidros Dopados com Itérbio	26
2.2.3	Vidros Codopados com Praseodímio/Itérbio	27
2.2.4	Transferência de Energia Entre Íons	28
3	Teoria do Efeito Fotoacústico	30
3.1	Teoria para a Célula Convencional	32
3.1.1	Regime opticamente transparente & termicamente grosso	36
3.1.2	Regime opticamente opaco & termicamente grosso	37
3.2	Relações de Absorção	38
4	Teoria do Efeito de Lente Térmica	42
4.1	Intensidade do Sinal de Lente Térmica	43
4.2	Modelo Completo para a Lente Térmica	44
4.2.1	O perfil de variação de temperatura	45
4.2.2	A variação de caminho óptico	47
4.2.3	A variação de Fase e a Eficiência Quântica	48
5	Materiais e Métodos	50
5.1	Vidros LSCAS:Pr ³⁺ /Yb ³⁺	50
5.1.1	Preparo das amostras	51
5.1.2	Espectro de Absorção Óptica	52
5.2	Montagem Experimental - PAS	52
5.2.1	Espectroscopia Fotoacústica em Célula Convencional	53
5.2.2	Eficiência Quântica de Geração de Calor	54
5.2.3	Método de Separação do Sinal PA pela Fase	54
5.2.4	Espectrometria Fotoacústica em Célula Convencional	55
5.3	Montagem Experimental - TL	56
5.4	Montagem Experimental - PL	57
5.4.1	Tempo de Decaimento Radiativo	59

6	Resultados e Discussão	61
6.1	Espectroscopia de Absorção	61
6.2	Espectroscopia Fotoacústica	63
6.2.1	Tempo de decaimento não-radiativo	65
6.3	Espectroscopia de Fotoluminescência	68
6.3.1	Tempo de Vida	77
6.4	Eficiência Quântica e Eficiência de Transferência	82
6.4.1	via Tempo de Vida	82
6.4.2	via Efeito PA	85
6.4.3	via Efeito TL	88
7	Conclusões	92
A	A Lei de Beer-Lambert	101
B	A Equação de Difusão de Calor	104
C	Publicações	108

Capítulo 1

Introdução

Até onde sabemos, no amadurecimento da consciência humana, a observação e o desejo pelo entendimento de fenômenos naturais se tornaram algo intrínseco ao ser. A interação entre corpos em contato, ou à distância, perturbou e ainda perturba a mente de grandes pensadores. No mundo dos maiores mistérios habita a interação entre a luz e a matéria, outras duas assombrações para o mundo racional. Neste contexto, nossos antecessores foram capazes de avançar diretamente rumo ao entendimento do que é, de fato, esta dança incansável entre estes objetos que formam tudo que há.

Ao estudo da luz, atribui-se a óptica, uma das áreas mais antigas e ativas no cenário da Física Contemporânea, contando com personalidades como Aristóteles e Euclides definindo a cor e o observável; Sir Isaac Newton fabricando equipamentos e fornecendo a primeira definição deste até então “objeto” [1], Christiaan Huygens em 1690 confrontando o modelo corpuscular e alegando que a luz se tratava de algo similar a uma onda [2], Thomas Young fornecendo provas a favor da teoria ondulatória [3], James Clerk Maxwell demonstrando matematicamente que a luz de fato pode ser descrita por equações de onda unificadas a partir do eletromagnetismo [4] e, mais recentemente, Albert Einstein anunciando que, ao mesmo tempo, a luz era composta por pequenas partículas nomeadas “fótons” [5]. Desde então, tal objeto misterioso foi categorizado como algo que possui características tanto de onda quanto de partícula.

Para o estudo da matéria não foi diferente e também teve o seu início nos primórdios da filosofia natural. Os primeiros experimentos e pensamentos vieram muito antes dos gregos, com os ditos Alquimistas¹, que perceberam que interações inesperadas poderiam acontecer quando processos bem definidos fossem realizados de forma específica entre dois reagentes.

¹A palavra “alquimia” se origina de *khemeia*, uma palavra egípcia associada à cultura de preservação de corpos com o uso de metais e líquidos a fim de preparar o corpo para a ida ao mundo dos mortos. Os praticantes deste

Os segredos sobre o que de fato ocorria nestes experimentos só podiam vir de uma pergunta: O que são os reagentes? Ou melhor, o que é a matéria? Os gregos, mais uma vez, foram os precursores dessas perguntas. Filósofos como Tales de Mileto e Heráclito de Éfeso defendiam ideias de que tudo se baseia em um dos quatro elementos naturais². Posteriormente surgia a ideia de Leucipo e Demócrito, que dizia que tudo é formado de dois principais componentes indivisíveis: o átomo e o vazio. O átomo foi conjecturado como um objeto que pode se mover no vazio e se aglomerar, dando origem às diferentes formas que conhecemos e percebemos no mundo macroscópico. Tal teoria foi criticada por muitos, inclusive Aristóteles, porém apoiada por muitos outros, tal como Epicuro, que levou esta ideia para um segundo patamar dizendo que os átomos não são somente indivisíveis, mas também eternos, imutáveis e incorruptíveis.

Dando um salto na linha do tempo, J.J. Thomson em 1897 realizou experimentos que mudaram para sempre a percepção dos fenômenos naturais. O físico britânico havia conseguido “partir” o átomo, descobrindo o elétron, uma partícula cerca de 2.000 vezes mais leve que o átomo de hidrogênio, o elemento mais leve conhecido³ [6]. Em 1911, Ernest Rutherford realizou experimentos que mostravam a existência de espaços vazios no átomo e que, ao mesmo tempo, o núcleo positivo era algo muito mais denso do que as partículas negativas ao seu redor [7]. Não muito tempo depois, em 1913, Niels Bohr desenvolveu um modelo que previa a existência de “órbitas” circulares bem definidas onde os elétrons podiam habitar, podendo saltar entre níveis mas nunca estar no intermédio destes [8].

Conforme os experimentos se tornaram mais sofisticados, inconsistências começaram a surgir na teoria da matéria bem como aquelas encontradas para explicar a luz. Aparentemente, as partículas massivas formadoras de tudo também se comportavam como ondas e poderiam ser descritas por uma teoria ondulatória. Em 1924, baseado em Max Planck e outros, Louis de Broglie enunciou que para descrever as propriedades da matéria corretamente, bem como da própria luz, seria necessário não somente fazer um tratamento teórico como onda ou partícula, mas sim como ambos ao mesmo tempo. Deste período em diante, os objetos formadores da matéria devem estar associados a uma onda, cujo comprimento de onda pode ser determinado e suas interferências com outras ondas podem ser previstas [9].

ritual eram adoradores do deus Thot, o senhor do conhecimento. Mais tarde, os gregos associaram este deus a Hermes, e a alquimia passou a ser definida como uma Arte Hermética.

²Para Tales de Mileto, o elemento gerador de tudo é a água, uma vez que o ar possui umidade, os seres possuem água e até mesmo os minerais possuem certo grau de água em sua composição. Para Heráclito de Éfeso, o elemento principal é o fogo.

³Para J.J. Thomson, o átomo é composto de partículas de carga negativa em equilíbrio e em repouso acima de um objeto positivamente carregado.

Portanto, fica evidente que durante anos de experimentação e teorização diversos tipos de interação entre a luz e a matéria foram observados e questionados. Dentre estas, encontram-se os fenômenos fototérmicos, consequência da incidência de radiação e da posterior geração de calor. Nessa área, o maior interesse não é somente a descrição do fenômeno, mas também o entendimento dos efeitos que dele surgem, desde o aumento de temperatura até a indução de mudanças em outras propriedades físicas e termodinâmicas do material. Quando tais propriedades são avaliadas no tempo ou no espaço, é possível determinar diversos parâmetros, que são inviáveis de serem obtidos por métodos convencionais por possuírem menor precisão ou por serem de difícil aquisição.

Dentre as técnicas fototérmicas, encontram-se algumas técnicas *pump-probe*⁴, como por exemplo a Deflexão Fototérmica (PD), Lente Térmica (TL), Espelho Térmico (TM) [10] e Efeito Miragem [11]. Além disso, existem ainda as técnicas com detecção acústica, onde as propriedades são avaliadas via monitoramento da variação de pressão estimulada, por exemplo, pela variação de temperatura na superfície da amostra após uma absorção óptica anterior [12].

As técnicas fototérmicas são amplamente utilizadas no estudo de materiais por permitirem a investigação de propriedades térmicas e ópticas de forma não destrutiva e altamente sensível. Baseadas na absorção de radiação eletromagnética e na consequente geração de variações térmicas, essas técnicas possibilitam a análise de características como difusividade térmica, condutividade e presença de defeitos estruturais. Sua aplicação abrange desde a pesquisa acadêmica até a indústria, sendo fundamentais para o desenvolvimento de novos materiais e a melhoria de processos tecnológicos. Dessa forma, o uso dessas técnicas tem contribuído significativamente para a compreensão e otimização de diversos sistemas materiais.

Este trabalho apresenta um estudo sobre processos de transferência de energia entre agentes absorvedores de radiação quando incorporados em uma matriz, mais especificamente, Pr^{3+} e Yb^{3+} em vidros LSCAS. O intuito do estudo é demonstrar o uso das técnicas fototérmicas, em especial o efeito Fotoacústico e de Lente Térmica, como ferramentas para se obter o parâmetro de eficiência quântica de luminescência quando processos de transferência ocorrem entre os agentes absorvedores.

Para tanto, a dissertação está dividida da seguinte forma:

⁴Nesse tipo de técnica, um laser de excitação incide no material e a absorção da energia deste por um material gera calor, causando uma variação estrutural que por consequência perturba um laser de prova. Essa perturbação pode ser utilizada para extrair propriedades térmicas e mecânicas do material sob estudo.

No Capítulo 2, uma revisão histórica do desenvolvimento das técnicas fototérmicas utilizadas é fornecida, bem como os avanços recentes do uso destes efeitos. Complementarmente, recentes estudos em vidros dopados e codopados com Itérbio e Praseodímio são apresentados ao leitor a fim de apontar a importância do estudo desse sistema nas aplicações que convêm a estas terras raras.

No capítulo 3, modelos relacionados ao efeito fotoacústico são apresentados. A teoria para a célula convencional é desenvolvida e discutida no âmbito da obtenção dos tempos de decaimento não radiativo em certos regimes térmicos e ópticos. Dificuldades já conhecidas do modelo para a obtenção da eficiência de geração de calor são apontadas e uma relação comparativa mais simples é relatada.

No capítulo 4, o modelo completo do efeito de lente térmica em sólidos é discutido, também com o objetivo de explicitar a obtenção da eficiência de geração de calor a partir da variação de fase do sinal de lente térmica.

No capítulo 5, o processo de sintetização dos materiais utilizados é apresentado, bem como os arranjos experimentais das técnicas utilizadas tanto para a caracterização óptica quanto para a extração das eficiências de geração de calor e transferência de energia. As equações para os parâmetros de interesse são também explicitadas neste capítulo.

Os resultados finais são relatados no capítulo 6, juntamente com o tratamento de dados e a obtenção das eficiências. Discussões são feitas a respeito da utilização destes materiais como bons agentes emissores na região do infravermelho próximo, tendo em vista os processos de interação entre os íons.

No último Capítulo são apresentadas as conclusões deste trabalho.

Nos apêndices A e B são apresentados detalhes da obtenção da Lei de Beer e da Equação de Difusão, formulações importantes para o entendimento teórico dos fenômenos fototérmicos. No apêndice C, estão listados os trabalhos publicados e sob produção durante o período de mestrado, com reprodução das primeiras páginas de cada um deles.

Capítulo 2

Revisão e Desenvolvimento

2.1 Física das Ondas Térmicas

As ondas térmicas não são uma entidade física muito bem definida, e há discussões constantes a respeito do seu comportamento natural [13], [14]. De qualquer forma, o tratamento da propagação de calor como uma onda térmica faz sentido experimental, e fazer isso matematicamente traz resultados teóricos satisfatórios para a previsão de acontecimentos nos processos fototérmicos. Sua existência ocorre, dentre outras possíveis situações, primordialmente devido à absorção de radiação eletromagnética, promovendo elétrons no nível fundamental para níveis excitados. No processo de decaimento, os elétrons em níveis excitados devem devolver a energia recebida de alguma forma e, uma dessas maneiras, é a geração de calor. Macroscopicamente isso ocorrerá em todos os pontos por onde a radiação passou e foi absorvida pelo material, situação que foi considerada por August Beer e Johann Heinrich Lambert para expressar o decaimento de intensidade da luz ao percorrer um caminho finito de material em função do coeficiente de absorção do mesmo. A lei de Beer-Lambert se tornou uma das equações mais fundamentais para a espectroscopia, indispensável para a análise e interpretação dos dados, sendo esta aprimorada por R. Luther em 1913, quando definiu o termo “*Extinktion*”, equivalente à absorbância [15]. O trabalho dos físicos envolvia a espectrometria da atmosfera, publicado no livro “*Grundriss des photometrischen Calcüles*” em 1854. Segundo Beer, a lei de Beer-Lambert assume, de forma simples, que a diminuição da intensidade da luz transmitida através de um corpo homogêneo e infinitesimalmente fino é proporcional à intensidade incidente e à espessura. Isso leva à equação diferencial proposta por Bouguer e, a solução final

dada por Lambert, se dá como segue,

$$I_T(x) = I_0 e^{-\beta x}, \quad (2.1)$$

em que I_0 representa a intensidade incidente do feixe e β é o coeficiente linear de absorção óptico do material. Para o estudo na época, na atmosfera, as perdas por reflexão poderiam ser consideradas quase nulas devido ao índice de refração do ar. No geral, existem pelo menos quatro efeitos que a luz pode sofrer quando atravessa de um meio para outro: espalhamento, reflexão, transmissão e absorção. Para os efeitos fototérmicos, é suficiente considerar que a luz refletida, espalhada e transmitida não contribuem para a geração de calor e, portanto, a intensidade óptica absorvida pela amostra (I_A) pode ser escrita como,

$$I_A = I_0 - I_T \implies I_A(x) = I_0(1 - e^{-\beta x}) \approx I_0 \beta l e^{-\beta x}. \quad (2.2)$$

Um desenvolvimento detalhado da Equação (2.1) para $n > 1$ camadas pode ser encontrado no Apêndice A. Dada a intensidade absorvida ao longo do caminho, surgirá uma taxa de produção de calor proporcional a esta quantidade absorvida. Chamando essa taxa de calor espacial gerada de $Q_s(x)$, temos que,

$$Q_s(x) = \eta \frac{I_A(x)}{l}, \quad (2.3)$$

em que η é a eficiência de conversão de radiação em calor e l é a espessura do material. Esta quantidade é necessária pois, uma vez que é determinada, ela servirá como fonte na Equação de Difusão do Calor (Apêndice B), que é a chave principal para modelar os efeitos fototérmicos, dentre eles o efeito fotoacústico e o efeito de lente térmica,

$$D_T \nabla^2 T(\vec{r}, t) - \frac{\partial T(\vec{r}, t)}{\partial t} = -\frac{Q_{fonte}(\vec{r}, t)}{c_p \rho_v}, \quad (2.4)$$

com D_T , c_p e ρ_v sendo a difusividade térmica, calor específico e densidade volumétrica do material, respectivamente.

2.1.1 O primeiro fenômeno fototérmico

Em 1881, Alexander Graham Bell foi o primeiro a utilizar experimentalmente o efeito fototérmico ao iluminar diferentes membranas metálicas conectadas a um tubo com um feixe solar focado e rapidamente modulado, resultando na “emissão” de ondas acústicas que, segundo o

mesmo, eram audíveis [16]. Este experimento levou à construção do *Photophone*, um aparato para a produção de som a partir da incidência de luz. Conforme a hipótese de Bell foi sendo confirmada e mais experimentos foram sendo realizados, outros pesquisadores, tais como M. Mercadier, J. Tyndall, W. C. Röntgen e W. H. Preece, iniciaram a busca pela explicação do fenômeno em todos os tipos de substâncias ¹ [17]–[19]. C. S. Tainter, em especial, efetuou avanços importantes para a eficiência do experimento. Como exemplo, testando acoplar tecidos ao tubo, percebeu que aqueles com cores mais próximas ao preto produziam um som extremamente alto. Ao colocar um pedaço de vidro com uma das superfícies escurecida virada para a fonte de luz, Bell e Tainter notaram que o som produzido possuía intensidade suficiente para ser ouvido de muito longe. Neste ponto, ambos estavam, sem saber, descobrindo também os amplificadores. O fenômeno foi explicado por eles como um efeito de expulsão dos gases presos nos poros do material ao sofrer aquecimento e posterior absorção de gases ao interromper o feixe, uma vez que materiais porosos produziam uma resposta muito melhor do que qualquer outro tipo de amostra testada. No mesmo ano, Preece forneceu uma segunda explicação discordante com a de Bell, ao propôr que na verdade o que ocorre é apenas uma expansão e contração do ar em contato com a superfície de forma modulada, gerando o efeito acústico [18]. Ainda, Lord Rayleigh [20] fez a sua contribuição ao mostrar que o aquecimento desigual de um disco sólido pode, de fato, produzir expansão e, portanto, não pode ser negligenciado.

Posterior a isso, experimentos com líquidos também foram realizados, porém, as condições experimentais deveriam ser ideais para que algum sinal fosse devidamente audível. Para este estado da matéria, os maiores sinais foram obtidos para o Éter Sulfúrico e Cloreto de Cobre. Ainda, experimentos com gases também foram realizados em contribuição de Bell com Tyndall [17], que pensava que as ondas sonoras eram originadas devido às rápidas variações de temperatura na superfície do material investigado. Para este caso, os maiores efeitos vieram dos experimentos com vapor de água, dióxido de carbono, éter sulfúrico, álcool, amônia, iodo, mercúrio e peróxido de nitrogênio. Na Figura (2.1), é exposta a ilustração do arranjo experimental utilizado para muitos dos experimentos supracitados. Posteriormente a Bell, os avanços a respeito dos efeitos fototérmicos foram quase nulos devido à falta de tecnologia em termos de sensores, microfones, amplificadores e fontes de radiação eficientes.

¹“(…) *i have devised a method of producing sounds by the action of an intermittent beam of light (...). Indeed, the method is specially adapted to testing the generality of the phenomenon we have discovered, as it can be adapted to solids, liquids, and gases*” - Trecho retirado de uma carta de Bell a Tainter, em 1880, anunciando a sua descoberta.

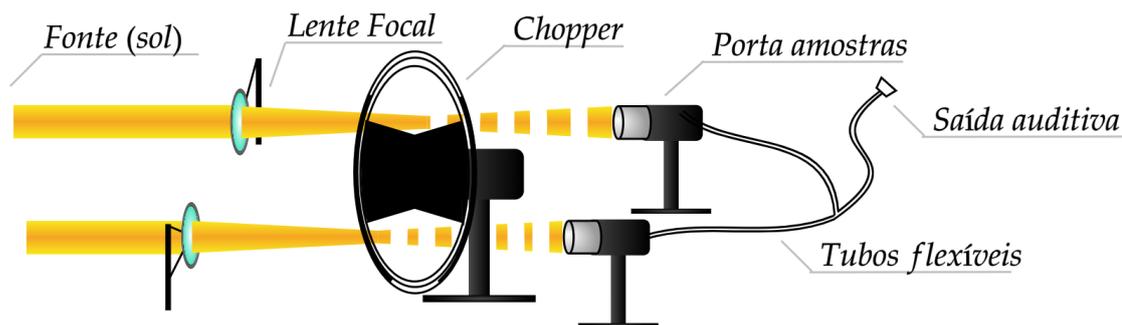


Figura 2.1: Esquema do Fofone Acústico de A. G. Bell: um feixe de luz é recebido por duas lentes convergentes, levando a luz até o foco, onde se encontra o disco de modulação. Os dois materiais que deseja-se comparar ficam localizados em paralelo, isolados, porém ligados aos tubos flexíveis que se comunicam com a saída de audição do usuário.

Em resumo, o início das descobertas fototérmicas foi conturbado e, conceitualmente, não pareciam haver concordâncias. Embora muitos experimentos estivessem sendo feitos, a teoria por trás da termodinâmica envolvida não era clara. Em adendo às hipóteses de Bell, Preece e Tyndall, o matemático e físico G. G. Stokes realizou sua colaboração. Em uma nota adicional ao trabalho de Preece [18], Stokes sugere que o efeito surge do contato entre as moléculas do gás e a superfície do material e, sendo assim, quando este libera calor para a vizinhança, a energia cinética do gás sofre um acréscimo e o movimento faz com que a pressão na vizinhança seja alterada, bem como o volume da região afetada pelo gradiente, produzindo assim os ruídos audíveis. Os experimentos apontavam que Stokes foi certo na proposta, pois ao injetar um gás cujo tamanho médio esperado das moléculas fosse maior, o ruído também era amplificado.

Todas essas recentes descobertas a respeito da produção de sinal sonoro devido à geração de calor levaram a testes em todos os tipos de sólidos, líquidos e gases possíveis para a época. Experimentos esses que resultaram em diversas relações entre a intensidade do sinal audível e o tamanho das partículas do material, a coloração da amostra, o estado físico da matéria etc. Ademais, essas pioneiras investigações mostraram que problemas envolvendo interação luz-matéria necessitavam de uma teoria matemática melhor desenvolvida e, para além disso, uma forma para descrever a solução de temperatura no sistema. Apesar dos avanços, o desenvolvimento do efeito fotoacústico entrou em esquecimento principalmente pois o “sensor” experimental utilizado para a maioria dos experimentos era o próprio ouvido humano, fator que fazia com que as medidas não fossem nem quantificáveis e nem comparáveis. Mais tarde, A. G. Bell vendeu sua patente do recente desenvolvido *photophone* para a companhia *Bell's Telephone*, que investiu fortemente em laboratórios e produção de tecnologia, fato que, cerca de 80 anos depois, traria frutos à teoria fotoacústica.

Em 1971, dois cientistas da *Bell Labs* (Chandra K. N. Patel e L. B. Kreuzer) surgiram com a proposta de utilizar o efeito acústico em gases, chamado na época de método calorimétrico (ou efeito optoacústico) para investigar a concentração do gás poluente NO no ar atmosférico [21]. A técnica se mostrou chamativa para o caso pois, diferente de outras, esta era capaz de atuar em gases com baixíssimos coeficientes de absorção. Na época, a tecnologia já havia se desenvolvido o suficiente ao ponto de existir a célula fotoacústica mais sensível e uma fonte de radiação coerente e monocromática (laser). Em contribuição, W. R. Harshbarger e M. B. Robin [22] demonstraram que para que o microfone capacitivo efetivamente capturasse um sinal auditivo, é necessário que a pressão no interior da célula sofra uma variação (δp). Pela primeira vez, o sinal fotoacústico de uma amostra padrão altamente absorvedora (carvão ultrapur) foi obtido e utilizado como fator de correção, o que se mostrou necessário para uma medida correta. Sendo este material um absorvedor quase perfeito, a normalização impede que o espectro sempre decaia para maiores comprimentos de onda, já que fótons de maior frequência são mais energéticos do que aqueles de menor frequência. Por último, os pesquisadores foram capazes de performar experimentos iluminando e detectando a superfície frontal, e notaram que o sinal obtido é maior do que quando a radiação é incidida na superfície traseira e detectada na superfície frontal. Para minimizar essa diferença, tanto a espessura da amostra quanto o volume da célula deveriam ser minimizados. Em adendo, tornou-se claro que o fenômeno dependia, ainda, de tempos característicos de difusão de calor (τ_β). Este trabalho, devido à sua aplicação, fez com que o efeito fosse colocado mais uma vez sob os holofotes.

Em 1973, Allan Rosencwaig retomou os estudos do fenômeno aplicado a sólidos, buscando uma modelagem capaz de extrair parâmetros ópticos e térmicos da amostra analisada [23]. Segundo o mesmo, o sinal fotoacústico obtido seria algo do tipo,

$$S_f \propto I(\omega)\hbar\omega p_\alpha(\omega)f_\delta(\omega)f_\gamma(\omega), \quad (2.5)$$

em que $I(\omega)$ representa o espectro de intensidade de emissão da fonte, $p_\alpha(\omega)$ é a probabilidade dos fótons incidentes serem absorvidos, $f_\delta(\omega)$ é a fração de energia convertida em fônons ou calor por decaimento não radiativo e $f_\gamma(\omega)$ a porção da energia de fônon que é transmitida ao gás na superfície na forma de energia cinética. Ademais, considerações a respeito do espectro do grafite puro como amostra padrão são feitas, mostrando que, neste caso, os únicos termos que de fato interferem no formato e amplitude de sinal são a energia dos fótons ($\hbar\omega$) e $I(\omega)$. Assumindo que o termo de eficiência $f_\gamma(\omega)$ é igual para qualquer sólido, então o espectro deste

normalizado pelo padrão será proporcional a $p_\alpha(\omega)f_\delta(\omega)$, fornecendo informações da absorção de energia. Este espectro obtido por Rosencwaig, de grande importância para a realização do experimento, está exposto na Figura (2.2).

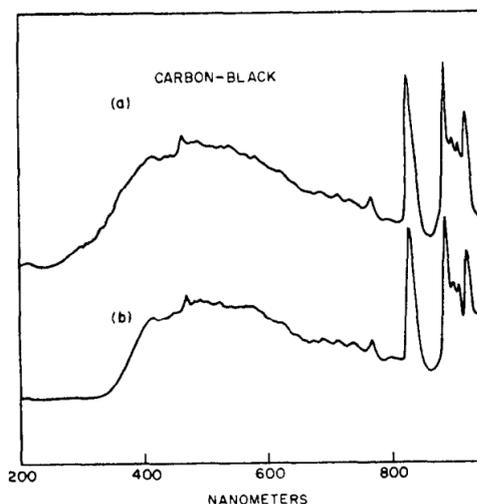


Figura 2.2: (a) Espectro fotoacústico do grafite ultrapuro sob excitação por lâmpada de arco xenônio e (b) espectro de emissão da lâmpada de arco xenônio. Reproduzido de [23].

Por fim, em seus escritos, o espectro fotoacústico normalizado tanto de um cristal altamente absorvedor (Cr_2O_3), quanto de pós solubilizados e não solubilizados são apresentados, mostrando as principais vantagens em efetuar este tipo de espectroscopia em comparação com outras. No mesmo ano, estudos foram realizados com amostras biológicas de Citocromo C na forma solubilizada e em pó, em sangue, células vermelhas isoladas e hemoglobina [24]. Pela primeira vez, surge a ideia formal e indicativos de que o sinal possuía como seu principal motivo a transferência (difusão) modulada do calor gerado pela amostra para o gás em contato com a superfície e, simultaneamente, $f_y(\omega)$ parecia não influenciar fortemente no espectro obtido. Em 1975, o mesmo autor publicou um trabalho intitulado “*A New Tool for Investigation of Solids*” onde foram explicitados os princípios fundamentais dessa técnica e comentados trabalhos anteriores possíveis de serem avaliados com o fenômeno [25]. Uma das vantagens apontadas pelo autor seria a possibilidade de obter um espectro semelhante à absorção de qualquer tipo de amostra uma vez que apenas a radiação que se tornou calor geraria variação de pressão, não importando problemas como o espalhamento ou a reflexão. Rosencwaig revela a possibilidade de aplicação em diversos materiais, apresentados na Tabela (2.1).

No mesmo ano, mais um trabalho do mesmo autor foi realizado a fim de apresentar uma modelagem teórica do fenômeno em sólidos. A teoria se baseava no decaimento não radia-

Tabela 2.1: Diferentes tipos de materiais passíveis à análise utilizando Espectroscopia Fotoacústica [25].

Material	Aplicabilidade
Materiais isolantes (pó e <i>bulk</i>)	Bandas de absorção óptica;
Semicondutores (pó)	Medida do <i>band-gap</i> ;
Metais (pó)	Espectro de perda de reflexão;
Amostras Biológicas (solução e <i>in vivo</i>)	Bandas de absorção óptica, separação de camadas;
Materiais luminescentes (pó)	<i>Quenching</i> da luminescência;
Reagentes fotoquímicos (pó)	Espectro de ativação fotoquímica.

tivo de elétrons de forma instantânea e com 100% de eficiência. Partindo da suposição de que a expansão e contração do próprio material não são a principal causa do sinal fotoacústico, então este seria gerado devido a um fluxo de calor na interface material/gás de forma periódica, baseado na Equação de Difusão de Calor, Equação (2.4), porém, com fonte modulada. A Figura 2.3 expõe o arranjo experimental utilizado à época.

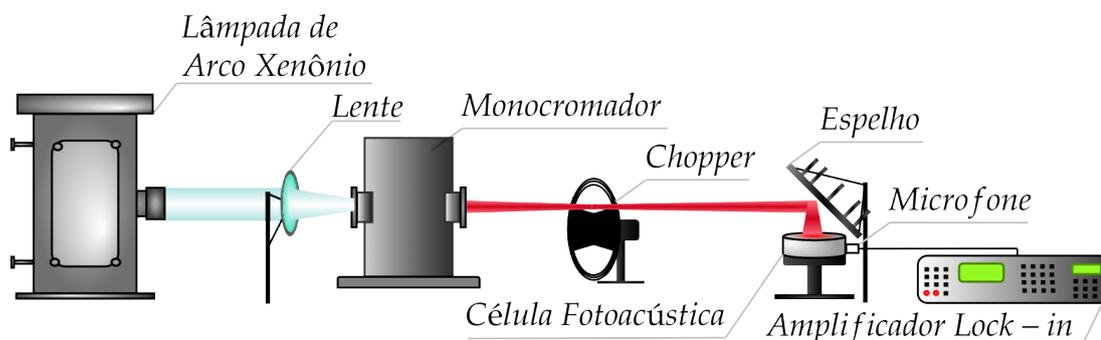


Figura 2.3: Espectroscopia Fotoacústica: esquema experimental para os experimentos realizados por Allan Rosencwaig [26].

Finalmente, A. Rosencwaig em colaboração com A. Gersho expandiram a teoria para expressões aproximadas à equação geral de forma que, realizando o experimento em comprimento de onda fixo, porém varrendo a frequência de modulação, foi possível classificar o regime térmico e óptico da amostra. Isso tornou possível a extração de resultados numéricos relacionados à difusividade térmica e ao coeficiente de absorção óptico do material em questão [27]. No mesmo ano, Aamodt *et al.* contribuíram com a teoria ao considerar a equação de transporte térmico completa, que considera a velocidade finita de propagação da onda térmica, sendo a velocidade do som e, como consequência, gera duas componentes de contribuição da

temperatura denominadas “contribuição térmica” (ou não-propagante) e “contribuição acústica” (ou propagante) [28]. Kirkbright e Adams, no ano posterior (1977), realizaram pesquisas em amostras com dupla camada e apontaram para a problemática da fase, que não se mantinha constante, resultante do tempo associado à transição através da superfície intercamadas. Ao estudar o grau de separação entre os espectros das duas faces e, sabendo a espessura de cada um, foram capazes de determinar a difusividade térmica de ambos os materiais [29].

Ainda relacionado à fase do sinal fotoacústico, Merkle *et al.* propuseram a medida do tempo de decaimento não radiativo de um estado excitado (relaxação térmica) a partir das medidas comparativas de espectroscopia fotoacústica e luminescência [30]. Em 1979, mudanças na teoria usual de Rosencwaig foram implementadas por A. Mandeli *et al.* quando estes propuseram a inclusão de dois tempos característicos associados à propagação do calor no meio (τ_β) e ao decaimento não radiativo (τ) [31].

No mesmo período, McDonald e Wetsel propuseram algo mais geral para resolver o sinal fotoacústico em função da frequência, considerando um segundo mecanismo que pode também ser utilizado para descrever sólidos, porém, é mais evidente em líquidos, trazendo ajustes experimentais em sal de sódio vermelho de fenol em água destilada, considerando o coeficiente de expansão do material e partindo do pressuposto de que toda a extensão da amostra também sofre expansão e contribui como um pistão mecânico para o sinal fotoacústico [32]. Mais recentemente, um terceiro mecanismo foi implementado por Rousset *et al.* ao considerar gradientes de temperatura na superfície do material para sólidos elásticos e, como consequência, surge uma deformação do tipo “arco” [33], [34].

Em resumo, fica claro que o efeito pode ser observado com um aparato simples, sendo necessário apenas um material absorvedor no interior de uma célula vedada com volume constante, uma fonte de radiação modulada e um microfone. A absorção desta radiação em certo comprimento de onda produzirá mudanças na temperatura da amostra, levando a flutuações de pressão correspondentes no interior da célula, que podem ser monitoradas por um microfone capacitivo sensível.

Quando utiliza-se a Espectroscopia Fotoacústica, trabalha-se com frequência fixa e, nesse caso, o resultado obtido se relaciona com o espectro de absorção óptica do material [29]. Por outro lado, quando escolhe-se um comprimento de onda fixo e varia-se a frequência de modulação, o resultado se relaciona com a absorção óptica do material em função do comprimento

de difusão térmico ². A Figura 2.4 resume os dois tipos de configuração convencionais exemplificados previamente.

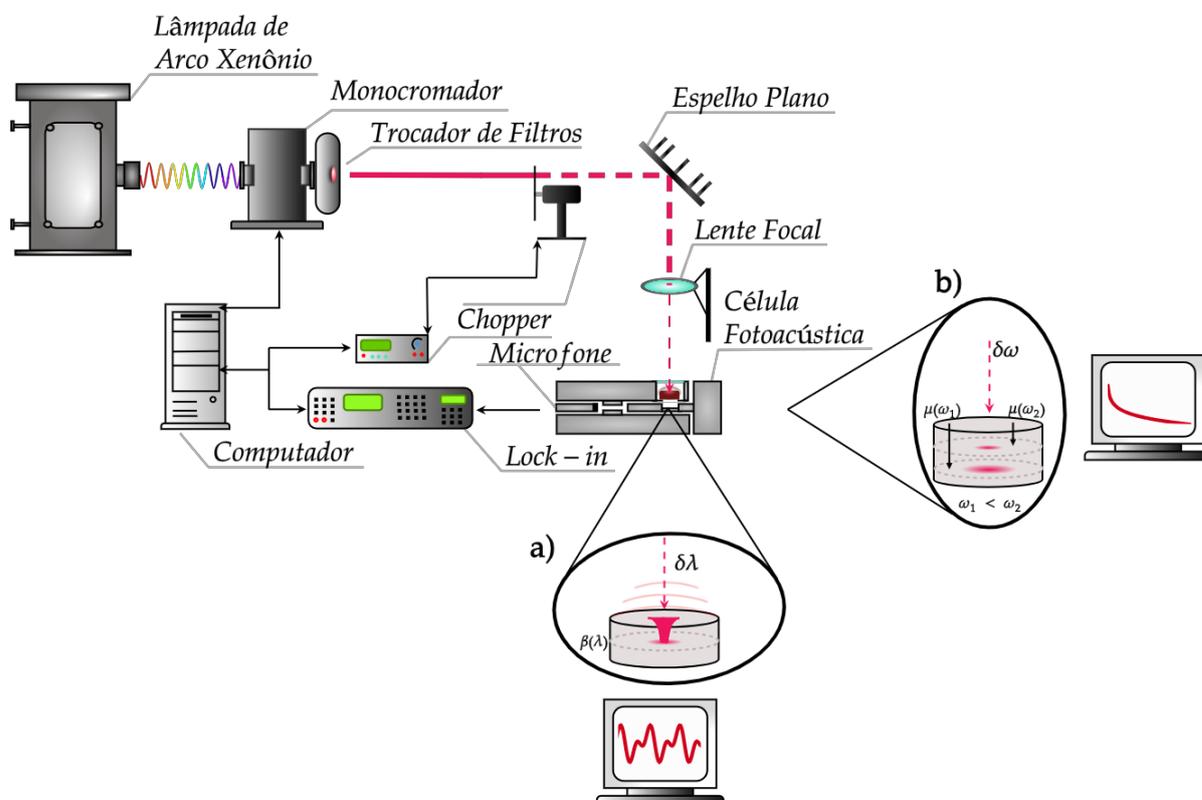


Figura 2.4: Diagrama de dois possíveis experimentos utilizando o Efeito Fotoacústico. Na subfigura (a) é exposta a Espectroscopia convencional ao variar o comprimento de onda incidente. Na subfigura (b) é exposta a Espectrometria ao variar a frequência de modulação da luz incidente. Adaptado de [35]

É importante ressaltar que, apesar de haver diversos esquemas experimentais para explorar este efeito, todas as modelagens matemáticas são feitas com base na relação com a frequência de modulação. Das vantagens que a técnica oferece, podem ser citadas as mais importantes [36]:

1. Em oposição às espectroscopias de transmitância ou refletância convencionais em que o sinal é proporcional ao fluxo através do material, ou refletido, a espectroscopia fotoacústica fornece dados que são proporcionais à energia absorvida, não importando a porcentagem refletida e/ou espalhada;

²O comprimento de difusão térmico (μ_j) indica a extensão da camada “j” que contribui para a geração do sinal fotoacústico

2. Espectros satisfatórios podem ser obtidos tanto para pouca quantidade de material com alta absorção óptica, quanto para grande quantidade de material com baixa absorção óptica;
3. Devido à liberdade fornecida pela célula fotoacústica, é possível realizar experimentos com quaisquer tipos de amostras desde que o volume de gás seja minimizado a fim de maximizar a variação de pressão interior;
4. A técnica é complementar à luminescência no estudo da eficiência quântica, uma vez que em bandas onde este fenômeno deveria ocorrer, se houver sinal fotoacústico, esta determinará a perda por geração de calor;
5. Como o sinal é proporcional à transferência de calor na interface material/gás, a técnica é capaz de avaliar a eficiência de transferência de calor entre um sólido e um gás.

Devido a essas propriedades e vantagens, seu uso aumentou muito no estudo da matéria condensada recentemente. Baesso *et al.* utilizaram a técnica para determinar os tempos de difusão e tempos de decaimento por meio do Método de Separação de Fase (MSPHi) combinado ao modelo fotoacústico em vidros silicatos dopados [37]–[39]. Bento *et al.* utilizou também a técnica com suas modificações para determinar a difusividade térmica de vidros silicatos transparentes, denominando o método de Técnica da fase de Dois Feixes (T2F). Mesquita, Cella e Neri [40]–[42] utilizaram o fenômeno em seus trabalhos a fim de estudar a influência da fotossíntese no efeito fotoacústico, e a forma de se obter parâmetros térmicos de folhas vegetais crescidas em diferentes condições utilizando tanto a célula convencional, quanto a recente Célula Fotoacústica Aberta (OPC) proposta por Perondi e Miranda [43]. Desde então, o efeito fotoacústico, com sua facilidade em ser experimentalmente modificado, continua sendo continuamente aproveitado e aplicado para a compreensão de propriedades térmicas e espectroscópicas de materiais.

2.1.2 Fenômeno de Lente Térmica

Em 1964, durante a tentativa de realizar a medição do espectro Raman de corantes orgânicos em solução aquosa, Gordon *et al.* utilizaram um esquema experimental cuja cubeta deveria ser disposta no interior de uma cavidade laser de He-Ne [44]. Curiosamente, as medidas demonstraram transientes de decaimento com tempo característico da ordem de segundos. Semelhantemente, os autores foram também capazes de detectar tal ocorrência em alguns sólidos.

Devido à ordem de grandeza desta constante de tempo obtida, o fenômeno foi categorizado como térmico. De prontidão, os autores propuseram algumas possíveis explicações para a existência do mecanismo, todas essas relacionadas à absorção de energia e posterior geração de calor. Acreditou-se que, ao realizar a incidência de um feixe laser no material, um aquecimento local surge, induzindo gradientes de índice de refração. Foi estimado que mínimas absorções ($\approx 10^{-4}m^{-1}$) poderiam ser capazes de gerar o efeito e, portanto, caracterizações ópticas de amostras muito transparentes poderiam ser agora efetivamente realizadas em termos do fenômeno descoberto. À descoberta foi dado o nome de Lente Térmica (LT), pois a variação do índice de refração do material produzia, globalmente, uma variação do caminho óptico do feixe laser, semelhante a um elemento óptico convencional. Como consequência, portanto, ao monitorar a potência do feixe laser, foi observada uma redução dessa propriedade provavelmente relacionada à atuação da amostra como uma lente divergente. Um esquema do arranjo experimental utilizado está ilustrado na Figura 2.5.

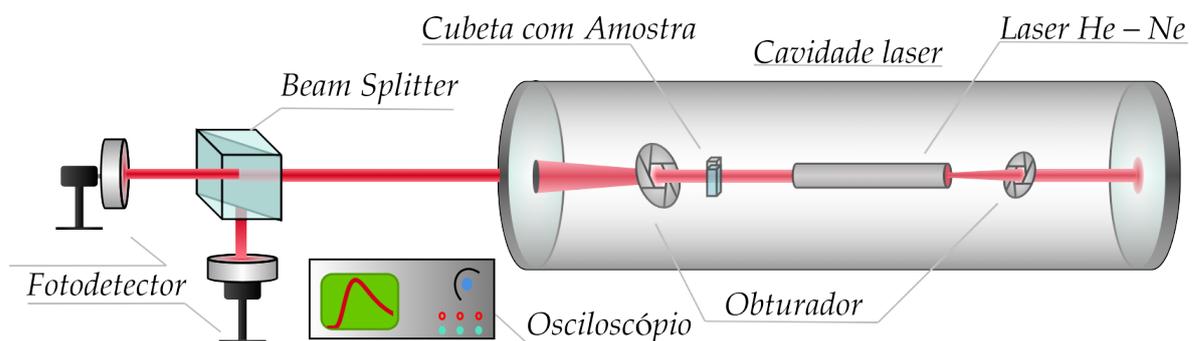


Figura 2.5: Montagem experimental no modo intracavidade utilizado na descoberta do fenômeno de Lente Térmica. Adaptado de [44].

A configuração intracavidade, entretanto, se mostrou precária na reprodutibilidade dos transientes, fato associado à dificuldade de alinhamento da amostra em relação ao caminho óptico do feixe laser. Devido a tal dificuldade e, dado que a obtenção do transiente de LT se demonstrou ser muito sensível a pequenas variações experimentais, obter uma segunda opção se mostrou indispensável. Os avanços vieram poucos anos depois, primeiramente com Rieckhoff demonstrando o mesmo efeito com medidas extracavidade [45] e posteriormente com Hu e Whinnery demonstrando o aumento de sensibilidade na detecção ao limitar a detecção ao centro do feixe de prova e ao posicionar a amostra após a cintura de foco do feixe [46].

Na mesma década, Long e Swofford utilizaram a montagem experimental já citada para realizar medidas de absorvidade em líquidos [47]. Como adendo, refinaram o experimento

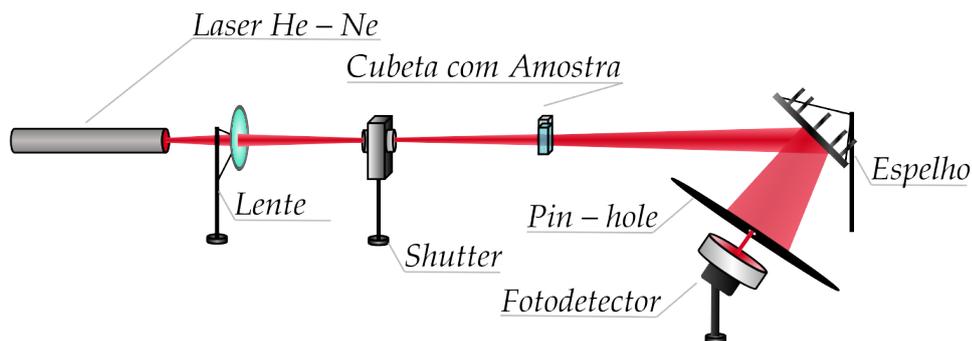


Figura 2.6: Montagem experimental no modo extracavidade utilizado para aprimorar a sensibilidade do fenômeno de Lente Térmica. Adaptado de [46].

ao adicionarem uma segunda fonte de emissão laser à montagem, responsável pela excitação e geração do fenômeno. Nesse modo de medida, o laser de excitação periodicamente excita a amostra, gerando o efeito LT de forma modulada. O segundo feixe, por outro lado, é responsável pela detecção do fenômeno ao atravessar a amostra sem ser absorvido, chegando ao fotodetector. Nesse esquema, os feixes estão colinearmente alinhados e, conseqüentemente, chegam juntos ao fotodetector. Para impedir que isso aconteça, um filtro óptico é disposto em frente ao detector, bloqueando o feixe de excitação. A Figura 2.7 representa o aparato utilizado.

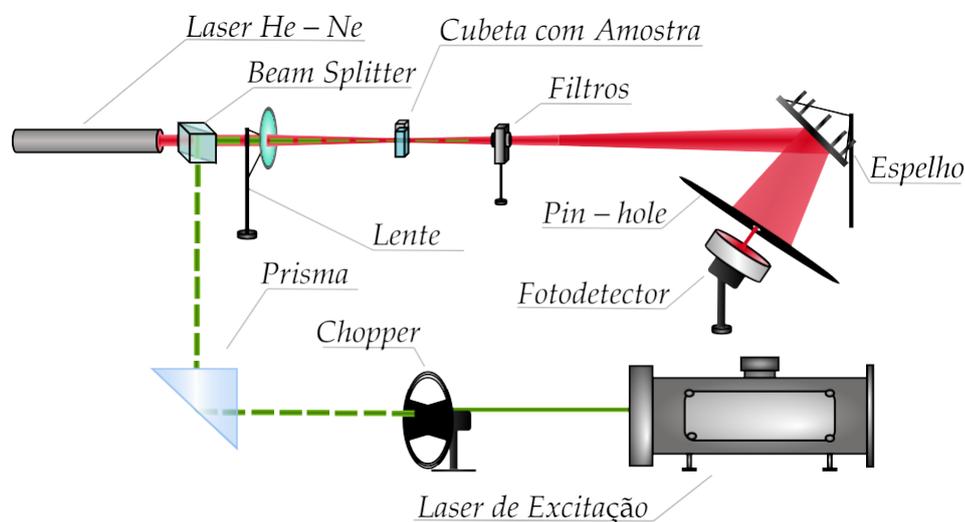


Figura 2.7: Montagem experimental no modo duplo feixe colinear utilizado para medidas de transientes do fenômeno de Lente Térmica. Adaptado de [47].

Juntamente aos grandes avanços experimentais, o tratamento teórico do transiente obtido vinha sendo desenvolvido. No entanto, foi em 1992 que Shen *et al.* desenvolveram uma expressão simples que tratou da propagação do feixe de prova após sofrer uma mudança de caminho óptico devido às variações do índice de refração da amostra sob estudo [48], utilizando ainda

dois feixes laser. É importante ressaltar que, até o presente momento, já havia modelos capazes de tratar o fenômeno, porém, somente em configurações experimentais específicas. Sheldon *et al.*, por exemplo, também consideraram a propagação aberrante do feixe e sua futura reconstrução por integral de difração de Fresnel [49], porém, a modelagem foi pensada para se adaptar ao modo casado dos feixes. Power, por outro lado, foi capaz de considerar o modo não colinear dos feixes, porém, o laser de excitação era pulsado [50], fato que altera o termo de fonte das equações diferenciais que descrevem o fenômeno. Shen *et al.* foram, portanto, os primeiros a propor um modelo teórico para descrever o transiente de lente térmica no modo descasado e não colinear para um laser contínuo e gaussiano. A Figura 2.8 esquematiza o aparato utilizado por Shen *et al.*

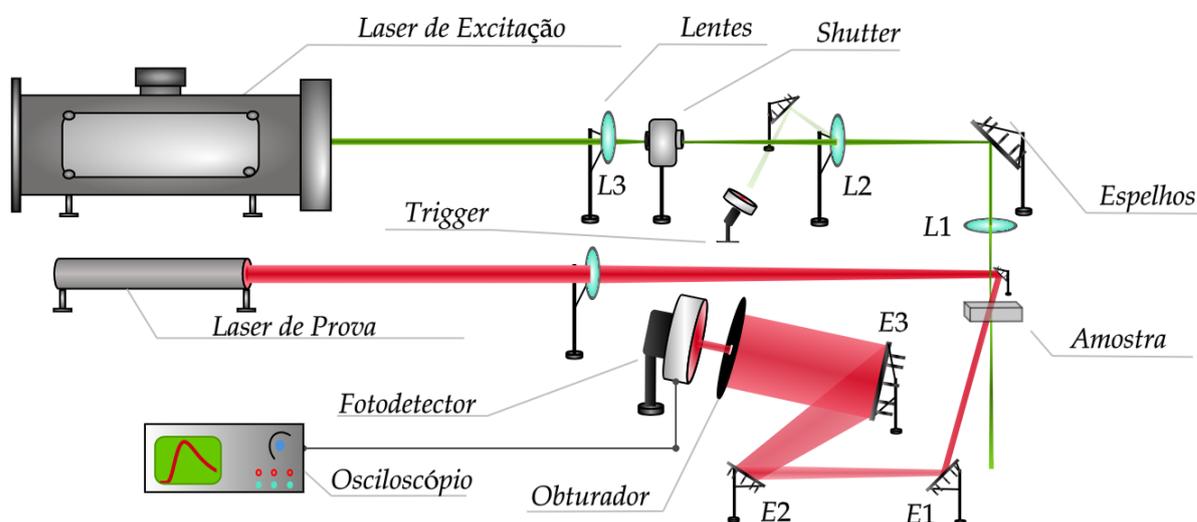


Figura 2.8: Montagem experimental no modo duplo feixe descasado utilizado para medidas de transientes do fenômeno de Lente Térmica. Adaptado de [48].

Esta última é, sem dúvidas, a mais utilizada das montagens quando se trata de realizar uma medida de LT. Sua vantagem sob as outras se encontra no fato de o alinhamento ser mais simples, com condições experimentais mais livres quando se compara com o modo intracavidade ou com o modo casado. Ademais, o fato de não utilizar filtros óticos para eliminar a detecção do feixe de excitação e o fato de não utilizar separadores de feixe faz com que uma maior potência seja entregue para a amostra em estudo.

Atualmente, diversos outros mecanismos foram identificados como geradores do comportamento de LT, sendo estes diferenciados tanto por sua magnitude quanto pela escala de tempo que se fazem visíveis. Em 2004, Pedreira *et al.* foram capazes de observar, ao investigar Cr(VI) sob diluição aquosa, um comportamento anormal do transiente de lente térmica induzido por

reação fotoquímica devido à excitação utilizada [51], [52]. Discriminar a ocorrência dos dois mecanismos foi possível teoricamente, confirmando a utilização desta técnica para o estudo quantitativo de reações deste tipo. Mais tarde, Malacarne *et al.* propuseram uma generalização do modelo teórico, tratando da existência da difusão de massa e, conseqüentemente, uma variação do índice de refração devido à variação local da concentração do elemento absorvedor. Nesse caso, os autores foram capazes de quantificar a contribuição do efeito de reação fotoquímica e do efeito de difusão de massa (Efeito Soret) para o transiente total [53]. Ainda, vindos dos mesmos autores, generalizações considerando a possível mudança de caminho óptico devido à expansão térmica e expansão elástica foram consideradas ao levar em conta a solução da equação termoelástica para o problema em questão. Nesse caso, Malacarne *et al.* obtiveram uma teoria generalizada semianalítica para a distorção total do feixe de prova, considerando agora perturbações geradas por estresses e tensões opto-mecânicas [54].

2.1.3 Outros fenômenos fototérmicos

Por mais que a seção anterior tenha focado no estudo histórico do desenvolvimento da espectroscopia fotoacústica e de lente térmica, estes não foram os únicos fenômenos fototérmicos descobertos desde o primeiro relato de Bell. A grande diferença entre todos estes se dá pelas maneiras de detectar a geração de calor, bem como a sensibilidade para medi-las. Bem como exposto na Figura 2.9, a parcela de energia envolvida em processos não radiativos gerando relaxação térmica ocorre por deexcitação, situação em que o elétron ocupa estados de energia cuja probabilidade de emissão é pequena. Este excesso de calor no sistema acarreta também uma variação de energia interna δU e, na seqüência, variação de outras propriedades termodinâmicas do material.

Os possíveis efeitos que podem surgir deste aumento de calor estão expostos na Figura 2.10.

A Radiometria Fototérmica (PTR) é uma técnica desenvolvida em meados de 1979 por Nordal e Kanstad, baseada em pulsos de radiação monocromática e subsequente detecção de mudanças na emissão de radiação térmica pela amostra. Esta técnica permite avaliação livre de contato com o objeto de estudo e não possui restrições quanto à condição óptica. O experimento pode ser aplicado tanto em sólidos quanto em líquidos, utilizando tanto uma fonte coerente quanto incoerente de radiação no infravermelho de forma modulada. O material precisa, por fim, sofrer uma variação de temperatura de forma que, no momento da medida, a temperatura seja a mais homogênea possível por todo o volume, não havendo gradiente de

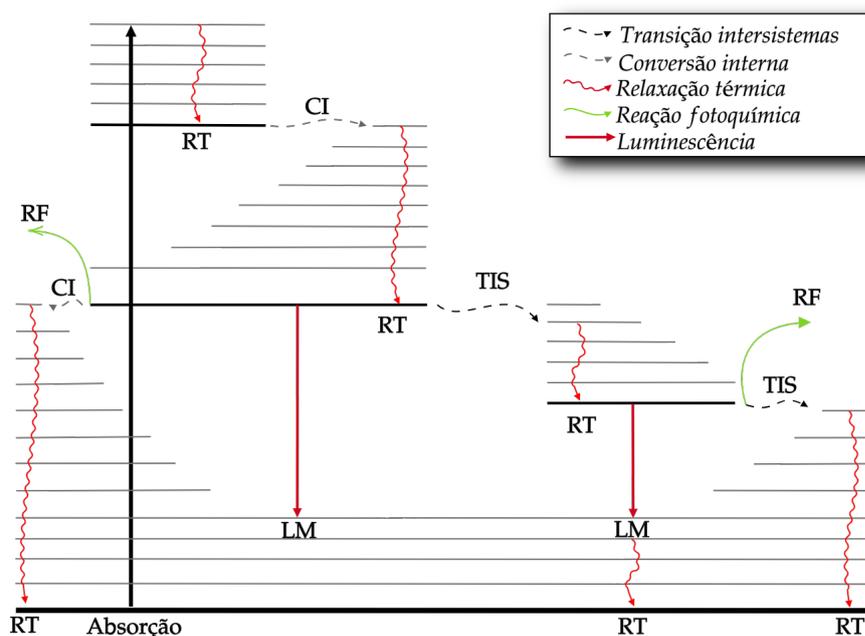


Figura 2.9: Diagrama de Jablonski: representação das possíveis transições energéticas do elétron excitado após um processo de absorção óptica.

temperatura. Por fim, a radiação térmica emitida pelo material é captada por um sistema de lentes e focada em um sensor, sendo esta medida repetida para diferentes temperaturas. Estudos feitos pelos mesmos autores mostram aplicações da técnica no entendimento de propriedades de folhas vegetais e células solares, comparando-se com o espectro obtido por espectroscopia fotoacústica [55], [56].

O Efeito Miragem foi desenvolvido nos arredores do ano de 1980 por Fournier *et al.* quando notaram que um laser de excitação poderia produzir no material, via aquecimento, uma variação do índice de refração do fluido que o envolve e, conseqüentemente, ocorria um desvio no caminho óptico de um segundo laser originalmente rente à superfície [11].

Mais recentemente, em 2008, Sato realizou trabalhos estudando um fenômeno semelhante, porém utilizando um mecanismo de detecção diferente. O efeito foi chamado de Espelho Térmico e aparece quando um laser de excitação incide sobre um material e a energia absorvida induz uma expansão superficial de acordo com um gradiente de temperatura formado, agindo como um espelho côncavo ou convexo para um segundo laser de prova [10], [57].

Este presente trabalho se preocupa em estudar a transferência de energia entre íons em matrizes vítreas com baixa concentração de sílica com a ajuda da Espectroscopia Fotoacústica (PAS) e da Espectroscopia de Lente Térmica (TLS). No que tange a estes assuntos, é necessário, portanto, entender alguns aspectos característicos especificamente destes tipos de materiais,

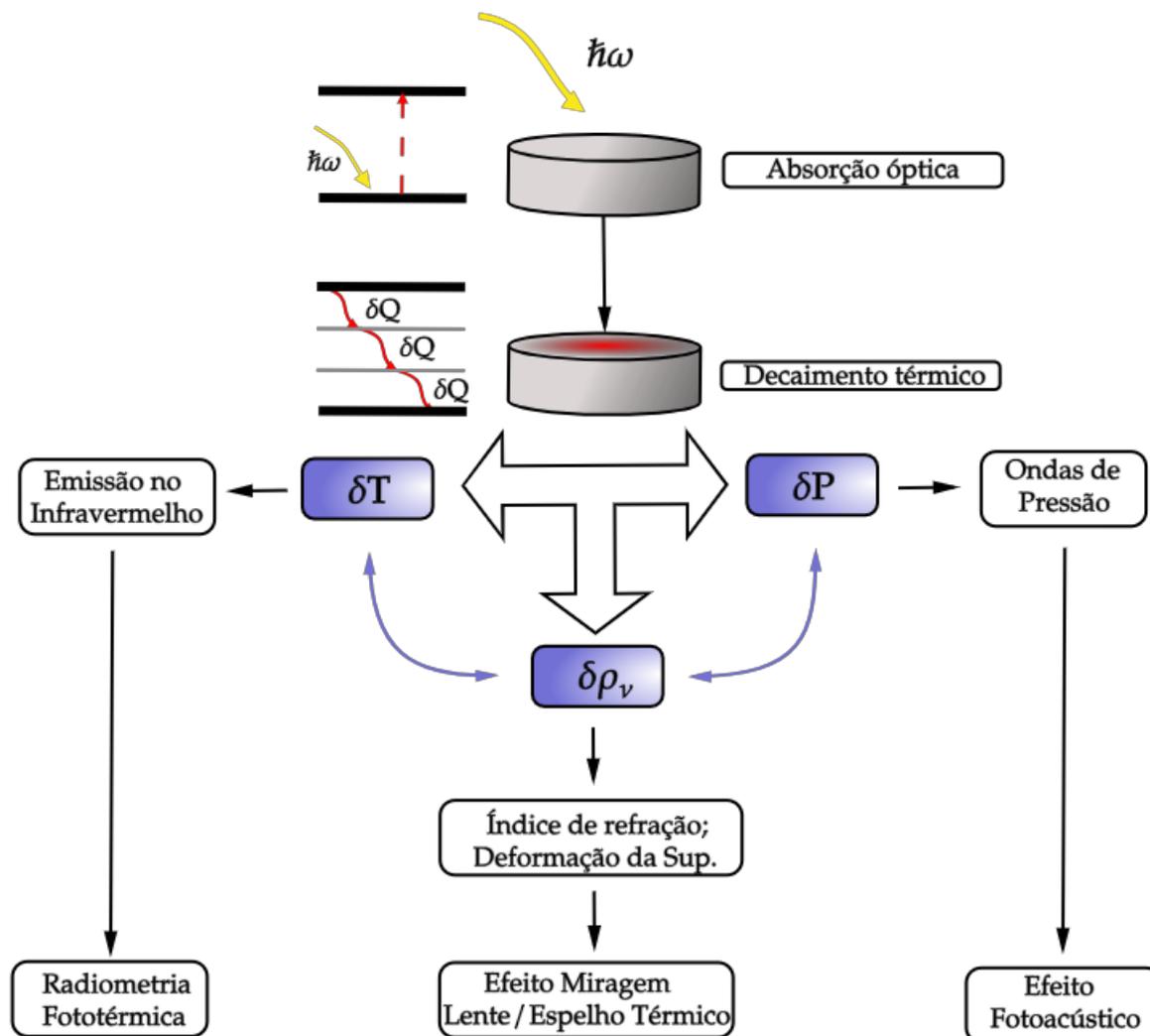


Figura 2.10: Diagrama de efeitos fototérmicos: possíveis efeitos devido ao decaimento não radiativo.

bem como as dificuldades e as propriedades que possuem quando avaliados aos olhos dos efeitos fototérmicos.

2.2 Aspectos Gerais dos Materiais Amorfos

Desde a descoberta dos materiais vítreos atribuída aos fenícios, estes sólidos despertaram intensa curiosidade devido às suas propriedades que os tornavam ótimos candidatos a serem utilizados na confecção de objetos como vasilhames, vasos, utensílios para decoração, armas, joias e afins. Desde tal descoberta, há cerca de 10.000 anos, a busca por otimizar sua produção e modificar suas propriedades físicas avançaram gradualmente até o ponto em que o entendimento destes materiais se tornou essencial para o próprio desenvolvimento da ciência. Michael

Faraday, em específico, em 1830, definiu este estado como sendo um composto mais próximo de uma solução de diversas substâncias do que propriamente um composto, após passar cerca de uma década desenvolvendo suas habilidades em manufaturar vidros. Tais habilidades, mais tarde, foram úteis no desenvolvimento de seus experimentos em busca da unificação da teoria da luz com o eletromagnetismo.

Cerca de um século mais tarde, Lebedev, ao propôr uma explicação para a estrutura vítrea, os definiu como um fundido que consiste em cristais altamente dispersos, porém, anos mais tarde, experimentos de difração de raios X em vidros foram capazes de demonstrar somente o caráter amorfo da estrutura sólida. Mais tarde, em 1932, W. H. Zachariasen publicou um trabalho tratando especificamente da estrutura dos vidros e discutindo sobre as principais definições até então. Em suas investigações, o físico norueguês propôs que o arranjo estrutural vítreo é caracterizado por uma rede estendida ausente de simetria e periodicidade a longo alcance, sendo essas características as mais determinantes na distinção entre um cristal e um vidro. Na Figura 2.11 estão ilustradas as redes para um arranjo cristalino e vítreo de um mesmo composto imaginário, evidenciando a ausência de periodicidade e simetria [58].

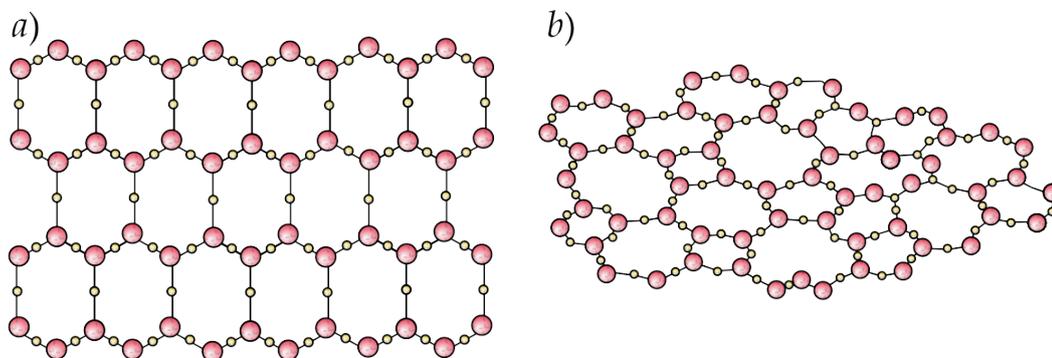


Figura 2.11: a) Representação bidimensional do arranjo estrutural periódico e simétrico de um cristal. b) Representação bidimensional do arranjo estrutural de um sólido amorfo. Adaptado de [59].

Em anos mais recentes, uma nova definição foi construída por Zanotto e Mauro [60], ao propor que um vidro é um estado termodinâmico da matéria fora do equilíbrio, fora da região cristalina, e que exibe transição vítrea. Sua estrutura é semelhante à do seu estado de líquido super-resfriado e relaxa espontaneamente e lentamente para seu estado cristalizado. Tal definição, entretanto, exclui os híbridos obtidos via método sol-gel, pois estes não possuem uma temperatura de transição vítrea (T_g). Este parâmetro, por sua vez, possui grande importância na caracterização de um sólido vítreo e merece maior atenção quanto à sua participação no processo de vitrificação. Na Figura 2.12 é apresentado um diagrama de (volume vs temperatura) que ilustra a diferença na obtenção de um sólido cristalino para a obtenção de um vidro.

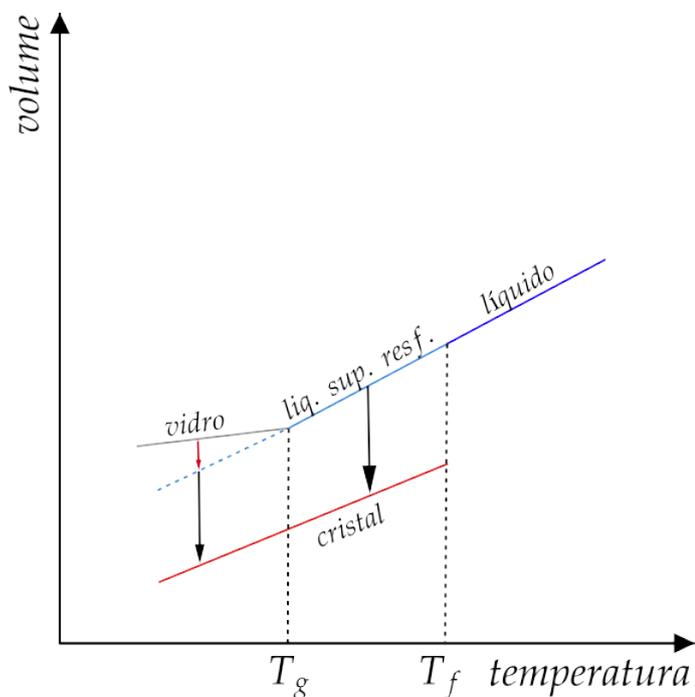


Figura 2.12: Diagrama da formação de um material vítreo mostrando quatro estados: líquido, líquido super-resfriado, vidro e cristal. T_f representa o ponto de fusão e T_g representa a temperatura de transição vítrea. Adaptado de [60]

Na Figura 2.12 pode-se definir algumas regiões particulares. Acima do ponto de fusão (T_f) a substância só pode existir na forma líquida, e nunca chega ao estágio de cristalizar. Líquidos super-resfriados existem entre a temperatura de fusão (T_f) e a temperatura de transição vítrea (T_g), porém, é um estado metaestável e depende da taxa de cristalização (flecha preta) para que o material cristalize. Vidros existem abaixo da temperatura de transição vítrea (T_g), são termodinamicamente instáveis e espontaneamente relaxam até o estado de líquido super-resfriado

(reta tracejada azul). Cristais são sólidos verdadeiros e nucleados, com estrutura bem organizada, tanto a pequenas quanto longas distâncias, desde que a temperatura seja menor que a de fusão (T_f). A habilidade de um sistema para se tornar um vidro depende da competição entre dois fenômenos: cristalização e resfriamento. Para que o vidro seja formado, é necessário que o material seja suficientemente resistente à cristalização durante o resfriamento. Esse primeiro mecanismo consiste, primeiramente, no processo de nucleação, em que a rede estrutural começa a se reorganizar ao redor de núcleos atômicos. Por conseguinte, estes núcleos induzem a formação de núcleos secundários, constituindo, portanto, um crescimento e expansão da estrutura cristalina. Fica evidente, então, que a cristalização é um fenômeno indesejado durante a formação do vidro e deve, para tanto, ser minimizado ao máximo no objetivo de se obter uma boa qualidade óptica. Nesse intuito, o resfriamento do fundido deve ser realizado de maneira rápida o suficiente para que a rede não tenha tempo para nucleação. Na forma convencional de se preparar um vidro, a fusão dos componentes do material é feita, em geral, em alta temperatura, e nessa temperatura permanece por algum tempo determinado a fim de homogeneizar os compostos. Posteriormente a isso, o resfriamento é feito a uma taxa suficiente para evitar a cristalização (choque térmico). Por fim, o vidro já formado pode ser levado novamente a uma temperatura mais alta no objetivo de aliviar tensões mecânicas residuais no sólido, porém não a uma temperatura que inicie a nucleação.

Uma das mais amplas aplicações desses materiais surgiu com a necessidade de obter qualidade óptica em experimentos envolvendo interação luz-matéria. Nesse objetivo, tanto a preservação da trajetória quanto a uniformidade da distribuição espacial da luz são de extrema importância para a performance experimental correta. Com o decorrer dos avanços técnicos na manufatura de vidros ópticos, estes materiais passaram a ser amplamente utilizados em dispositivos como microscópios, telescópios, câmeras fotossensíveis e afins. Atualmente, a produção de vidros ópticos é abundantemente visada, principalmente devido às propriedades ópticas especiais de alguns dopantes que podem ser introduzidos na matriz. Como exemplo, em 1964 W. H. Armistead e S. D. Stookey foram capazes de observar, em uma nova matriz vítrea à base de borossilicato transparente, uma resposta fotocromática em que, ao ser exposto à luz, o material apresenta uma mudança de coloração. Como potenciais usos, os autores ressaltaram que poderiam, futuramente, ser utilizados em janelas, óculos de sol e outros dispositivos cujo controle dinâmico da luz fosse necessário [61], [62]. Em 1839, o efeito fotovoltaico foi descoberto por Edmond Becquerel [63] e, mais recentemente, o uso deste efeito possibilitou a

criação de células solares fotovoltaicas devido ao seu reduzido impacto ambiental. A fim de aumentar a eficiência de conversão de energia nessas células, a busca por vidros dopados cresceu e, desde então, diversas combinações de íons terras-raras em matrizes diversas têm sido testadas. Nesse intuito, Bento *et al.* [64] descrevem métodos fototérmicos e fotoacústicos que podem ser amplamente utilizados, e suas vantagens, para determinar a energia dissipada e eficiência em células solares quando modificadas, dando ênfase no estudo de filmes finos de materiais conversores espectrais, especialmente vidros codopados que apresentam o fenômeno de *Downconversion*. Ainda, sistemas vítreos diversos têm sido explorados a fim de atuarem como complementos em lâmpadas de luz branca inteligentes e permitindo a criação de uma emissão de radiação artificial mais próxima ao espectro de emissão solar [65]–[68]. Por fim, mas não menos importante, o uso de vidros em lasers de estado sólido tem sido visado principalmente devido à sua mais fácil manufatura em grande escala, dada a qualidade óptica que pode ser obtida em comparação a cristais. Sendo assim, muitos sistemas têm sido estudados com o objetivo de obter emissões que podem ser largas ou estreitas, na região do ultravioleta até o infravermelho próximo [69]–[72]. Fica evidente, portanto, que a busca por vidros especiais tem tido um grande enfoque atualmente e, por isso, os fenômenos relacionados a esse estado da matéria devem ser sempre melhor explorados.

2.2.1 Vidros Dopados com Praseodímio

Dentre os terras-raras comumente utilizados como dopantes de matrizes vítreas, o Praseodímio vem sendo destacado em diversas matrizes devido às suas diversas e intensas emissões na região do visível e infra-vermelho através das transições entre níveis da camada $4f$. Um diagrama resumido das possíveis absorções de energia quando este íon está inserido em matrizes vítreas está exposto na Figura 2.13. Em particular, certas aplicações do íon Pr^{3+} merecem destaque.

Devido a transições possíveis a partir do nível 1G_4 , o íon passou a ser explorado e visado como meio amplificador para sinais na região de $1,3 \mu m$, importante para sistemas de comunicação óptica. Nesse sentido, construir uma fibra óptica cujo núcleo é dopado com íons Pr^{3+} e excitando o nível 1G_4 , este nível adquire uma superpopulação e, ao receber um segundo sinal em $1,3 \mu m$, este é amplificado via emissão estimulada. J. S. Wang *et al.* demonstraram, em 1994, a utilização do Praseodímio trivalente em matrizes vítreas de telureto como amplificadores de fibra óptica devido às suas emissões próximas ao $1,3 \mu m$ [73]. Segundo os autores,

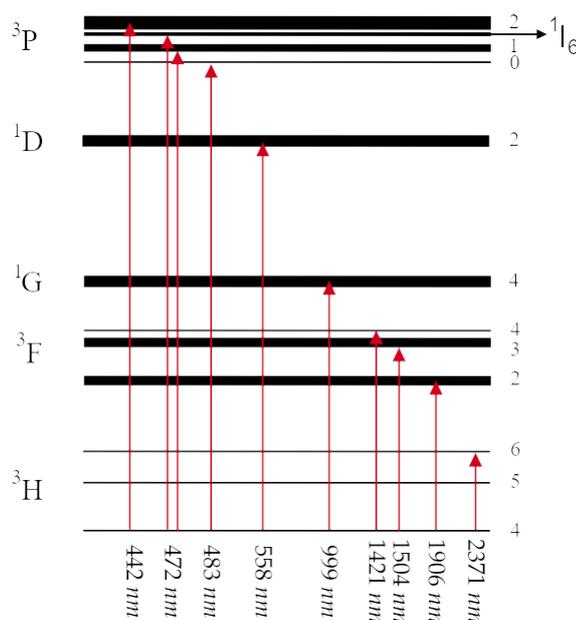


Figura 2.13: Diagrama resumido de absorção óptica do Pr^{3+} quando inserido em matrizes vítreas.

uma alta eficiência desta transição é raramente obtida devido à alta energia de fônons, fator que acaba induzindo o *quenching* do estado 1G_4 , responsável por tal emissão. O problema pôde, dessa forma, ser contornado ao utilizar uma matriz telureto de menor energia de fônons ($\approx 800\text{cm}^{-1}$). Neste trabalho, uma largura de emissão de aproximadamente 90 nm foi obtida, centrada em 1330 nm, com eficiência radiativa estimada de aproximadamente 4%. Apesar das vantagens aparentes, esta matriz também possui alta coeficiente de expansão, tornando-o um candidato pouco competitivo em relação às fibras convencionais de SiO_2 . O mesmo objetivo já foi previamente alcançado também para matrizes fluoreto, utilizando o mesmo íon [74]. Neste, uma largura de aproximadamente 100 nm foi obtida centrada em 1330 nm, com eficiência radiativa estimada de 3%. Similarmente, Belançon *et al.* exploraram a aplicação do íon em vidros tungstato, visando a emissão em $1,48\ \mu\text{m}$. Neste trabalho foi obtida uma largura de aproximadamente 140 nm com boa intensidade sob excitação em 474 nm [75].

Motivados pela forte emissão na região do vermelho proveniente do Praseodímio na forma trivalente, diversos autores ainda buscam a aplicação deste íon como agente emissor em dispositivos geradores de luz branca (W-LEDs) quando combinado a outros íons, tal como o Ce^{3+} . Em 2019, vidros aluminosilicatos de cálcio foram estudados quando dopados com este íon por Flizikowski [76]. Para sua aplicação, uma absorção forte na região do azul é requerida, propriedade esta que vidros aluminosilicato de cálcio dopados com Pr^{3+} (CAS) satisfazem com

boa qualidade em comparação a outras matrizes. Sob emissão ao redor de 440 nm, usualmente utilizado em LEDs, tais vidros apresentaram Eficiência Quântica (QY) de aproximadamente 18% na região do visível [77], coordenadas de cor na região do laranja-avermelhado e CCT de aproximadamente 2369K, apropriado para utilização como componente quente de W-LEDs. Seguindo a mesma ideia, vidros fluorogermanatos com nanocristais de PbF_2 também já foram explorados na busca por geração de luz branca, obtendo um valor de QY de aproximadamente 75% na concentração ótima de praseodímio [78].

Em resumo, a rica estrutura eletrônica do íon Pr^{3+} em redes vítreas faz dele um elemento promissor para inúmeras aplicações tecnológicas atuais, de forma que caracterizações espectroscópicas de vidros dopados com este metal terra-rara têm se tornado cada vez mais detalhadas [79], [80].

2.2.2 Vidros Dopados com Itérbio

Em recentes pesquisas com matrizes vítreas dopadas com itérbio em seu estado trivalente, tem sido considerado um dos principais agentes fotoativos devido à sua alta eficiência quântica e baixa geração de calor, em certas condições de concentração [81]. Além disso, o Yb^{3+} possui uma estrutura eletrônica simples em comparação a outros metais terras-raras, possuindo basicamente dois níveis de energia [82]. Combinado à sua alta seção de choque de absorção, seu uso em matrizes vítreas tem sido intensamente explorado, tanto como íon doador de energia em processos de *upconversion*, quanto como íon aceitador de energia em processos de *downconversion*. Um diagrama simplificado da sua estrutura eletrônica está exemplificado na Figura 2.14. Com essas propriedades, algumas particularidades têm sido exploradas com maior afincamento, e merecem também destaque.

O íon Yb^{3+} possui, coletando uma média em diversas matrizes, um tempo de vida típico de aproximadamente 1 ms, fator que, combinado à sua alta eficiência quântica previamente comentada, aponta para seu uso em lasers de estado sólido sem a necessidade de alta potência de bombeio. Em especial, vidros possuem uma manufatura mais fácil e barata do que cristais e, usualmente, possuem espectro de fluorescência mais largo. Em 2006, vidros fosfato dopados com Yb foram desenvolvidos por Jaque *et al.* e, fazendo uso de suas excelentes propriedades termo-mecânicas e termo-ópticas, os autores foram capazes de obter uma eficiência de emissão de aproximadamente 88% em relação à potência absorvida pelo material [83]. Seguindo a mesma linha, lasers sintonizáveis e pulsados têm sido muito visados com o avanço da medicina

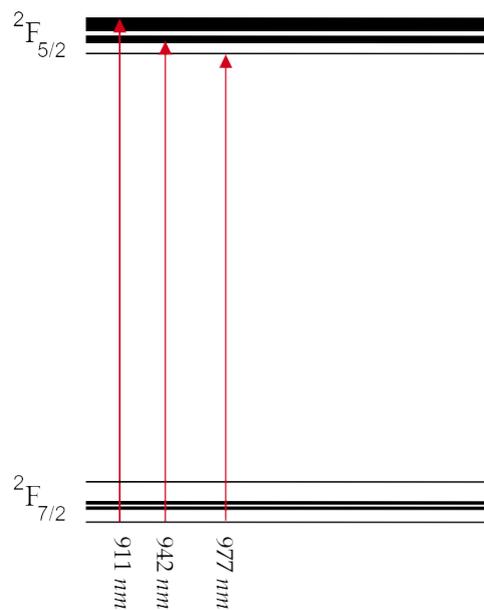


Figura 2.14: Diagrama resumido de absorção óptica do Yb^{3+} quando inserido em matrizes vítreas.

e ciências da saúde, em especial, devido à necessidade de fontes de alta potência e coerência na região do infravermelho próximo. Utilizando este íon como dopante de fibra ótica de sílica, Malinowski *et al.* puderam obter pulsos de 400 nJ de energia com taxa de repetição de aproximadamente 60 MHz, largura espacial de 50 nm e temporal de 6 ps [84].

2.2.3 Vidros Codopados com Praseodímio/Itérbio

Muitas interações ocorrem quando, em uma matriz, são introduzidos tanto o Pr^{3+} quanto o Yb^{3+} . Em especial, este sistema é constantemente explorado devido às suas particulares transferências de energia, favorecidas a depender da concentração de cada um dos dopantes e da energia fornecida. Alguns dos possíveis mecanismos estão expostos na Figura 2.15, porém, serão melhor explorados em capítulos futuros.

Podem ser observados, basicamente, quatro mecanismos principais de transferência de energia. Em (I) ocorre a relaxação cruzada [$Pr^{3+} : {}^3P_0 \rightarrow {}^1G_4$; $Yb^{3+} : {}^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$], em (II) ocorre a relaxação cruzada [$Pr^{3+} : {}^1D_2 \rightarrow {}^3F_4$; $Yb^{3+} : {}^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$], em (III) ocorre a transferência de energia, conhecida como *back-transfer*, [$Yb^{3+} : {}^2F_{5/2} \rightarrow Pr^{3+} : {}^1G_4$] e, enfim, (IV) é um processo secundário, assumido por alguns autores, em que um único íon doa para dois vizinhos em um único passo [$Pr^{3+} : {}^3P_0 \rightarrow {}^3H_4$; $2Yb^{3+} : {}^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$].

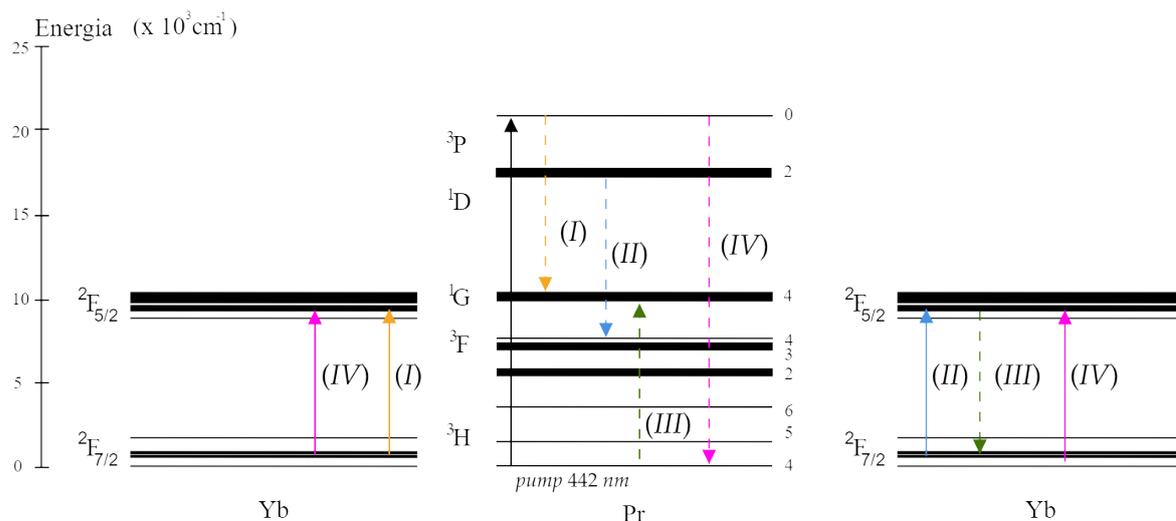


Figura 2.15: Diagrama de mecanismos de transferência de energia entre Pr³⁺ e Yb³⁺ sob excitação direta do Praseodímio em 442 nm.

Devido à grande quantidade de mecanismos de transferência de energia, é possível explorar maneiras de privilegiar, a partir do tipo de excitação e/ou concentração de cada íon, certos mecanismos a fim de obter determinadas bandas de emissão. Tais abordagens já foram parcialmente exploradas em matrizes vítreas LSCAS [85], teluretos [73], [75], [86] e até mesmo em cristais LiYF₄ [87].

2.2.4 Transferência de Energia Entre Íons

De forma geral, a transferência de energia se refere a um processo em que um átomo excitado (doador) transfere sua energia absorvida a um átomo aceitador enquanto se encontra no estado excitado do íon doador. Como resultado, o átomo doador deixa de estar em seu estado inicial excitado e passa a estar em um estado excitado de menor energia, ou no estado fundamental. Da mesma forma, o átomo aceitador é promovido para um estado excitado. Usualmente, estados envolvidos em transferências de energia são ditos estados luminescentes, isto é, que possuem a propriedade de gerar fótons em seu decaimento com probabilidade alta. Quando são colocados, entretanto, dois íons em interação, é necessário relacionar os tempos de vida dos estados excitados envolvidos no mecanismo de transferência. Tendo em vista que processos mais rápidos possuem a maior probabilidade de ocorrer, então, supondo a existência de dois íons A e B, ambos como sistemas de dois níveis com tempos de vida τ_A e τ_B , é possível afirmar que : (i) se A for excitado e $\tau_A < \tau_B$, logo, A irá emitir fótons, preferencialmente; (ii) se A for excitado e $\tau_A > \tau_B$, logo, A irá transferir sua energia para B, preferencialmente; (iii) se B recebe

energia de A, e o estado de B é dito luminescente, B irá emitir fótons, preferencialmente; (iv) se B recebe energia de A, e o estado de B é dito não luminescente, B irá decair de forma não radiativa, preferencialmente.

Mais especificamente, mecanismos de transferência de energia podem ser separados em dois grandes grupos: o mecanismo de Förster e o mecanismo de Dexter. O primeiro destes é uma interação eletrostática entre A e B que pode ocorrer a longas distâncias, porém, ocorre de forma eficiente somente se a diferença de energia entre os estados $A^* \rightarrow A$ e $B^* \rightarrow B$ forem idênticas. Nesse caso, o símbolo * indica o estado excitado do agente. Tais processos são, enfim, classificados como ressonantes. Apesar disso, é possível que a presença inevitável de fônons em matrizes reais faça com que o mecanismo ocorra mesmo com a presença de uma pequena diferença de energia entre o nível doador e aceitador, sendo assim chamado *phonon-assisted resonance mechanism*. Por outro lado, se a energia de fônons da rede for alta o suficiente, essa assistência ao mecanismo de Dexter deixa de ocorrer e, preferencialmente, o estado doador A^* passa a decair de forma não radiativa, gerando calor [88]. O segundo mecanismo, em contraponto, é responsável por possibilitar transições proibidas, ocorrendo somente quando surge uma sobreposição entre os níveis de A^* e B^* , isto é, ocorre somente para distâncias muito curtas [89].

Em resumo, estes processos são mais conhecidos na literatura e no campo da espectroscopia como relaxações cruzadas, que simplesmente requerem que tanto o íon doador (A) quanto o receptor (B) tenham níveis de energia compatíveis [90]. Se este evento ocorrer, o decréscimo da energia do centro absorvedor segue a excitação do centro receptor, podendo este ainda transferir parte de sua energia para outro íon (C), sobrando finalmente uma configuração de energias intermediárias como exemplificado na Figura 2.16 (e assim sucessivamente).

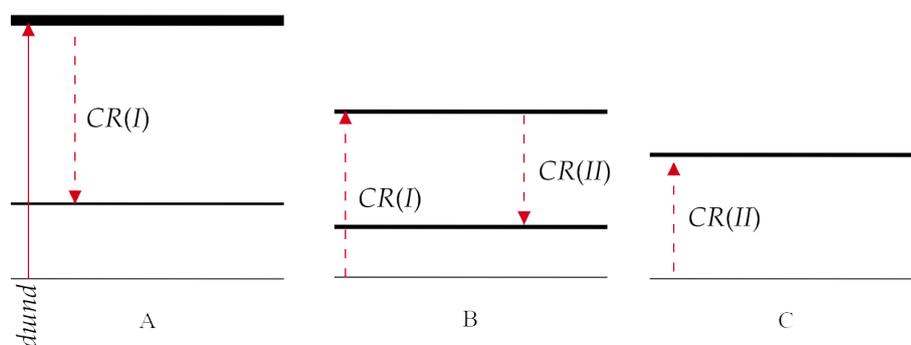


Figura 2.16: Diagrama resumido da ocorrência sucessiva de relaxações cruzadas em um sistema genérico.

Capítulo 3

Teoria do Efeito Fotoacústico

Retomando o estudo do efeito fotoacústico (PA), tem-se até o momento que essa determinada técnica se baseia na conversão de energia luminosa absorvida num meio em calor através de processos de decaimento não-radiativo. A energia incidente, portanto, interage na forma de fótons e o efeito macroscópico observado é estudado através da medida de variações de pressão no recipiente amostral. No caso de amostras sólidas, a espectrometria convencional propõe colocar o material em uma câmara fechada juntamente com um gás, comumente, o próprio ar ambiente. A onda térmica gerada por algum mecanismo particular da amostra é então propagada pela extensão do material até o limite com o meio gasoso, onde ondas de pressão são induzidas, cuja amplitude é proporcional à absorção da radiação.

Diversos mecanismos podem ser responsáveis pela geração do sinal fotoacústico, de forma que, essencialmente, todos eles ocorrem simultaneamente, apenas sendo necessário considerar quais destes são predominantes a depender do material estudado. Em sólidos inorgânicos, as possíveis maneiras de gerar sinal fotoacústico são cinco:

Em um experimento comum, a difusão da onda térmica do ponto de geração de calor na amostra para o gás é usualmente o mecanismo predominante. Essa onda térmica, periodicamente excitando as moléculas do ar em contato com o sólido, gera uma variação de temperatura na interface $\theta_s(z = 0)$, fazendo com que o volume de gás sofra expansão e consequente compressão (δV_g) na mesma frequência da radiação incidente. O movimento periódico do gás, portanto, faz variar a pressão (δP_{th}) no interior da célula de acordo com o esquema da Figura 3.1. É importante notar que o volume de gás que de fato contribui para a transmissão da onda de calor possui uma espessura $2\pi\mu_g$, em que μ_g é o comprimento de difusão térmica do gás, inversamente proporcional a $\omega^{1/2}$, sendo ω a velocidade angular de modulação. Em

outras palavras, isso significa que, para maiores frequências, o mecanismo de difusão deixa de contribuir significativamente.

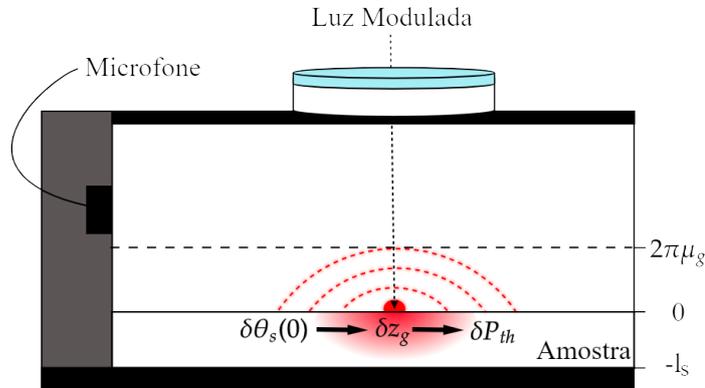


Figura 3.1: Esquema de geração de sinal fotoacústico por difusão térmica em sólidos.

Um efeito secundário em sólidos, mas relevante em líquidos e gases, ocorre quando o aquecimento periódico provoca uma variação de temperatura no material $\delta\theta_s(z)$ suficiente para provocar expansão térmica em sua extensão (δz_s) e deslocar certa quantidade de volume de gás, criando uma onda de pressão δP_{exp} . Assim sendo, este mecanismo funciona na semelhança de um pistão induzido por aquecimento como ilustrado na Figura 3.2. Por ser diretamente proporcional ao coeficiente de expansão térmica e inversamente proporcional à espessura, é comum que o efeito se manifeste com maior magnitude em materiais poliméricos, devido ao alto coeficiente de expansão, e, no geral, em amostras finas. Em concordância com a difusão térmica, esse mecanismo também tende à nulidade no limite de altas frequências, entretanto, sua amplitude é proporcional a ω^{-1} , o que faz com que exista uma região de frequência em que a expansão térmica efetivamente compete com a difusão térmica.

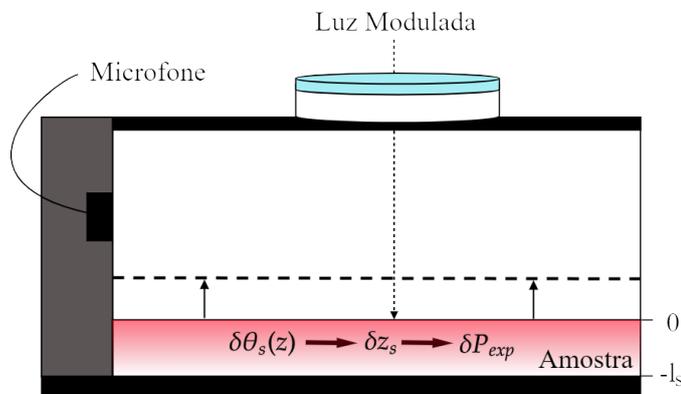


Figura 3.2: Esquema de geração de sinal fotoacústico por expansão térmica em sólidos.

Em certas condições experimentais, geralmente para amostras suficientemente finas, se torna necessário que suas bordas sejam mantidas fixas para garantir um bom acoplamento com o suporte. Assim sendo, como a intensidade de radiação decresce exponencialmente com a profundidade, um gradiente de temperatura é criado perpendicularmente à propagação da luz, fazendo com que diferentes planos sofram deformações em diferentes graus e criando um efeito efetivo de *bending*. Neste caso, o perfil de temperatura gerado na amostra, encontrado via equação de difusão, deve ser posteriormente implementado como fonte da equação termoelástica e resolvido separadamente, a fim de obter o perfil de deslocamento da superfície $u_z(r, 0)$ que servirá como membrana vibrante, gerando uma outra componente δP_{te} para a pressão. O mecanismo está ilustrado na Figura 3.3.

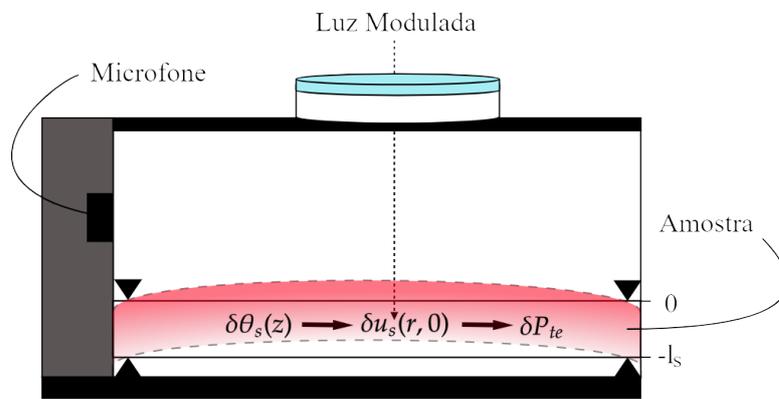


Figura 3.3: Esquema de geração de sinal fotoacústico por flexão termoelástica em sólidos.

3.1 Teoria para a Célula Convencional

Para fins de simplicidade, Rosencwaig e Gersho consideraram que o efeito fotoacústico surge como consequência de uma interação entre duas quantidades termodinâmicas: temperatura T_s na superfície da amostra e a pressão p do gás em contato com essa superfície. Em termos gerais, quando o calor é gerado na amostra após absorção parcial da radiação modulada incidente, a distribuição de temperatura no material responderá com uma resposta temporal de forma senoidal. As oscilações de temperatura, assim, produzirão ondas de pressão no meio em contato, i.e., o efeito fotoacústico.

No intuito de quantificar o efeito, é necessário que a equação de difusão Equação (2.4) seja resolvida com as condições de contorno apropriadas, para três diferentes meios: gás (g), amostra (s) e suporte (b), como na Figura 3.4.

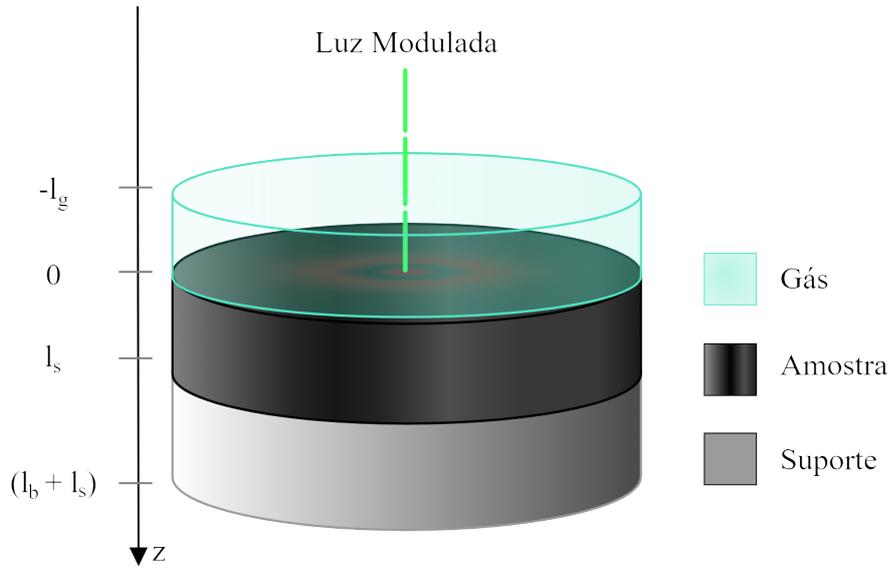


Figura 3.4: Representação simplificada de uma célula fotoacústica cilíndrica. $-l_g \leq z \leq 0$ indica a região gasosa, $0 \leq z \leq l_s$ indica a região da amostra e $l_s \leq z \leq (l_b + l_s)$ indica a região do suporte.

Torna-se conveniente, portanto, definir $T_j(z, t)$ como o campo complexo da temperatura, dependente do tempo, para a j -ésima região. Além disso, considerando que os materiais da região gasosa e de suporte possuem absorções irrelevantes em relação à amostra sob estudo e que o fenômeno pode ser considerado como unidimensional ($\hat{r} \equiv \hat{z}$), então a temperatura será regida por,

$$\nabla^2 T_j(z, t) - \frac{1}{D_T^j} \frac{\partial T_j(z, t)}{\partial t} = -\frac{Q_{fonte}^j(z, t)}{\kappa_j}, \quad Q_{fonte}^j = \begin{cases} 0, & \text{para } j = (g, b), \\ \frac{I_0 \eta_j \beta_j}{2} \frac{(1+e^{i\omega t})}{1+i\omega\tau} e^{-\beta_j z}, & \text{para } j = (s), \end{cases} \quad (3.1)$$

em que a exponencial negativa de Beer-Lambert é incluída para lidar com o decaimento da intensidade inicial de radiação. A exponencial complexa é para lidar com a modulação experimental na frequência ω e $(1 + i\omega\tau)$ para lidar com a influência do tempo de decaimento não radiativo do nível excitado [31]. As soluções para as equações de difusão de calor para o gás e o suporte podem ser encontradas usando o método de separação de variáveis. Para que a solução represente a realidade, o resultado deve ser finito, portanto é usual que exponenciais crescentes sejam suprimidas. Além disso, a variação de temperatura nos limites da geometria deve ser nula ($T_g(-l_g, t) = T_b(l_b + l_s) = 0$). Para a região da amostra, a solução geral se dá

por uma combinação linear que contempla uma solução particular com a solução da equação homogênea. Levando todas essas condições em consideração, é possível obter que,

$$\begin{cases} T_g(z, t) = \mathcal{A}e^{\sigma_g z + i\omega t} + \mathcal{B}(z + l_g), & -l_g \leq z \leq 0 \\ T_s(z, t) = \left(\mathcal{C}e^{\sigma_s z} + \mathcal{D}e^{-\sigma_s z} - \frac{Q_0}{\beta_s^2 - \sigma_s^2} e^{-\beta_s z} \right) e^{i\omega t} + \mathcal{E}z + \mathcal{F} - \frac{Q_0}{\beta_s} e^{-\beta_s z}, & 0 \leq z \leq l_s \\ T_b(z, t) = \mathcal{G}e^{-\sigma_b z + i\omega t} + \mathcal{H}(z - l_s - l_b), & l_s \leq z \leq l_s + l_b \end{cases}, \quad (3.2)$$

com $\sigma_j = (1 + i)\sqrt{\omega/2D_T^j}$ e $Q_0 = I_0\eta\beta_s/2\kappa_s(1 + i\omega\tau)$. Os coeficientes \mathcal{A} , \mathcal{B} , \mathcal{C} , \mathcal{D} , \mathcal{E} , \mathcal{F} , \mathcal{G} e \mathcal{H} são constantes determinadas pelas condições de contorno de temperatura e fluxo de calor nas interfaces de cada meio, isto é,

$$\begin{cases} T_g(z, t)|_{z=0} = T_s(z, t)|_{z=0}; \\ \kappa_g \frac{\partial T_g(z, t)}{\partial z} \Big|_{z=0} = \kappa_s \frac{\partial T_s(z, t)}{\partial z} \Big|_{z=0}; \\ T_s(z, t)|_{z=l_s} = T_b(z, t)|_{z=l_s}; \\ \kappa_s \frac{\partial T_s(z, t)}{\partial z} \Big|_{z=l_s} = \kappa_b \frac{\partial T_b(z, t)}{\partial z} \Big|_{z=l_s}. \end{cases} \quad (3.3)$$

As condições de contorno podem ser aplicadas sob as soluções (Equações (3.2)) para obter,

$$\mathcal{A} - \mathcal{C} - \mathcal{D} + \frac{Q_0}{\beta_s^2 + \sigma_s^2} = 0, \quad (3.4.a)$$

$$g\mathcal{A} - \mathcal{C} + \mathcal{D} - r \frac{Q_0}{\beta_s^2 + \sigma_s^2} = 0, \quad (3.4.b)$$

$$e^{\sigma_s l_s} \mathcal{C} + e^{-\sigma_s l_s} \mathcal{D} - e^{-\sigma_b l_s} \mathcal{G} - \frac{Q_0 e^{-\beta_s l_s}}{\beta_s^2 + \sigma_s^2} = 0, \quad (3.4.c)$$

$$e^{\sigma_s l_s} \mathcal{C} - e^{-\sigma_s l_s} \mathcal{D} + b e^{-\sigma_b l_s} \mathcal{G} + r \frac{Q_0 e^{-\beta_s l_s}}{\beta_s^2 + \sigma_s^2} = 0, \quad (3.4.d)$$

com $g = \kappa_g \sigma_g / \kappa_s \sigma_s$, $b = \kappa_s \sigma_s / \kappa_b \sigma_b$ e $r = \beta_s / \sigma_s$. Ao resolver o sistema para as constantes a determinar, é possível finalmente escrever a solução de temperatura para o gás ou para a amostra, em $z = 0$, ponto de interesse para a geração do efeito. Dessa forma, tem-se que,

$$T_g(z, t) = \frac{Q_0}{\beta_s^2 + \sigma_s^2} \frac{(b+1)(r-1)e^{\sigma_s l_s} - (b-1)(r+1)e^{-\sigma_s l_s} + 2(b-r)e^{-\beta_s l_s}}{(b+1)(g+1)e^{\sigma_s l_s} - (b-1)(g-1)e^{-\sigma_s l_s}} e^{\sigma_g z + i\omega t}. \quad (3.5)$$

A forma exponencial da Equação (3.5) faz com que a temperatura rapidamente seja atenuada em uma distância aproximada de $2\pi\mu_g$, sendo esta, portanto, a espessura característica do pistão que contribui periodicamente para a geração do sinal fotoacústico. É viável, portanto, calcular a média espacial da variação de temperatura dentro deste comprimento, isto é,

$$\langle T_g(t) \rangle = \frac{1}{2\pi\mu_g} \int_{-2\pi\mu_g}^0 T_g(z, t) dz = \frac{\mathcal{A}}{\sqrt{8\pi}} e^{i(\omega t - \pi/4)}. \quad (3.6)$$

Assumindo que a contração e expansão modulada da coluna de gás é simplesmente relacionada com a variação temporal da temperatura, então,

$$\delta z(t) = 2\pi\mu_g \frac{\langle T_g(t) \rangle}{T_0}, \quad (3.7)$$

que pode ser relacionada com a pressão, se um processo adiabático for assumido ($pV^\gamma = cte$). Como na construção do modelo uma abordagem unidimensional é proposta, então aqui o volume é tratado como, simplesmente, a variável z . Assim sendo,

$$\begin{aligned} 0 &= \partial(pV^\gamma); \\ &= \partial[p(t)]V^\gamma + \gamma pV^{\gamma-1} \partial[V(t)]; \\ \partial[p(t)] &= \frac{\gamma p}{V} [-\partial V(t)]; \\ \partial[p(t)] &= \frac{\gamma p}{l_g} [-\delta z(t)], \end{aligned} \quad (3.8)$$

em que $-\delta z(t)$ indica que a expansão ocorre no sentido oposto à incidência e $\gamma = c_p/c_v$. Combinando a solução encontrada (Equação (3.6)), o deslocamento (Equação (3.7)) e a pressão (Equação (3.8)) pode-se obter a expressão para a distribuição complexa de pressão no volume como,

$$\delta p(t) = \frac{\mu_g \gamma p_0 \mathcal{A}}{l_g T_0 \sqrt{2}} e^{i(\omega t - \pi/4)}. \quad (3.9)$$

Finalmente, o sinal fotoacústico está relacionado ao estado estacionário, portanto, deve-se tomar a parte não temporal da Equação (3.9) para obter,

$$S_f(\omega, t) = \frac{\mu_g \gamma p_0 I_0 \eta_s \beta_s}{2\sqrt{2} l_g \kappa_s T_0 (\beta_s^2 - \sigma_s^2) (1 + i\omega\tau)} \times \frac{(b+1)(r-1)e^{\sigma_s l_s} - (b-1)(r+1)e^{-\sigma_s l_s} + 2(b-r)e^{-\beta_s l_s}}{(b+1)(g+1)e^{\sigma_s l_s} - (b-1)(g-1)e^{-\sigma_s l_s}} e^{i(\omega t - \pi/4)}. \quad (3.10)$$

Como apontado pelos autores da teoria, apesar da Equação (3.10) ser analítica, ela é também particularmente difícil de ser analisada. Nesse sentido, alguns limites podem ser aplicados a depender do regime óptico e térmico em que o material sob estudo se encontra através da relação entre seu comprimento total, o comprimento de absorção óptico ($l_\beta = 1/\beta$) e o comprimento de difusão térmico (μ_s) [91], [92].

3.1.1 Regime opticamente transparente & termicamente grosso

A partir da Equação 3.10, podemos tomar a aproximação limite em que o comprimento de difusão térmico do material é menor do que sua extensão total ($\mu_s < l_s$), implicando na condição termicamente grossa. Similarmente, se a amostra for transparente, tem-se que o comprimento em que ocorre absorção é maior do que a própria extensão total ($l_\beta > l_s$). Como na expressão para o sinal fotoacústico essas quantidades surgem em exponenciais, então, isso resulta em,

$$\begin{cases} e^{-\sigma_s l_s} = e^{-(1+i)\frac{l_s}{\mu_s}} \approx 0, \\ e^{-\beta l_s} = e^{-\frac{l_s}{l_\beta}} \approx 1 - \beta l_s, \end{cases} \quad (3.11)$$

que aplicados ao sinal obtido (Equação (3.10)), se torna,

$$S_f(\omega, t) = \frac{\mu_g \gamma p_0 I_0 \eta_s \beta_s}{2\sqrt{2} l_g \kappa_s T_0 (\beta_s^2 - \sigma_s^2) (1 + i\omega\tau)} \frac{(b+1)(r-1)e^{\sigma_s l_s} + 2(b-r)(1 - \beta l_s)}{(b+1)(g+1)e^{\sigma_s l_s}} e^{i(\omega t - \pi/4)}, \quad (3.12)$$

multiplicando a equação por $(e^{-\sigma_s l_s} / e^{-\sigma_s l_s})$ e expandindo $(\beta^2 - \sigma_s^2) = \sigma_s^2(r^2 - 1) = (i\omega/D_s)(r+1)(r-1)$ obtém-se,

$$S_f(\omega, t) = \frac{\mu_g D_s \gamma p_0 I_0 \eta_s \beta_s}{2i\omega \sqrt{2} l_g \kappa_s T_0 (r+1)(r-1)(1 + i\omega\tau)} \frac{(b+1)(r-1)}{(b+1)(g+1)} e^{i(\omega t - \pi/4)}, \quad (3.13)$$

em que simplificações podem ser aplicadas, resultando em,

$$S_f(\omega, t) = \frac{\mu_g D_s \gamma p_0 I_0 \eta_s \beta_s}{2i\omega \sqrt{2} l_g \kappa_s T_0 (r+1)(1 + i\omega\tau)} \frac{1}{(g+1)} e^{i(\omega t - \pi/4)}, \quad (3.14)$$

finalmente, como $g = \kappa_g \sqrt{D_s} / \kappa_s \sqrt{D_g}$ então, se considerarmos que $g \approx 10^{-2}$ para a maioria dos materiais, logo, $(g+1) \approx 1$. Similarmente, como $r = \beta/\sigma_s \propto \mu_s/l_\beta$ e $\mu_s \ll l_\beta$, então $(r+1) \approx 1$.

Estas últimas alterações levam à forma final para o regime Opticamente Transparente (OT) e Termicamente Grosso (TG),

$$S_f(\omega, t) = \frac{D_g^{1/2} D_s \gamma p_0 I_0 \eta_s \beta_s}{2i\omega^{3/2} l_g \kappa_s T_0 (1 + i\omega\tau)} e^{i(\omega t - \pi/4)}. \quad (3.15)$$

Sabendo que o sinal fotoacústico pode ser escrito na forma $S_f(\omega, t) = S e^{i(\omega t + \phi)}$, então, os valores complexos que surgem na Equação (3.15) devem ser explicitados na forma polar. Nesse caso, temos que

$$\begin{cases} i = e^{i\pi/2}, \\ (1 + i\omega\tau) = \sqrt{1 + (\omega\tau)^2} e^{i \arctan(\omega\tau)}, \end{cases}$$

então, finalmente,

$$S_f(\omega, t) = \frac{D_g^{1/2} D_s \gamma p_0 I_0 \eta_s \beta_s}{2\omega^{3/2} l_g \kappa_s T_0 \sqrt{1 + (\omega\tau)^2}} e^{i(\omega t - 3\pi/4 - \arctan(\omega\tau))}. \quad (3.16)$$

3.1.2 Regime opticamente opaco & termicamente grosso

A partir da Equação (3.10), podemos tomar a aproximação limite em que o comprimento de difusão térmico do material é menor do que sua extensão total ($\mu_s < l_s$), implicando na condição termicamente grossa. Similarmente, se a amostra for opaca, tem-se que o comprimento em que ocorre absorção é menor do que a própria extensão total ($l_\beta < l_s$). Como na expressão para o sinal fotoacústico essas quantidades surgem em exponenciais, então, isso resulta em

$$\begin{cases} e^{-\sigma_s l_s} = e^{-(1+i)\frac{l_s}{\mu_s}} \approx 0, \\ e^{-\beta l_s} = e^{-\frac{l_s}{l_\beta}} \approx 0, \end{cases} \quad (3.17)$$

que aplicados ao sinal obtido (Equação (3.10)), se torna,

$$S_f(\omega, t) = \frac{\mu_g \gamma p_0 I_0 \eta_s \beta_s}{2\sqrt{2} l_g \kappa_s T_0 (\beta_s^2 - \sigma_s^2) (1 + i\omega\tau) (g + 1)} (r - 1) e^{i(\omega t - \pi/4)}, \quad (3.18)$$

expandindo $(\beta^2 - \sigma_s^2) = \sigma_s^2 (r^2 - 1) = (i\omega/D_s)(r + 1)(r - 1)$ obtém-se,

$$S_f(\omega, t) = \frac{\mu_g D_s \gamma p_0 I_0 \eta_s \beta_s}{2i\omega \sqrt{2} l_g \kappa_s T_0 (r + 1) (1 + i\omega\tau) (g + 1)} e^{i(\omega t - \pi/4)}, \quad (3.19)$$

finalmente, como $g = \kappa_g \sqrt{D_s} / \kappa_s \sqrt{D_g}$ então, se considerarmos que $g \approx 10^{-2}$ para a maioria dos materiais, logo, $(g + 1) \approx 1$. Similarmente, como $r = \beta / \sigma_s \propto \mu_s / l_\beta$ e $\mu_s < l_\beta$, então $(r + 1) \approx 1$. Estas últimas alterações levam à forma final para o regime Opticamente Opaco (OO) e Termicamente Grosso (TG),

$$S_f(\omega, t) = \frac{D_g^{1/2} D_s \gamma p_0 I_0 \eta_s \beta_s}{2i\omega^{3/2} l_g \kappa_s T_0 (1 + i\omega\tau)} e^{i(\omega t - \pi/4)}. \quad (3.20)$$

Sabendo que o sinal fotoacústico pode ser escrito na forma $S_f(\omega, t) = S e^{i(\omega t + \phi)}$, então, os valores complexos que surgem na Equação 3.15 devem ser explicitados na forma polar. Nesse caso, temos que

$$\begin{cases} i = e^{i\pi/2}, \\ (1 + i\omega\tau) = \sqrt{1 + (\omega\tau)^2} e^{i \arctan(\omega\tau)}, \end{cases}$$

então, finalmente,

$$S_f(\omega, t) = \frac{D_g^{1/2} D_s \gamma p_0 I_0 \eta_s \beta_s}{2\omega^{3/2} l_g \kappa_s T_0 \sqrt{1 + (\omega\tau)^2}} e^{i(\omega t - 3\pi/4 - \arctan(\omega\tau))}. \quad (3.21)$$

No objetivo de se obter parâmetros como a eficiência de geração de calor, que são multiplicativos ao sinal fotoacústico, mesmo as expressões simplificadas apresentadas são de difícil uso. Uma modelagem mais simplificada pode ser obtida por vias comparativas, e está apresentada a seguir.

3.2 Relações de Absorção

Por se tratar de uma técnica desenvolvida inicialmente para extrair informações a respeito da absorção óptica de materiais, muito se questionou quais seriam as vantagens e desvantagens experimentais em relação a outras técnicas mais convencionais, tais como a espectroscopia de transmitância e reflectância. Como já bem estabelecido pela termodinâmica, não existe na física qualquer processo cujo aproveitamento da energia seja de 100%, isto é, sempre há pelo menos uma parte da energia total que é transformada em calor. Assim sendo, a espectroscopia fotoacústica se torna relevante no sentido de que qualquer tipo de material pode ter o seu espectro de absorção determinado na região onde há absorção, pois, se há absorção, deve haver também calor gerado. Nesse sentido, espectroscopias convencionais puramente ópticas são

limitadas, pois dependem de que parte da radiação seja transmitida, espalhada ou refletida pela amostra.

Em adição, a espectroscopia fotoacústica, muitas vezes, exige praticamente nenhum pré-tratamento da amostra sob estudo, isto é, o resultado do espectro de absorção não depende do espalhamento/reflexão do material, e nem mesmo do estado físico da matéria, podendo ser realizada em materiais na forma de pó, gel, líquido, sólido e gás, a depender somente da célula fotoacústica mais adequada para o melhor aproveitamento do sinal e da precisão do detector.

Ademais, por se tratar de uma técnica fototérmica, os processos de geração de calor que dominam o efeito possuem forte relação com processos fluorescentes e, sendo assim, se torna uma técnica complementar à espectroscopia de luminescência. Deve-se colocar em evidência, entretanto, que em uma espectroscopia com base na geração de calor e detecção da pressão, proporcional a essa energia, não há forma de se separar o calor gerado pelo decaimento não radiativo entre níveis, logo, o sinal captado é proporcional à soma de todos esses decaimentos sob excitação de determinado comprimento de onda, como exposto na Figura 3.5 e explicitado na Equação (3.2).

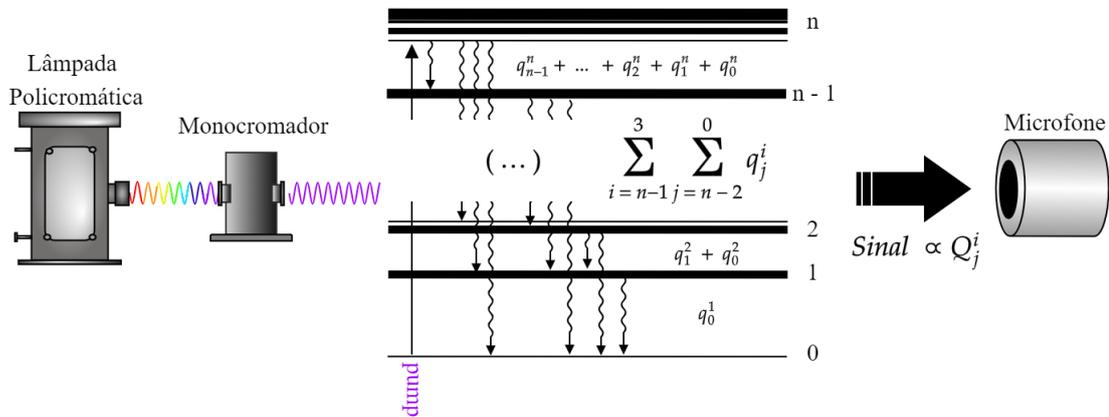


Figura 3.5: Origem eletrônica do calor por decaimento não-radiativo.

De forma geral, portanto, a amplitude do sinal fotoacústico é gerada pela soma

$$Amplitude\ PA \propto Q_j^i = \sum_{i=n}^1 \sum_{n-1}^0 q_j^i.$$

Nesse sentido, uma quantidade de suma importância para a caracterização óptica de determinado material que pode ser obtida por essa técnica é a Eficiência Quântica de Luminescência ϕ , que determina a porcentagem de energia absorvida que foi transformada de volta em fótons. Conciliado a ϕ é possível definir, também, a Eficiência Quântica de Geração de Calor η ,

de forma que ambas estão relacionadas pela Equação (3.22), se for tomada a aproximação de que a reflexão e espalhamento são efeitos de ordem secundária [93], [94].

$$\eta = 1 - \phi \frac{\lambda_{exc}}{\langle \lambda_{em} \rangle}, \quad (3.22)$$

em que λ_{exc} é o comprimento de onda de excitação e $\langle \lambda_{em} \rangle$ é o comprimento de onda médio da emissão total do centro emissor. A busca por uma expressão capaz de extrair η a partir dos parâmetros de um espectro fotoacústico é de grande interesse, e foi explorada por diversos autores da área [95]–[97]. Devido às complicações envolvidas na determinação da eficiência quântica de luminescência, em muitas dessas tentativas é necessário que a luminescência seja levada em conta para os cálculos, ou então que alguma condição experimental muito específica seja atingida. Em suma, a obtenção de uma expressão geral para a eficiência quântica de luminescência utilizando unicamente o efeito fotoacústico ainda não foi concluída e apresenta diversas dificuldades.

No que diz respeito à espectroscopia fotoacústica como instrumento para se determinar a eficiência quântica de emissão de sólidos, algumas aproximações a respeito da Equação (3.2) podem ser realizadas. O calor gerado pelo material, por exemplo, será proporcional à absorvância A_e do material, à potência incidente P_i e à eficiência de geração de calor η . Além disso, o sinal fotoacústico, proporcional ao calor, deve também ser proporcional a um parâmetro S que carrega as informações sobre as dimensões da célula fotoacústica. Em resumo, temos que

$$\textit{Amplitude PA} = SA_e P_i \eta.$$

Em particular para este efeito, a absorvância deve ser proporcional ao coeficiente de absorção β_s e ao comprimento de difusão μ_s , definido como a camada do material que contribui para a geração de sinal PA. Sendo assim,

$$A_e \approx \beta_s \mu_s, \quad (3.23)$$

com $\mu_s = \sqrt{D_s/\pi f}$, sendo f a frequência de modulação e D_s a difusividade térmica do material. Finalmente, o sinal fotoacústico é dado por

$$\textit{Amplitude PA} \propto S \beta_s \mu_s P_i \eta.$$

No intuito de eliminar parâmetros desconhecidos do experimento e extrair com facilidade a eficiência quântica de geração de calor do agente absorvedor, é realizada uma calibração por um material que possua todas as características idênticas ao material de interesse, fora o centro absorvedor. Para facilidade da notação, chamemos a amplitude do sinal fotoacústico simplesmente de PA . Assim sendo, é possível obter a razão,

$$\frac{PA^D}{PA^0} = \frac{S\beta_s^D\mu_s^D P_i\eta^D}{S\beta_s^0\mu_s^0 P_i\eta^0}, \quad (3.24)$$

em que o superíndice D (0) se refere à amostra com (sem) o agente absorvedor. Há de se notar que tanto S , quanto P_i , possuem o mesmo valor quando o experimento é idealmente realizado sob as mesmas condições. Similarmente, os comprimentos de difusão também podem ser aproximados como iguais, uma vez que dependem unicamente da difusividade e não é de se esperar que uma baixa concentração de agentes absorvedores influencie significativamente o valor absoluto deste parâmetro térmico. Por último, é assumido que o material cuja fração de agentes é nula não realize nenhum tipo de luminescência e, portanto, $\eta^0 \approx 1$. Finalmente, ficamos com a relação seguinte, simplesmente entre os sinais fotoacústicos, os coeficientes de absorção e a eficiência quântica de geração de calor do material com agentes absorvedores.

$$\frac{PA^D}{PA^0} = \frac{\beta_s^D\eta^D}{\beta_s^0}. \quad (3.25)$$

O intuito final, entretanto, é obter uma expressão para a eficiência quântica de luminescência do centro absorvedor. Para isso, invoca-se a Equação (3.22) e argumenta-se que $\beta_s^D \approx \beta_s^0 + \beta_s^c$, isto é, que o coeficiente de absorção é uma soma direta do coeficiente de absorção da matriz com o coeficiente de absorção do centro absorvedor. Dessa forma, obtemos a expressão final da eficiência quântica de geração de calor do centro,

$$\eta^D = \frac{(PA^D/PA^0) - 1}{(\beta_s^D/\beta_s^0) - 1}, \quad (3.26)$$

ou, similarmente para a eficiência quântica de luminescência,

$$\phi = \frac{\langle\lambda_{em}\rangle}{\lambda_{exc}} (1 - \eta^D). \quad (3.27)$$

Capítulo 4

Teoria do Efeito de Lente Térmica

O desenvolvimento dos feixes laser possibilitou o acesso a efeitos da interação luz-matéria de uma maneira mais facilitada, pois conseguiu atingir escalas de densidades de potência nunca alcançadas, amplificando efeitos já conhecidos e acessando novos fenômenos não observados até então, podendo estes ser processos tanto reversíveis quanto irreversíveis. Alguns destes de primeira classe merecem destaque, são eles a criação de gradientes de temperatura, a ocorrência de reações fotoquímicas, deformações térmicas e geração de estresses ópticos, todos passíveis de serem observados via efeito de Lente Térmica (LT). O entendimento dos limites de ocorrência de cada um destes possíveis efeitos é de suma importância para o aprimoramento experimental dos próprios lasers, uma vez que estes carregam, em sua construção, diversos elementos ópticos que podem sofrer com tais fenômenos muitas vezes indesejáveis, levando à perda de energia em forma de calor durante o bombeio, fratura dos elementos e consequente perda de eficiência e coerência espaço-temporal.

Na técnica de LT, a depender da escala de tempo em que se deseja observar o fenômeno e os parâmetros geométricos do sistema, diversas abordagens aproximativas já foram realizadas a fim de obter uma expressão analítica que estime os efeitos termo-ópticos, dentre elas, as aproximações para amostras finas (*plane-strain*) e para amostras grossas (*plane-stress*), válidas a depender da relação entre o raio afetado pelos efeitos e a espessura total da amostra. Tais aproximações são limitadas, e a correta aplicação dependerá das propriedades térmicas, ópticas e mecânicas do material estudado. Nesse sentido, nas próximas seções será apresentado o modelo unificado para o fenômeno de lente térmica em sólidos proposto por Herculano *et al.* [54].

4.1 Intensidade do Sinal de Lente Térmica

Como já exposto na literatura [48], a intensidade da parte central do feixe de prova na posição do fotodetector, responsável pela detecção do fenômeno, é dada por,

$$I(t) = \left| \int_0^\infty e^{-(1+iV)g} e^{-i\phi(g,t)} dg \right|^2, \quad (4.1)$$

com,

$$g = \frac{r^2}{\omega_{1p}^2}, \quad (4.2.a)$$

$$M = \frac{\omega_{1p}^2}{\omega_{0e}^2}, \quad (4.2.b)$$

$$V = \frac{z_1}{z_c} + \frac{z_c}{z_2} \left[1 + \left(\frac{z_1}{z_c} \right)^2 \right], \quad (4.2.c)$$

$$\phi(g, t) = \frac{2\pi}{\lambda_p} \Delta S(g, t), \quad (4.2.d)$$

em que M e V são parâmetros da configuração experimental, ω_{1p} é o raio do feixe de prova na posição da amostra, λ_p é o comprimento de onda do feixe de prova, ω_{0e} é o raio do feixe de excitação em seu foco, z_c é a distância confocal do feixe de prova, onde seu raio se mantém aproximadamente constante, z_1 é a distância entre a cintura dos dois feixes e z_2 é a distância entre a amostra e o fotodetector. Merecem destaque, entretanto, a diferença de caminho óptico $\Delta S(g, t)$ induzida pelo efeito, que produz, por sua vez, uma variação na fase do campo elétrico do feixe de prova $\phi(g, t)$. Usualmente, como os raios dos feixes na região amostral são considerados constantes, a maioria dos resultados obtidos é interpretada sob a luz do modelo aproximado de Baesso *et al.* [98], porém, em casos não usuais em que o coeficiente de absorção não é pequeno o suficiente e/ou seu diâmetro e espessura não satisfazem as condições de *plane-stress*¹ ou *plane-strain*², tal modelo não fornece a precisão adequada.

No intuito de obter a mais completa descrição, o modelo BAM³ foi desenvolvido, mesmo que de forma semi-analítica, para sustentar a concordância entre o experimento e a teoria para amostras sólidas para quaisquer espessuras e coeficientes de absorção.

¹*Plane-stress* representa um estado plano de tensão.

²*Plane-strain* representa um estado plano de deformação.

³Do inglês, *Beer Absorption Model*.

4.2 Modelo Completo para a Lente Térmica

O efeito de lente térmica está intrinsecamente relacionado com a diferença de fase do campo elétrico do feixe de prova. Ao excitar o material de estudo, as mudanças no índice de refração do material causam, de diferentes formas, mudanças no caminho óptico e, conseqüentemente, na fase do campo. Estas duas últimas quantidades estão relacionadas por,

$$S(r, t) = \int_{u_z(r, 0, t)}^{L+u_z(r, L, t)} n(r, z, t) dz, \quad (4.3)$$

em que $S(r, t)$ é o caminho óptico, $u_z(r, z, t)$ é a função de deformação do material e $n(r, z, t)$ é a distribuição do índice de refração, que pode ser aproximada por,

$$n(r, z, t) = n_0 + \Delta n(r, z, t), \quad (4.4)$$

isto é, n_0 representa o índice de refração antes da incidência ($t = 0$) e $\Delta n(r, z, t)$ carrega todas as mudanças que ocorrem para $t > 0$. Tais informações podem ser implementadas na integral do caminho óptico, obtendo,

$$S(r, t) = n_0(L + u_z(r, L, t) - u_z(r, 0, t)) + \int_{u_z(r, 0, t)}^{L+u_z(r, L, t)} \Delta n(r, z, t) dz. \quad (4.5)$$

Assumindo que todas as mudanças do índice de refração são geradas apenas por efeitos de difusão térmica (subíndice th) e de *stress* térmico (subíndice st), então,

$$\Delta n(r, z, t) = \Delta n_{th}(r, z, t) + \Delta n_{st}(r, z, t). \quad (4.6)$$

Ainda, propondo que as deformações dos materiais são usualmente muito pequenas em comparação à extensão da amostra, logo, a Equação (4.10) pode ser escrita como,

$$S(r, t) = n_0 L + (n_0 - 1)(u_z(r, L, t) - u_z(r, 0, t)) + \int_0^L \Delta n_{th}(r, z, t) dz + \int_0^L \Delta n_{st}(r, z, t) dz. \quad (4.7)$$

A componente de deformação ($u_z(r, z, t)$) e de difusão térmica podem ser escritas em termos da distribuição de temperatura encontrada a partir da equação termoelástica e da equação de difusão com as condições adequadas, e podem ser encontradas em maior detalhe nos tra-

balhos de dissertação de J. W. Berrar [35] e tese de L. Herculano [99]. As variações podem ser escritas como,

$$\begin{cases} \Delta n_{th}(r, z, t) = \left(\frac{dn}{dT}\right)T(r, z, t), \\ \Delta n_{st}(r, z, t) = \Delta n_{st+}(r, z, t) + \Delta n_{st-}(r, z, t), \\ \Delta u_z(r, t) = u_z(r, L, t) - u_z(r, 0, t), \end{cases} \quad (4.8)$$

em que dn/dT é a variação do índice de refração com a temperatura e

$$\begin{aligned} \Delta n_{st+}(r, z, t) &= -\frac{n_0^3}{4}[(q_{\parallel} + q_{\perp})(\sigma_{rr} + \sigma_{\phi\phi}) + 2q_{\perp}\sigma_{zz}], \\ \Delta n_{st-}(r, z, t) &= -\frac{n_0^3}{4}[(q_{\parallel} - q_{\perp})(\sigma_{rr} - \sigma_{\phi\phi})], \end{aligned} \quad (4.9)$$

tal que q_{\parallel} e q_{\perp} são coeficientes de *stress* ópticos na direção de aplicação do *stress* e σ_i são as componentes de *stress* na direção *ii*. Essas relações podem ser devidamente substituídas na Equação (4.7), e resumidas como,

$$\begin{aligned} S(r, t) &= S_0 + S_d(r, t) + S_{th}(r, z, t) + S_{st+}(r, z, t) + S_{st-}(r, z, t), \\ S(r, t) &= S_0 + \Delta S(r, t), \end{aligned} \quad (4.10)$$

em que os perfis de variação de temperatura $T(r, z, t)$, *stress* $\sigma_{ii}(r, z, t)$ e deformação $u_z(r, z, t)$ precisam ser incluídos para que as integrações sejam efetuadas e, enfim, a diferença de caminho óptico seja obtida.

4.2.1 O perfil de variação de temperatura

Ao considerar que a absorção do material ao longo de sua espessura segue a Lei de Beer⁴, a equação de difusão⁵ deve ser resolvida em geometria cilíndrica com simetria azimutal, isto é,

$$\frac{\partial T(r, z, t)}{\partial t} - D_T \nabla_r^2 T(r, z, t) - D_T \frac{\partial^2 T(r, z, t)}{\partial z^2} = Q(r, z, t), \quad (4.11)$$

em que ∇_r^2 representa a parte radial do laplaciano e $Q(r, z, t)$ deve carregar as características espaciais do feixe de excitação e o perfil de absorção do material. Assim sendo, deve possuir a forma já bem conhecida

⁴Ver Apêndice A

⁵Ver Apêndice B

$$Q(r, z, t) = Q_0 e^{-2\frac{r^2}{\omega_0^2}} e^{-\beta z}, \quad (4.12)$$

com $Q_0 = 2P\beta\eta/\rho c\pi\omega_0^2$. Ao modelo de lente térmica que segue o perfil de absorção descrito por este termo de fonte, dá-se o nome de Modelo de Absorção de Beer (BAM).

Uma das formas de se resolver a equação de difusão proposta é aplicando as transformadas integrais de Fourier Cosseno, Laplace e Hankel. Para termos de facilidade, será omitida a forma explícita do termo de fonte. Ao aplicar a transformada de Laplace na Equação (4.11), obtém-se

$$sT(r, z, s) - D_T \nabla^2 T(r, z, s)_r - D_T \frac{\partial^2 T(r, z, s)}{\partial z^2} = Q(r, z, s), \quad (4.13)$$

em que foi utilizada a propriedade da transformada de que $\mathcal{L}[df(t)/dt] = sf(s)$. Em seguida, aplica-se a transformada de Fourier Cosseno, obtendo

$$sT(r, \lambda, s) - D_T \nabla^2 T(r, \lambda, s)_r + D_T \lambda^2 T(r, \lambda, s) = Q(r, \lambda, s), \quad (4.14)$$

em que foi utilizada a propriedade da transformada de que $\mathcal{F}_c[d^2 f(z)/dz^2] = -\lambda^2 f(\lambda)$. Por último, aplica-se a transformada de Hankel, então,

$$sT(\alpha, \lambda, s) + D_T \alpha^2 T(\alpha, \lambda, s) + D_T \lambda^2 T(\alpha, \lambda, s) = Q(\alpha, \lambda, s) \quad (4.15)$$

em que foi utilizada a propriedade da transformada de que $\mathcal{H}[\nabla_r^2 f(r)] = -\alpha^2 f(\alpha)$. Agora que a equação de difusão encontra-se linearizada, é possível escrever o campo de temperatura no domínio das transformadas integrais em função do termo de fonte também neste mesmo domínio. Essa relação é dada por,

$$T(\alpha, \lambda, s) = \frac{Q(\alpha, \lambda, s)}{s + D_T(\alpha^2 + \lambda^2)}, \quad (4.16)$$

dessa forma, é necessário obter as transformadas integrais do termo de fonte. Anteriormente, foi visto que o formato da fonte da equação de difusão para o efeito de lente térmica deve seguir a Equação (4.12). Por outro lado, é também importante explorar o caso em que a absorção do material é baixa o suficiente, a ponto que $e^{-\beta z} \rightarrow 1$, sendo essa aproximação denominada *Low Absorption model* (LAM). Denominemos, portanto,

$$\begin{cases} Q_{BAM}(r, z, t) = Q_0 e^{-2\frac{r^2}{\omega_{0e}^2}} e^{-\beta z}, \\ Q_{LAM}(r, z, t) = Q_0 e^{-2\frac{r^2}{\omega_{0e}^2}}. \end{cases} \quad (4.17)$$

As mesmas transformadas integrais já utilizadas devem ser aplicadas, de forma que, sem maiores problemas, obtém-se

$$\begin{cases} Q_{BAM}(\alpha, \lambda, s) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{\omega_{0e}^2}{4s} \frac{\beta}{\beta^2 + \lambda^2} Q_0 e^{-\frac{1}{8}\alpha^2 \omega_{0e}^2}, \\ Q_{LAM}(\alpha, \lambda, s) = \sqrt{2\pi} \frac{\omega_{0e}^2}{4s} Q_0 e^{-\frac{1}{8}\alpha^2 \omega_{0e}^2}. \end{cases} \quad (4.18)$$

As Equações (4.18) devem ser incluídas na Equação (4.16) e, assim,

$$\begin{cases} T_{BAM}(\alpha, \lambda, s) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{Q_0}{s(s+D_T(\alpha^2 + \lambda^2))} \frac{\beta}{\beta^2 + \lambda^2} \frac{\omega_{0e}^2}{4} e^{-\frac{1}{8}\alpha^2 \omega_{0e}^2}, \\ T_{LAM}(\alpha, \lambda, s) = \sqrt{2\pi} \frac{Q_0}{s(s+D_T(\alpha^2 + \lambda^2))} \frac{\omega_{0e}^2}{4} e^{-\frac{1}{8}\alpha^2 \omega_{0e}^2} \delta(\lambda), \end{cases} \quad (4.19)$$

para que seja possível calcular as variações presentes nas Equações (4.8), é útil escrever a temperatura na forma de $T(\alpha, \lambda, t)$ para a componente de deformação termoelástica e na forma de $T(r, z, t)$ para a componente térmica. Assim, invertendo o espaço de Laplace tem-se,

$$\begin{cases} T_{BAM}(\alpha, \lambda, t) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{\omega_{0e}^2}{4} Q_0 \frac{\beta}{\beta^2 + \lambda^2} e^{-\frac{1}{8}\alpha^2 \omega_{0e}^2} \int_0^t e^{-D_T(\alpha^2 + \lambda^2)\tau} d\tau, \\ T_{LAM}(\alpha, \lambda, t) = \sqrt{2\pi} Q_0 \frac{\omega_{0e}^2}{4} \delta(\lambda) e^{-\frac{1}{8}\alpha^2 \omega_{0e}^2} \int_0^t e^{-D_T(\alpha^2 + \lambda^2)\tau} d\tau. \end{cases} \quad (4.20)$$

e enfim,

$$T(r, z, t) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_0^\infty \int_0^\infty T_i(\alpha, \lambda, t) \cos(\lambda z) J_0(\alpha r) \alpha d\alpha d\lambda, \quad (4.21)$$

em que $i = (BAM, LAM)$ dados pela Equação (4.20).

4.2.2 A variação de caminho óptico

Para o presente trabalho, os materiais estudados se encaixam na situação em que a variação de intensidade do feixe no interior da amostra é praticamente nula devido à absorção e à espessura total das amostras. Assim sendo, a partir de agora, apenas o modelo LAM será utilizado. Devemos, por conseguinte, extrair as variações de caminho óptico, portanto, fazendo uso da

Equação (4.10):

$$\begin{aligned}\Delta S(r, t) &= \frac{\partial n}{\partial T} \int_0^L T(r, z, t) dz + S_d(r, t) + S_{st+}(r, t) + S_{st-}(r, t), \\ \Delta S(r, t) &= \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_0^\infty \int_0^\infty L \chi(\alpha, \lambda) T(\alpha, \lambda, t) J_0(\alpha r) \alpha d\alpha d\lambda\end{aligned}\quad (4.22)$$

em que $S_d(r, t)$, $S_{st+}(r, t)$ e $S_{st-}(r, t)$ são definidos em função do perfil de temperatura por Malacarne *et al.* [54] e $\chi(\alpha, \lambda)$ é um coeficiente que aglomera as constantes presentes em cada componente de mudança do caminho óptico. Como para o LAM a solução $T(\alpha, \lambda, t) = T(\alpha, t) \sqrt{2\pi} \delta(\lambda)$ (Equação (4.20)), logo, a integração presente da Equação (4.22) pode ser facilmente realizada, resultando em

$$\Delta S(r, t) = \int_0^\infty L \chi T(\alpha, t) J_0(\alpha r) \alpha d\alpha, \quad (4.23)$$

com,

$$\chi(\alpha) = \frac{\partial n}{\partial T} + (n_0 - 1)(1 + \nu) \alpha_T \frac{4h(\alpha)}{L\alpha} + \frac{n_0^3 Y \alpha_T}{4(1 - \nu)} \left[(q_{\parallel} + 3q_{\perp}) - \frac{4[q_{\parallel} \nu + q_{\perp}(2 + \nu)]h(\alpha)}{L\alpha} \right] \quad (4.24)$$

e também

$$h(\alpha) = \frac{\cosh(L\alpha) - 1}{\sinh(L\alpha) + L\alpha}. \quad (4.25)$$

4.2.3 A variação de Fase e a Eficiência Quântica

A expressão que expõe a indução da variação de fase do feixe de prova com a variação de caminho óptico é dada ao substituir a Equação (4.23) na Equação (4.2.d):

$$\phi_{LAM}(g, t) = \frac{2\pi}{\lambda_p} \int_0^\infty L \chi(\alpha) T(\alpha, t) J_0(\alpha \sqrt{m g} \omega_{0e}) \alpha d\alpha, \quad (4.26)$$

onde a mudança de variável ($r = g\omega_{1p}$) foi efetuada. Esta pode ser exposta de maneira mais explícita ao recuperar os termos $\chi(\alpha)$ e $T(\alpha, t)$, ficando com,

$$\begin{aligned} \phi_{LAM}(g, t) = \theta_{LT} \int_0^\infty \left[\left[\frac{dn}{dT} + 4(n_0 - 1)(1 + \nu)\alpha_T \left(\frac{\cosh(L\alpha) - 1}{L\alpha(L\alpha + \sinh(L\alpha))} + \right. \right. \right. \\ \left. \left. \frac{(n_0)^3 E \alpha_T}{4(1 - \nu)} \left((q_{\parallel} + 3q_{\perp}) - \frac{4(q_{\parallel}\nu + q_{\perp}(2 + \nu))(\cosh(L\alpha) - 1)}{L\alpha(L\alpha + \sinh(L\alpha))} \right) \right) e^{-\frac{1}{8}\alpha^2 \omega_{0e}^2} \left(\frac{1 - e^{-\frac{\omega_{0e}^2}{4c} t \alpha^2}}{\alpha^2} \right) \right. \right. \\ \left. \left. \alpha J_0(\alpha \sqrt{mg} \omega_{0e}) \right] \right] d\alpha, \end{aligned} \quad (4.27)$$

com $\theta_{LT} = \frac{P(1-R)\beta L \eta}{\kappa \lambda_p} \left(1 - \frac{\beta L}{2} \right)$, sendo relacionada à amplitude do sinal de lente térmica. A expressão para a intensidade do sinal de lente térmica é obtida substituindo a Equação (4.27) na Equação (4.1). A eficiência de geração de calor pode ser obtida através da manipulação da amplitude, ficando com,

$$\eta = \frac{\theta_{LT}}{P} \frac{\kappa \lambda_p}{(1 - R)\beta L} \frac{1}{\left(1 - \frac{\beta L}{2} \right)}. \quad (4.28)$$

Capítulo 5

Materiais e Métodos

5.1 Vidros LSCAS:Pr³⁺/Yb³⁺

O grande uso dos vidros vem da sua alta versatilidade em aplicações, como já discutido previamente, e fácil manufatura em comparação a cristais e cerâmicas. A versatilidade de tais materiais permite que grandes modificações sejam feitas em sua matriz, seja ao variar os componentes dos seus compostos de base, seja ao adicionar novos elementos na rede, sem comprometer a qualidade final do material vítreo. A manufatura, em complemento, permite que diversos caminhos sejam tomados na produção do material, seja o método de choque térmico, seja a atmosfera em que o material é fundido, ou outros procedimentos intermediários, sendo todos esses fatores importantes também para a qualidade mecânica e óptica do resultado final.

Em especial, os vidros LSCAS são materiais formados à base de óxidos de cálcio, alumínio e silício¹, porém, em especial, possuem baixíssima concentração em massa de sílica. Em adendo, o método de preparação pode envolver a fundição do material em atmosfera livre, gás carbônico, gases inertes ou até mesmo em vácuo. Esta última, por sua vez, tem se mostrado uma ótima alternativa para enriquecer as propriedades luminescentes do material, uma vez que moléculas de OH⁻ não mais se encontram presentes na rede vítrea. A ausência deste íon na matriz tem se mostrado de grande importância para diversas propriedades do material, tal como a alta transparência, a alta resistência mecânica e suas vantagens para a geração de fenômenos luminescentes [100]. Essas propriedades são muito importantes, principalmente em aplicações em que o material necessite estar em um ambiente hostil, isto é, onde estará

¹Esta classe de vidros se encaixa no grupo dos Cálcio Alumino-Silicatos (CAS)

sujeito a choques mecânicos, altas potências de iluminação ou situações similares, tais como no interior de uma cavidade laser ou em células solares fotovoltaicas [101]–[103].

Os vidros estudados neste trabalho são da família LSCAS, codopados com íons $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ e são candidatos a serem explorados em ambas as aplicações supracitadas. Nesse intuito, é importante que a síntese seja bem esclarecida, uma vez que tal processo é de grande importância para a otimização do material e, conseqüentemente, da sua eficácia.

5.1.1 Preparo das amostras

Os reagentes presentes na Tabela 5.1 foram devidamente pesados em balança de precisão e misturados em moinho de bolas por aproximadamente 12 horas.

Tabela 5.1: Relação de porcentagem em massa dos reagentes utilizados para produzir os vidros LSCAS codopados com Praseodímio e Itérbio e apenas dopados com Itérbio.

	CaO	Al_2O_3	SiO_2	MgO	Pr_6O_{11}	Yb_2O_3
wt.%	$(47.4 - z/2)$	$(41.5 - z/2)$	7.0	4.1	y	x

Após isso, o pó resultante é reservado em cadinho de grafite e alocado no interior do forno. Neste equipamento, tem-se a possibilidade de extrair todo o ar da sua cavidade com o uso de uma bomba de vácuo, chegando a uma pressão de 10^{-4} Torr, o suficiente para garantir que toda a umidade e gás carbônico sejam removidos dos reagentes. Subindo por uma rampa de temperatura lenta, chega-se a aproximadamente 1600°C com boa estabilidade, e nessa etapa mantém-se o material, agora já líquido, em fusão entre 30 min a 4 h, a depender do estado de valência do íon que se deseja obter. Nesse caso, os estados trivalentes são predominantes e, normalmente, 2 h de fusão é o suficiente e ideal. Ao fim da fusão, o choque térmico é rapidamente realizado e o vidro é formado. Por fim, a amostra é devolvida ao interior do forno, agora com temperatura abaixo do T_g , para que o vidro libere estresses internos provenientes do choque térmico. O processo foi repetido para duas classes de amostras: as codopadas, com $y = 1$ e $x = (1, 2, 4, 8)$ no intuito de se observar os mecanismos de interação, e as dopadas, com $y = 0$ e $x = (0.25, 0.50, 1.0, 1.50, 2.0, 3.0, 5.0, 7.0$ e $9.0)$ para avaliar o efeito da presença do Praseodímio na codopagem. Em ambos os casos, $z = (x + y)$.

Enfim, fatias foram cortadas e paralelamente polidas até a gramatura de $1 \mu\text{m}$ com a espessura final de aproximadamente $700 \mu\text{m}$, ideal para as medidas a seguir².

5.1.2 Espectro de Absorção Óptica

Para que se tenha certeza de que os íons foram incorporados adequadamente na matriz, é necessário, antes de qualquer outra análise, que os espectros de absorção óptica sejam extraídos. Com este espectro em mãos, é possível identificar as bandas eletrônicas de absorção presentes nas Figuras 2.13 e 2.14.

Os espectros de transmitância foram extraídos utilizando um espectrofotômetro *Shimadzu* entre 190 e 2000 nm, e convertidos para absorbância no intuito de se obter o coeficiente de absorção óptico dos materiais. Para isso, a lei de Beer pode ser manipulada até que se chegue à expressão da Equação (5.1):

$$\beta(\lambda) = -\frac{\ln(T(\lambda))}{L} \quad (5.1)$$

com $T(\lambda)$ representando o espectro de transmitância, $\beta(\lambda)$ o coeficiente de absorção óptico e L a espessura da amostra sob análise.

5.2 Montagem Experimental - PAS

O efeito fotoacústico, como já discutido, pode ser utilizado de diferentes formas a depender do objetivo final. Neste trabalho, os espectros de absorção foram obtidos no intuito de se determinar as transições não-radiativas das amostras e, para isso, foi utilizada a configuração de espectroscopia fotoacústica, isto é, variando o comprimento de onda da radiação incidente. Ainda, no intuito de avaliar a eficiência quântica de certas transições, foi utilizada a configuração de espectrometria fotoacústica, ou seja, variou-se a frequência de modulação do material para um comprimento de onda fixo, sendo este referente à excitação do nível eletrônico explorado.

Ambos os modos de medição já foram previamente apresentados na Figura 2.4, porém, serão melhor expostos nas seções que se seguem.

²A sintetização das amostras utilizadas não foi realizada durante o período deste trabalho. Estes materiais foram reutilizados, somente readequando o polimento óptico e espessura.

5.2.1 Espectroscopia Fotoacústica em Célula Convencional

Na espectroscopia fotoacústica convencional, foi utilizada como fonte de radiação uma lâmpada de Arco Xenônio de 1000 W de potência da *Newport Corporation* cujo espectro se estende, com boa intensidade, desde o Ultra-Violeta (UV) até o Infra-Vermelho Próximo (NIR). Como é necessário que o comprimento de onda seja automaticamente variado, utilizou-se o monocromador CS130B 1/8m (*Newport-Oriel*) com duas grades de difração com eficiências específicas para o UV-VIS e para o NIR. Para alcançar a qualidade necessária, duas fendas fixas, uma na entrada (1,25mm) do equipamento e outra na saída (0,50mm), são acopladas, produzindo uma largura espectral de 4,00 nm. Por fim, um trocador de filtro de mesma marca é implementado no feixe final, tendo este 6 espaços para filtros ópticos responsáveis por bloquear a produção de segundos e terceiros harmônicos da emissão da lâmpada.

O feixe final passa por um conjunto de espelhos e lentes de quartzo responsáveis por direcionar a radiação até a célula fotoacústica, uma cavidade com entrada de janela de quartzo, um porta-amostra e uma saída para o detector. Este último é de extrema importância pois deve possuir sensibilidade o suficiente para detectar as menores variações de pressão possíveis com uma razão sinal-ruído capaz de discriminar bandas estreitas de absorção. Para tal, foi utilizado um microfone capacitivo da *Bruel & Kjaer*.

A espectroscopia fotoacústica não resulta em um dado absoluto e exige algum tipo de comparação. Ademais, existem parâmetros do sistema que não são controláveis e/ou mensuráveis com boa precisão, por isso, é desejável que sejam eliminados durante a medida. Como exemplo, o espectro obtido depende do espectro de emissão da lâmpada, do gás que é utilizado no interior da célula, das dimensões do porta amostra, da potência da fonte, da eficiência das grades de difração e muitos outros fatores experimentais. Para contornar tais problemáticas, utiliza-se um material fortemente absorvedor como referência, isto é, este espectro servirá como um normalizador para todos os outros espectros dos materiais. Como padrão para as amostras do presente estudo, utilizou-se carvão ultrapuro.

Enfim, o sinal detectado é enviado ao Lock-In DSP 7265 da *Signal Recovery*, que trabalha sob referência externa de um *chopper* da *THORLabs* em frequência fixa, mais especificamente, em 13 Hz. Cada ponto do espectro é adquirido de forma automática, bem como o controle de todos os outros equipamentos, através de um programa de aquisição de dados elaborado em LabVIEW 13.

5.2.2 Eficiência Quântica de Geração de Calor

Para obter a eficiência quântica de geração de calor, foi utilizada a teoria apresentada na Seção 3.2. Nesse objetivo, é necessário conhecer as bandas de absorção que se deseja excitar, pois esta será tomada como fixa. A fim de garantir uma maior potência incidente, foram utilizados lasers com linha de emissão na região de absorção escolhida de cada íon.

A fim de avaliar o calor gerado por processos não-radiativos ao excitar os íons de Pr^{3+} , utilizou-se a linha em 457 nm do laser de Íon Ar^+ (Coherent, modelo Inova 90C). Adicionalmente, para avaliar o calor gerado por processos não-radiativos ao excitar os íons de Yb^{3+} , utilizou-se a linha em 980 nm do laser de Ti-Safira. Um conjunto de lentes e espelhos é então colocado no caminho óptico do feixe para que a radiação chegue ao porta-amostra ocupando a totalidade de sua extensão, garantindo uma excitação aproximadamente uniforme. É importante ressaltar, por fim, que as amostras foram trituradas com tamanho de grão controlado a fim de evitar efeitos de expansão térmica, além de proporcionar maior intensidade de sinal PA.

O método necessita apenas dos sinais fotoacústicos gerados e dos coeficientes de absorção quando excitados no comprimento de onda escolhido. Além disso, é necessário que uma amostra “referência” seja medida para que a normalização possa ser realizada, e assim extrair o parâmetro e , neste caso, foi utilizado o próprio vidro LSCAS com a ausência de dopantes. Vale notar que o procedimento não depende da frequência de modulação utilizada, portanto, o processo foi realizado entre 20 e 30 Hz para que um erro experimental pudesse ser estimado, e para que a condição termicamente grossa fosse devidamente satisfeita.

5.2.3 Método de Separação do Sinal PA pela Fase

O MSPhi é aplicado quando uma amostra possui mais de um único centro absorvedor. Cada centro absorvedor deve absorver em comprimentos de onda diferentes, levando, portanto, tempos diferentes para realizar uma rota de decaimento não radiativo, emitindo calor, apresentando, portanto, sinais com fases distintas. Via *Lock-In* é possível realizar uma medida das componentes do sinal em fase (S^0) e em quadratura (S^{90}), assim, o vetor total \vec{S} é representado com magnitude (S) e fase (θ) dadas por

$$S(\lambda) = \sqrt{(S^0(\lambda))^2 + (S^{90}(\lambda))^2}, \quad (5.2)$$

$$\theta(\lambda) = \arctan\left(\frac{S^{90}(\lambda)}{S^0(\lambda)}\right), \quad (5.3)$$

respectivamente. Similarmente, é possível medir simultaneamente e diretamente a magnitude (S) e fase (θ) do sinal fotoacústico, de forma que as componentes em fase e em quadratura são dadas por

$$S^0(\lambda) = S(\lambda) \cos(\theta(\lambda)), \quad (5.4)$$

$$S^{90}(\lambda) = S(\lambda) \sin(\theta(\lambda)). \quad (5.5)$$

O método aqui apresentado foi primeiro desenvolvido por L. C. M. Miranda *et al.* [104], [105], buscando uma forma de, considerando um material homogeneamente distribuído com dois centros absorvedores distintos A e B com absorções em λ_A e λ_B , respectivamente, e tempos de decaimento não radiativos τ_A e τ_B , obter isoladamente a contribuição dos centros A e B via manipulação de uma fase adicional ϕ ao sinal fotoacústico. O sinal medido, afinal, deve ser resultado majoritariamente da soma dos vetores de sinal de ambos os centros, isto é,

$$\vec{S}(\lambda) = \vec{S}_A + \vec{S}_B, \quad (5.6)$$

com um ângulo Δ entre os sinais de A e B. Digamos, portanto, que gostaríamos de acrescentar uma fase ao sinal fotoacústico medido a fim de obter a contribuição apenas do centro A, assim, o novo sinal S_{mod} será dado por

$$S_{mod}(\lambda) = S(\lambda) \cos(\theta) \cos(\phi) + S(\lambda) \sin(\theta) \sin(\phi), \quad (5.7)$$

em que ϕ é uma variável a ser encontrada com o objetivo de anular $S_{mod}(\lambda_A)$ ou $S_{mod}(\lambda_B)$. Digamos, portanto, que o valor de ϕ que gera a nulidade de $S_{mod}(\lambda_A)$ foi encontrado ($\phi = \phi_A$), assim, a contribuição de B pode ser encontrada em $\phi' = \phi_A \pm 90^\circ$. Da mesma forma, se o valor de ϕ que gera a nulidade de $S_{mod}(\lambda_B)$ foi encontrado ($\phi = \phi_B$), assim, a contribuição de A pode ser encontrada em $\phi'' = \phi_B \pm 90^\circ$. Enfim, a diferença de fase entre \vec{S}_A e \vec{S}_B será de $\Delta = \phi' + \phi''$.

5.2.4 Espectrometria Fotoacústica em Célula Convencional

Na espectrometria fotoacústica, foi utilizado como fonte de radiação um laser de diodo com comprimento fixo em 915 nm com aproximadamente 1 W de potência da THORLabs. O feixe incidente é então modulado de forma controlada por um *chopper*, também da THORLabs, mo-

delo MC2000, que juntamente à pá escolhida permite uma modulação controlada entre 4 e 200 Hz. O feixe é direcionado à entrada da célula utilizando um conjunto de espelhos e lentes de foco curto, objetivando produzir uma incidência na amostra de forma uniforme superficialmente.

Para a detecção, utilizou-se um microfone capacitivo (*Bruel & Kjaer*) que entrega ao Lock-In um sinal complexo, interpretado por este último como uma intensidade e uma fase relativa à modulação sincronizada externamente.

5.3 Montagem Experimental - TL

Os transientes de LT foram coletados com o uso de uma montagem de lente térmica de feixe duplo descasado e não colinear ($\gamma \neq 0$), como exposto na Figura 2.8. Como laser de excitação, utilizou-se o Ti-Safira da *Spectra Physics* com emissão em 980 nm e, como prova, utilizou-se o He-Ne, da marca *Melles Griot*, com emissão em 632.8 nm. Ambos possuem perfil gaussiano (modo TEM_{00}), e suas distribuições espaciais foram extraídas a fim de se obter o raio de ambos na posição da amostra. Aqui, é importante que o raio do feixe de excitação seja menor que o raio do feixe de prova. O objetivo é que o material seja excitado de maneira pontual, sendo assim, o calor é gerado seguindo o perfil gaussiano. O feixe de prova, por sua vez, é pouco absorvido pelo material e simplesmente sentirá os efeitos, por isso, deve incidir em uma região maior da amostra.

Ao colocar o material na posição focal do feixe de excitação, o feixe de prova sofrerá uma mudança no caminho óptico devido aos efeitos induzidos. Este feixe deverá ser coletado pelos espelhos E1, E2 e E3 e enviado até o fotodetector. É importante que a distância entre o material e o fotodetector (Z_2) seja grande o suficiente para que o feixe seja reconstruído. As lentes L2 e L3 servem para criar um foco na distância média entre as duas, onde o *shutter*, da marca *SRS, modelo SR470*, é posicionado a fim de promover uma velocidade de abertura o mais rápida possível para o feixe de excitação. A lente L1 possui eixos ajustáveis e serve como um objeto de maximização da incidência do feixe de excitação, possibilitando que seja possível encontrar a posição de incidência que gere a maior amplitude de sinal. O espelho E3, imediatamente antes do fotodetector, também é ajustável e permite que o feixe de prova seja melhor posicionado no sensor, idealmente, detectando a porção central.

Com todos os detalhes, medidas com uma amostra de referência devem ser realizadas para que se tenha certeza de que os parâmetros obtidos do sistema foram calculados de forma correta. Tais parâmetros, para a montagem utilizada neste trabalho, são dados pela Tabela 5.2.

Tabela 5.2: Parâmetros geométricos utilizados para a montagem de espectroscopia de Lente Térmica no modo descasado.

ω_{1p} (μm)	ω_{0e} (μm)	Z_2 (m)	Z_c (cm)	Z_1 (cm)	M	V
911,0	176,7	4,2	10,0	19,7	26,58	19,96

A coleta de dados se dá com o uso de um osciloscópio (Tektronix, modelo TDS 1001B) que ativa sua função através de um *trigger*, que fornece o momento em que o feixe de excitação foi liberado para atingir o material. Em geral, observa-se que o sinal do efeito de lente térmica é positivo uma vez que temos $dn/dT > 0$ e $\alpha_T > 0$. Os transientes foram coletados para todas as amostras para pelo menos 5 potências do feixe de excitação para minimizar erros experimentais.

Com os transientes de LT em mãos, é possível realizar o ajuste com o modelo teórico desenvolvido na Seção 4.2 a fim de extrair a amplitude do sinal (θ_{LT}), a difusividade térmica (D_T) e o tempo característico de formação do efeito (t_c). Com o valor da amplitude de sinal, é possível calcular sua relação com a potência utilizada e obter, através da Equação 4.28, os valores de eficiência quântica de geração de calor.

5.4 Montagem Experimental - PL

A Espectroscopia de Fotoluminescência (Fotoluminescência (PL)) é uma técnica capaz de observar possíveis emissões de dado material sob excitação de fótons em um comprimento de onda específico. Nesse quesito, o procedimento experimental consiste em utilizar uma fonte de radiação com o comprimento de onda respectivo ao nível que se deseja excitar, capturar parte da emissão do material utilizando um conjunto óptico para direcionar essa radiação para o interior de um monocromador, que fará a separação dos comprimentos de onda, enviando-os a um sensor óptico específico para a região que se deseja observar (InGaAs, *Oriel Instruments*, para o infravermelho e Fotomultiplicadora de Silício, *Oriel Instruments*, para o UV-Visível). Tal configuração está representada na Figura 5.1 e será melhor abordada em seguida.

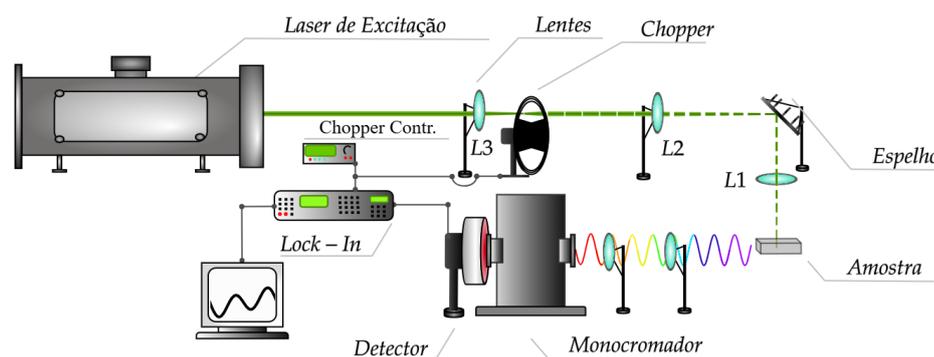


Figura 5.1: Esquema de Espectroscopia de Fotoluminescência sob excitação única e detecção do espectro de emissão.

Primeiramente, foi utilizada a excitação em 442 nm utilizando um laser He-Cd (Kimmon Koha, modelo IK5652R-G) a fim de excitar os níveis mais energéticos do íon Pr^{3+} e avaliar o comportamento de suas emissões no visível (460 a 800 nm), e infravermelho próximo (1200 a 1600 nm), além disso, avaliar a possível transferência de energia para o íon Yb^{3+} , com emissões no infravermelho próximo (800 a 1200 nm). Vale ressaltar que, aqui, o objetivo é tanto de verificar o comportamento de doação de energia dos níveis emissores na região do visível do Pr^{3+} , quanto o comportamento de recepção de energia do Yb^{3+} com emissão na região do infravermelho, quanto a recepção de energia, novamente, pelos íons de Pr^{3+} , os quais possuem níveis de energia com emissão na região do infravermelho.

Em segundo lugar, foi utilizada a excitação em 915 nm para verificar o comportamento da emissão dos íons de Yb^{3+} em 1020 nm com o aumento da concentração deste dopante. A fim de verificar a possibilidade de *quenching* por concentração, foi comparado o comportamento desta emissão entre amostras com 1% de Praseodímio e sem a presença de Praseodímio. Vale ressaltar que com esse comprimento de onda a excitação é diretamente dos íons de Itérbio, e não mais dos íons de Praseodímio. Neste caso, foi detectada apenas a região de interesse de emissão do Yb, isto é, entre 900 e 1200 nm.

Por fim, como alguns trabalhos propõem a transferência de energia do Itérbio para o Praseodímio, foi feita uma terceira leva de experimentos excitando em 975 nm e detectando a região de interesse de emissão do Pr^{3+} , isto é, entre 1200 e 1600 nm. Neste caso, o objetivo foi notar se existe um aumento ou uma diminuição da emissão do Pr^{3+} nessa região espectral de acordo com o aumento da concentração de Yb^{3+} ao excitar este último.

Como alguns dos equipamentos, tais como o monocromador e o detector, possuem uma eficiência limitada para determinadas regiões, foi necessário que o sistema fosse adaptado para

cada região de interesse. As emissões na região do visível foram coletadas utilizando uma fotomultiplicadora (*Hamamatsu*, modelo R1477) e um monocromador da *Newport*, modelo 74125. As emissões na região do infravermelho foram coletadas utilizando um sensor InGaAs, da marca *Newport*, modelo 70328NS e um monocromador da *Newport*, modelo 77780. Em ambos os casos, o sinal é transferido do sensor a um *Lock-In* da marca *Stanford Research Systems*, modelo DSP SR830, sintonizado a um *chopper* fixado em 19 Hz (*Stanford Research Systems*, modelo SR540).

5.4.1 Tempo de Decaimento Radiativo

Os tempos de vida do decaimento radiativo são obtidos pelo arranjo semelhante ao já descrito na seção anterior. Como diferença, agora, deseja-se obter uma estimativa do tempo característico de decaimento de um certo nível excitado para um outro nível. Nesse sentido, agora, fixa-se o comprimento de onda de excitação e monitora-se apenas um comprimento de onda de emissão no monocromador. Como maiores alterações, agora, utiliza-se um obturador mecânico (*shutter*) no lugar do *chopper*, uma vez que este, em tese, possui uma velocidade de fechamento maior quando posicionado no foco das lentes L2 e L3. Ademais, agora, não há razão para se utilizar o *Lock-In* e, portanto, utiliza-se um osciloscópio (Tektronix, modelo TDS 1001B).

A fim de observar o tempo de vida do Itérbio, utilizou-se o 915 nm como excitação e monitorou-se a emissão em 1020 nm, a partir do esquema experimental exposto na Figura 5.2.

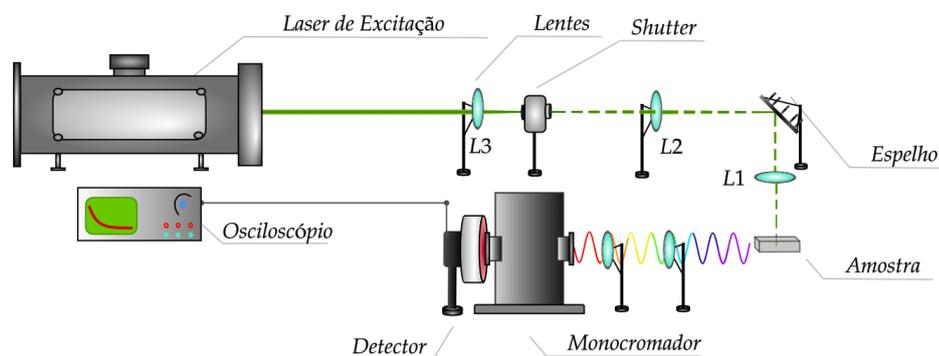


Figura 5.2: Esquema de montagem de Tempo de Vida Radiativo utilizada para a obtenção deste parâmetro em amostras com longa duração de luminescência.

Por outro lado, ao excitar o Pr^{3+} (442 nm) e detectar uma transição do próprio Praseodímio (488 nm) ou do Yb^{3+} (1020 nm), espera-se que esses tempos sejam mais curtos em comparação ao tempo de abertura do obturador. Nesse sentido, foi utilizado um modulador Acusto-Óptico

(AO) (ISOMET, modelo 1201E-1), com o qual foi possível atingir tempos de fechamento de até $0,2\mu\text{s}$. Este esquema experimental está exposto na Figura 5.3.

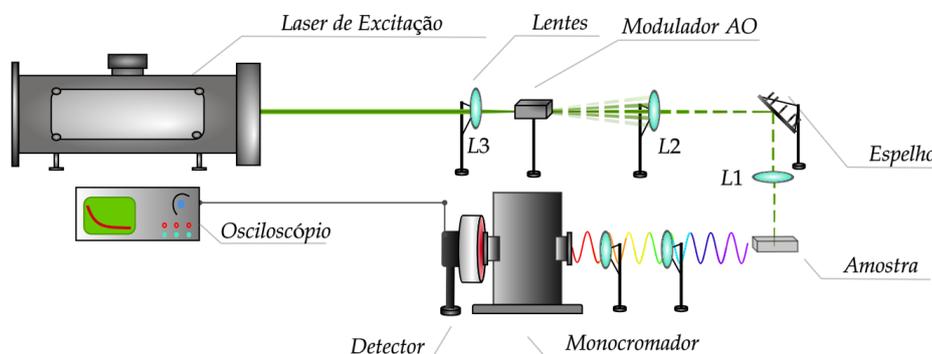


Figura 5.3: Esquema de montagem de Tempo de Vida Radiativo utilizada para a obtenção deste parâmetro em amostras com curta duração de luminescência.

O modulador AO utilizado nesta última montagem experimental consiste, na verdade, de um cristal de quartzo que, quando aplicada uma tensão em frequência fixa, faz com que sua rede cristalina se reorganize e produza diversos feixes de difração a partir do feixe incidente. Como resultado, extrai-se um dos feixes difratados que possua maior potência. Como a tensão é aplicada sob frequência fixa, a difração ocorre de forma modulada com “velocidade” na ordem da reorganização da rede e é, portanto, muito mais rápida em comparação à velocidade de fechamento de um *shutter*.

Ao extrair os tempos de vida radiativos de determinada transição do íon supostamente doador de energia, é possível calcular, em função da concentração, a taxa de eficiência de transferência de energia a partir da Equação 5.8, proposta por Tanabe *et al.* [106],

$$\eta_{ET} = 1 - \frac{\tau_{x\%receptor}}{\tau_{0\%receptor}}. \quad (5.8)$$

Capítulo 6

Resultados e Discussão

Os resultados das espectroscopias de absorção, de luminescência, fotoacústica e de lente térmica das amostras de vidro LSCAS codopadas com $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ serão apresentados a seguir, dando ênfase para a discussão a respeito da determinação da eficiência quântica de luminescência por meio dessas técnicas. A discussão a respeito deste parâmetro leva às possíveis aplicações destes materiais como vidros para uso em lasers de estado sólido e como modificadores espectrais para células solares.

6.1 Espectroscopia de Absorção

Espectros de transmitância foram obtidos para todas as amostras e seus níveis foram determinados sob consulta à literatura, entre 190 e 2000 nm. Para fins interpretativos, o espectro foi tratado sob a influência da Lei de Beer e, com isso, foi possível obter um espectro do coeficiente de absorção óptico em função do comprimento de onda, seguindo a Equação (5.1). Os resultados dessas medidas são apresentados pela Figura 6.1.

Nos espectros estão enfatizados os níveis de absorção do material segundo o já apresentado diagrama de níveis das Figuras 2.13 e 2.14. As relações da intensidade dos coeficientes de absorção nos respectivos picos de absorção em função da concentração de Itérbio na matriz estão expostas na Figura 6.2, sendo em (a) as absorções do Pr^{3+} e em (b) as absorções do Yb^{3+} .

Percebe-se inicialmente que as absorções relativas ao Praseodímio não se alteram significativamente com a presença de íons Itérbio na matriz, fato que está de acordo com o resultado esperado uma vez que a presença de um íon não interfere na absorção de outrem, já que todos estão ativos na matriz.

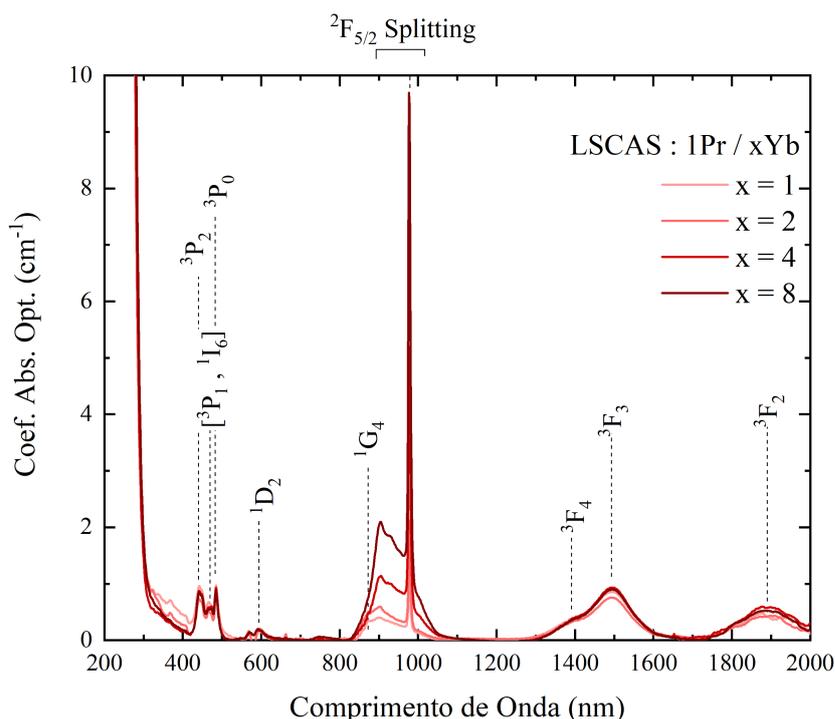


Figura 6.1: Coeficiente de absorção óptica em função do comprimento de onda para as amostras vítreas LSCAS codopadas com $1\text{Pr}^{3+}/x\text{Yb}^{3+}$.

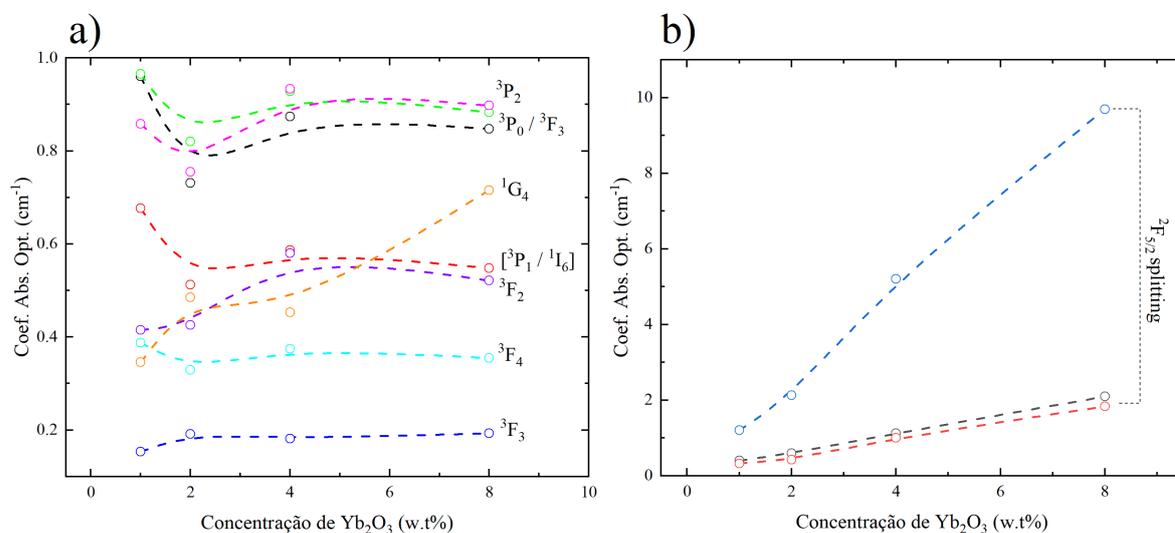


Figura 6.2: a) Dependência do coeficiente de absorção óptica das transições relativas ao íon Pr^{3+} com a concentração de íons Yb^{3+} e b) Dependência do coeficiente de absorção óptica das transições relativas ao íon Yb^{3+} com a concentração de íons Yb^{3+} .

Quando se trata das bandas de absorção do Yb^{3+} , houve um aumento linear com a concentração, comportamento já esperado, indicando que não há saturação de íons na rede. Ademais, por haver um *overlap* entre a banda ${}^1\text{G}_4$ do Praseodímio com a banda ${}^3\text{F}_{5/2}$ do Itérbio, nota-se que tal absorção dos íons Pr^{3+} possui um comportamento distinto das restantes.

6.2 Espectroscopia Fotoacústica

No intuito de avaliar o perfil de geração de calor das amostras LSCAS codopadas, utilizou-se a espectroscopia fotoacústica. O espectro de absorção obtido por esta técnica possui como vantagem servir como base para outras técnicas fototérmicas que venham a ser utilizadas e complementar o espectro de absorção óptica. Neste trabalho, a espectroscopia foi realizada entre 400 e 1600 nm para todas as amostras em forma de pó, com massa controlada dentro da câmara. Para fins de comparação, os espectros obtidos foram comparados com amostras LSCAS apenas dopadas com Itérbio. O resultado e a comparação estão expostos na Figura 6.3.

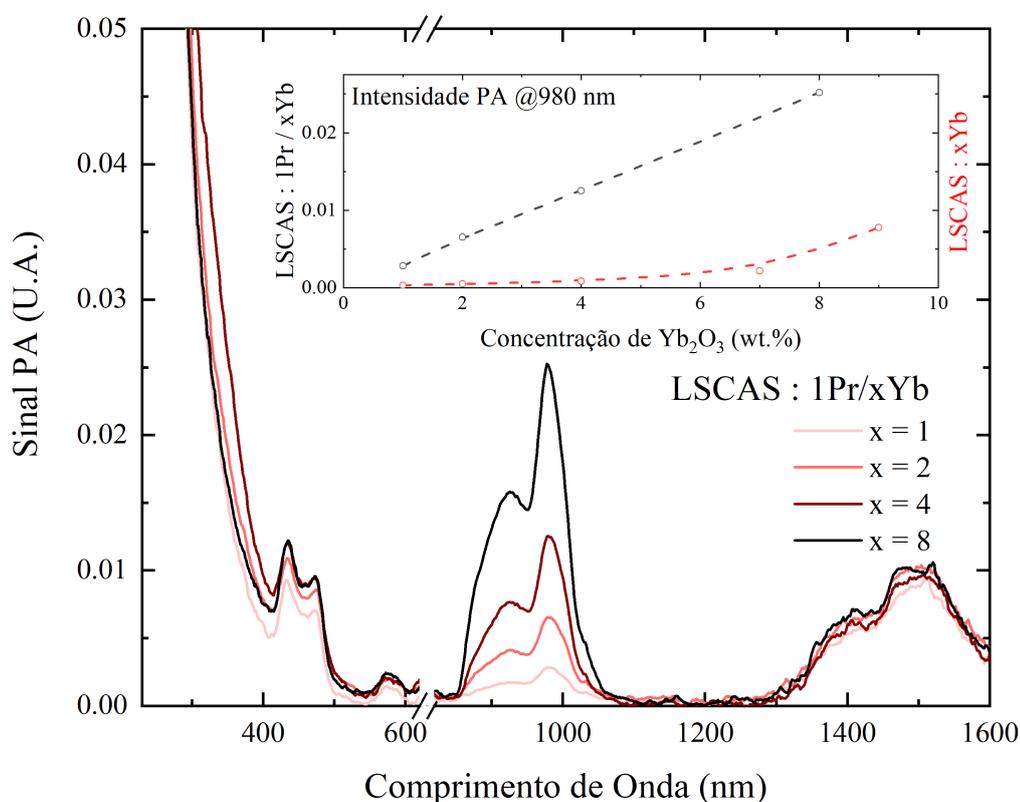


Figura 6.3: Espectros Fotoacústicos para as amostras LSCAS codopadas com 1Pr / xYb. No detalhe é apresentada a intensidade de sinal PA no comprimento de onda de 980 nm para as amostras LSCAS:1Pr/xYb e LSCAS:xYb

A princípio, é possível notar que o padrão das bandas de absorção segue o que foi observado pelo coeficiente de absorção obtido por transmitância. É importante notar que existem níveis que são dificilmente extraídos a partir da espectroscopia PA devido à baixa amplitude de geração de calor, ficando evidente apenas aquelas que sofrem mais decaimentos não radiativos em suas transições (3P_2 , 3P_0 , 1D_2 , $^2F_{5/2}$, $^2F_{7/2}$, 3F_4 e 3F_3). No detalhe está presente a intensidade de sinal PA em 980 nm, região onde existe a maior transição dos íons Yb^{3+} , em que há uma

ressonância entre emissão e a própria absorção do íon. Observa-se que amostras com ausência de praseodímio apresentam baixíssima taxa de geração de calor para concentrações $\leq 5\%$ e, a partir dessa concentração, o Yb passa a decrescer sua eficiência de luminescência, aumentando suas transições não radiativas. Por outro lado, a presença de praseodímio na matriz faz com que sempre haja grandes taxas de geração de calor tanto por parte do Praseodímio (níveis 3P_n) quanto do Itérbio (níveis 2F_n), mesmo para baixas concentrações deste segundo.

Tal comparação é importante pois fornece o primeiro indício de uma possível transferência de energia entre os íons. Usualmente, os íons Yb^{3+} apresentam baixa eficiência quântica de luminescência para concentrações maiores devido ao já conhecido efeito de migração, em que vizinhos de Yb^{3+} passam a competir pela energia absorvida, atrapalhando, em geral, a performance do material e gerando, enfim, mais calor. Neste caso, com a presença de íons Pr^{3+} , três regiões podem ser discutidas: (i) Ao excitar com comprimentos de onda entre 400 e 500 nm há absorção dos níveis 3P_n do Pr^{3+} e estes, ao invés de favorecer a fotoluminescência, transferem parte da energia aos vizinhos Yb^{3+} , que dissipam boa parte em calor, aumentando o sinal fotoacústico de acordo com o número de íons vizinhos; (ii) ao excitar entre 800 e 1100 nm há absorção dos níveis 3F_n do Yb^{3+} e este, ao mesmo tempo que luminesce devido à alta eficiência deste íon, também transfere parte da energia aos vizinhos Pr^{3+} , dissipando mais energia em calor do que dissiparia na ausência deste último; (iii) ao excitar entre 1200 e 1600 nm há absorção dos níveis 3F_n do Pr^{3+} e este, por sua vez, somente poderá luminescer e gerar calor uma vez que não há níveis do Yb^{3+} acessíveis para transferência, possuindo uma taxa de geração de calor praticamente constante, uma vez que não há variação da concentração de Praseodímio na matriz.

Juntamente ao sinal fotoacústico, é possível extrair a fase fotoacústica. Tal parâmetro é um complemento no sentido de que, enquanto o primeiro expressa a amplitude do vetor complexo, o segundo fornece informações a respeito do atraso da captação de sinal em relação ao sinal de referência. Cada ponto de um espectro de fase fotoacústica, portanto, está relacionado a um tempo de *delay* entre o momento em que a luz incidiu sobre o material e o momento em que o calor foi gerado. Como já discutido, no presente trabalho foi tratado de um material com, teoricamente, dois centros absorvedores predominantes (Pr^{3+} e Yb^{3+}), situação que foi abordada previamente na Seção 5.2.3.

Na Figura 6.4 está exposta a separação de fase de exemplo realizada para a amostra LS-CAS:1Pr/8Yb, em que o sinal fotoacústico em 980 nm (Yb^{3+}) foi anulado para $\phi_{Yb} = 45^\circ$, in-

dicando que em $\phi' = 45^\circ - 90^\circ = -45^\circ$ só há sinal do Praseodímio, e o sinal fotoacústico em 435 nm (Pr^{3+}) foi anulado para $\phi_{Pr} = -120^\circ$, indicando que em $\phi'' = -120^\circ + 90^\circ = -30^\circ$ só há sinal do Itérbio, de forma que ϕ' e ϕ'' podem ser determinados e, por consequência, também Δ .

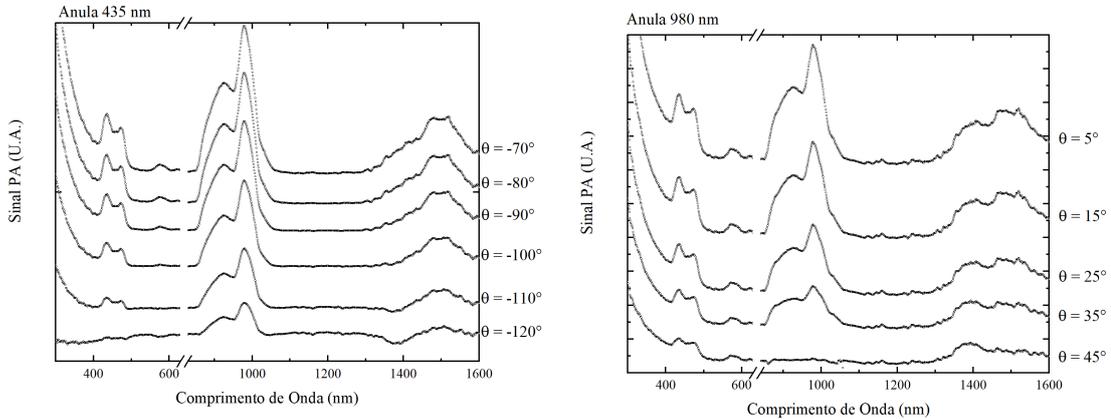


Figura 6.4: Espectro fotoacústico das amostras LSCAS:1Pr8Yb em 13 Hz separados via Equação 5.7 para diversos valores de ϕ . O espectro em -120° é somente devido ao Yb^{3+} . O espectro em 45° é somente devido ao Pr^{3+} .

O processo pode ser repetido para todas as amostras, de forma que os vetores finais estão sumarizados pela Figura 6.5, com seus devidos ângulos e diferenças de fase entre si.

As defasagens entre $\vec{S}_{\text{Pr}^{3+}}$ e $\vec{S}_{\text{Yb}^{3+}}$ se mostram crescer em função da concentração de Itérbio na matriz como exposto na Figura 6.6, estabilizando-se para $\Delta \approx 16^\circ$. Este comportamento pode estar relacionado aos efeitos de migração de energia entre os centros, em que um íon ao absorver fótons efetua uma transferência de energia para outros íons vizinhos de outra espécie. Assim sendo, o efeito se apresentará cada vez mais presente conforme aumenta a concentração do Yb^{3+} , até que para certa combinação os centros já estejam tão fortemente relacionados que se comportam ainda como dois agentes distintos, porém, gerando calor sempre com a mesma defasagem temporal. Este efeito ainda pode ser melhor explorado no objetivo de determinar concentrações de saturação da transferência de energia entre agentes absorvedores em materiais.

6.2.1 Tempo de decaimento não-radiativo

Medidas do sinal fotoacústico foram extraídas sob excitação em 915 nm em função da frequência, permitindo uma excitação direta dos níveis do Itérbio. Performando o experimento entre 20 e 100 Hz, intervalo em que o sinal de todas as amostras se apresentou com bom Razão Si-

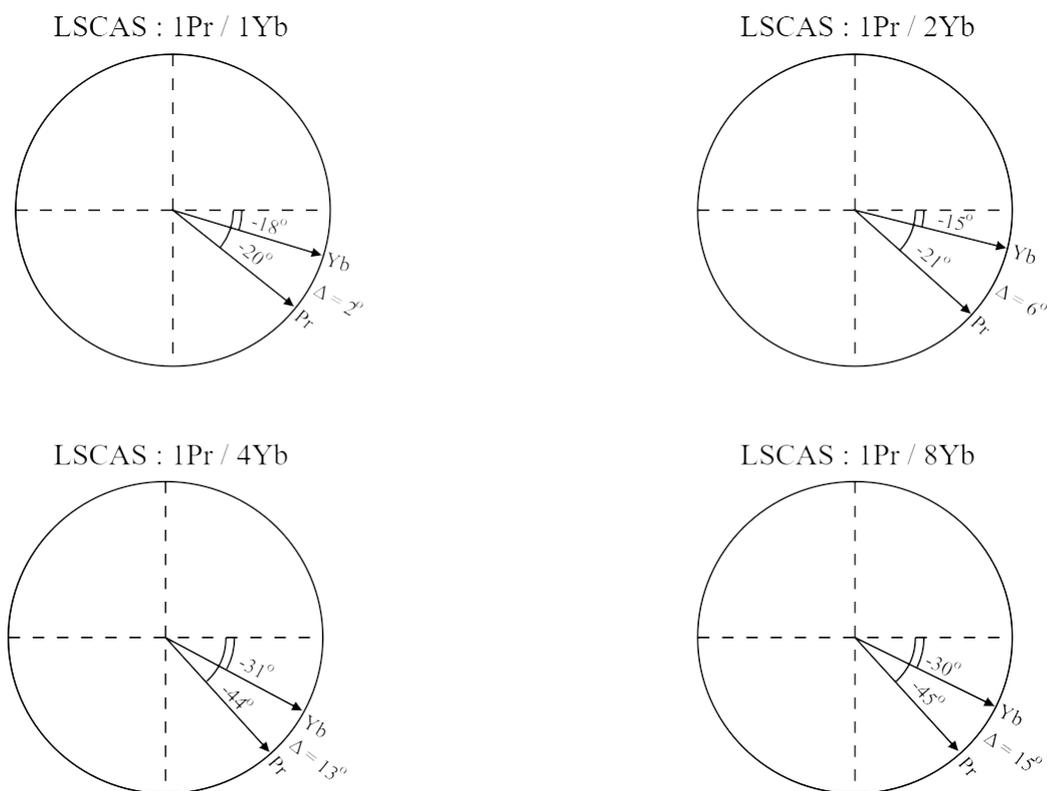


Figura 6.5: Fases relativas das contribuições individuais para o sinal PA para as amostras LSCAS:1Pr/xYb.

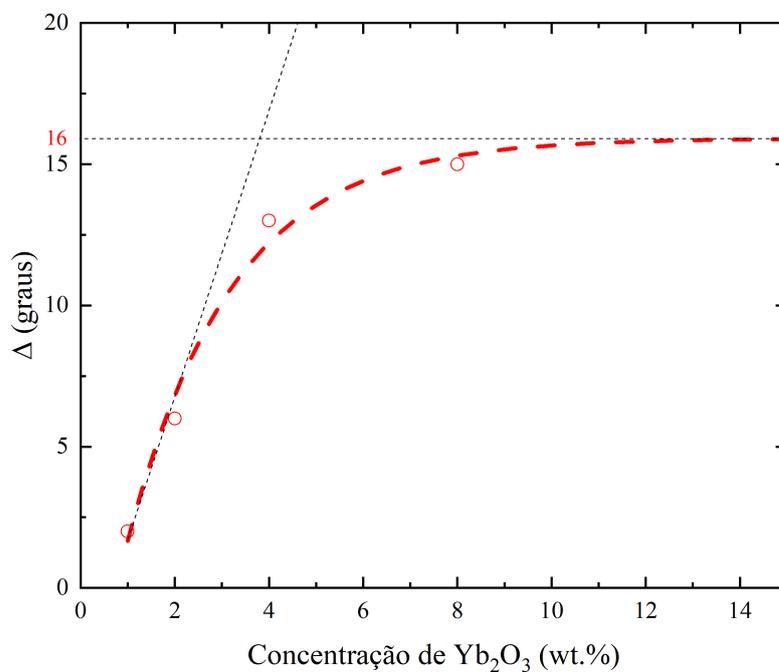


Figura 6.6: Defasagem entre as contribuições do Pr^{3+} e Yb^{3+} para o sinal fotoacústico total.

nal/Ruído (SNR), foi notado que a inclinação da curva, quando apresentada em escala Log-Log,

demonstra uma tendência que segue a potência de $f^{-3/2}$, indicando forte atuação do mecanismo de difusão térmica. Estes resultados estão expostos na Figura 6.7.

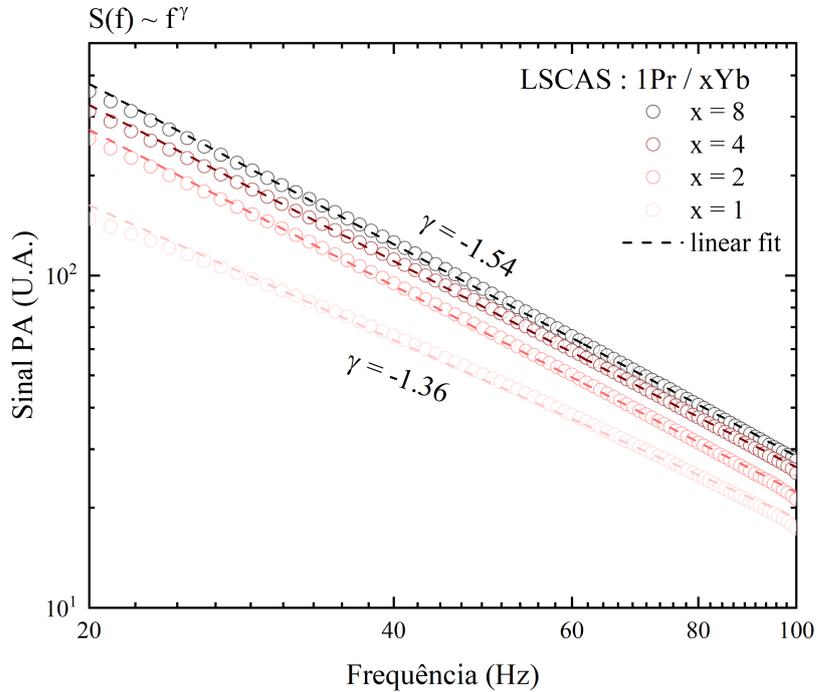


Figura 6.7: Amplitude do sinal PA vs frequência de modulação sob excitação em 915 nm para as amostras LSCAS:1Pr/xYb.

Assim sendo, é possível utilizar a teoria desenvolvida na Seção 3 para obter parâmetros de interesse, em especial, o tempo de decaimento não radiativo (τ) que pode ser facilmente extraído via *fitting* dos dados da fase do sinal fotoacústico. Dada a difusividade média esperada para vidros LSCAS, estes materiais se encontram no regime termicamente grosso para toda a região de frequência utilizada. Ademais, nas condições de absorção dos materiais, independentemente da concentração de íons Yb^{3+} , todos eles se encaixam na condição opticamente transparente. Desta forma, a fim de se obter τ , foi utilizada a fase da Equação 3.16, dada por

$$\phi(\omega) = -\frac{3\pi}{4} - \arctan(\omega\tau), \quad (6.1)$$

em que se obteve os tempos de decaimento expostos na Tabela 6.1. A ordem deste tempo característico, em milissegundos, é uma ordem de grandeza já esperada para decaimentos do tipo não radiativos. Novamente, como este parâmetro indica uma média temporal para a geração de calor proveniente de certo nível excitado de um centro absorvedor, a diminuição de $\tau \approx 3.00$ ms para ≈ 2.30 ms pode estar associada tanto com a migração de energia para Itérbios vizinhos, quanto com a transferência de energia para o nível 1G_4 (Pr^{3+}).

Tabela 6.1: Tempos de decaimento não radiativo (τ) ao variar a concentração de Yb_2O_3 nos vidros LSCAS:1Pr/xYb, obtidos pela Equação 6.1.

Exc 915 nm	1Pr1Yb	1Pr2Yb	1Pr4Yb	1Pr8Yb
τ	2.88 ms	2.97 ms	2.32 ms	2.52 ms

6.3 Espectroscopia de Fotoluminescência

A espectroscopia de fotoluminescência fornece informações importantes a respeito da distribuição de emissão de fótons do material sob estudo quando excitado por radiação em um comprimento de onda específico. Assim sendo, no caso do presente trabalho, é de extrema importância avaliar como se comportam as emissões a depender da quantidade de íons Yb^{3+} na matriz. Para efetivamente obter boas interpretações a respeito dos espectros de emissão é necessário, primeiramente, escolher com cuidado o comprimento de onda de excitação em que o experimento será realizado. Para isso, observa-se os espectros já expostos nas Figuras 6.1 e 6.3. Os detalhes experimentais estão detalhados na Figura 5.1.

A fim de excitar os íons Pr^{3+} , portanto, utilizou-se o laser de He-Cd em 442 nm, em que há uma boa absorção para o estado excitado $^3\text{P}_0$. Na Figura 6.8 está apresentado o espectro de emissão na região do visível das amostras LSCAS codopadas.

É possível observar que emissões referentes às transições do Praseodímio diminuem com a presença de Itérbio na matriz. Tal fenômeno pode ser explicado pela doação de energia do nível excitado $^3\text{P}_0$ para o nível $^2\text{F}_{5/2}$ do Itérbio. Como o nível $^1\text{D}_2$ também depende dos decaimentos não radiativos do nível $^3\text{P}_0$, este também é fortemente influenciado pela transferência de energia. Estes processos estão expostos no diagrama da Figura 6.9

A fim de confirmar esta transferência de energia é necessário que, sob a mesma excitação, seja avaliada a região de emissão característica do Itérbio (800 a 1200 nm). A Figura 6.10 expõe a emissão das amostras codopadas nessa região, juntamente à emissão de referência do Praseodímio em tracejado, em que, para fins interpretativos, teve seu valor de intensidade multiplicado por um fator, tornando-o próximo dos valores da intensidade de emissão das amostras com adição de Yb^{3+} . No detalhe está presente o comportamento de surgimento das emissões do Yb^{3+} em comparação ao perfil de decaimento de algumas transições do Pr^{3+} , da mesma região, provenientes dos níveis $^3\text{P}_0$ e $^1\text{D}_2$. Uma vez que estes são os níveis responsáveis

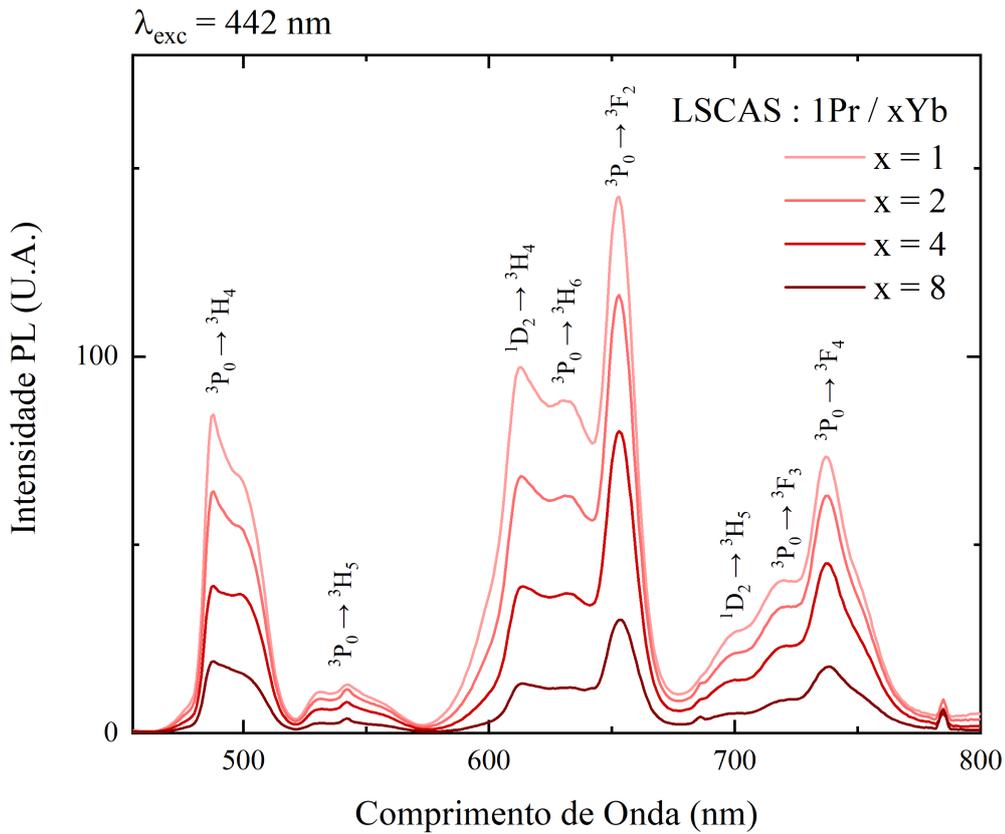


Figura 6.8: Espectros de emissão das amostras LSCAS:1Pr/xYb sob excitação em 442nm e observação na região do visível.

por doar energia ao Itérbio, era esperado que seguissem, de fato, aproximadamente a mesma tendência de diminuição.

Nota-se portanto que, no geral, há emissão dos íons Yb^{3+} , significando que, de fato, as emissões na região do visível diminuem devido a uma transferência dos íons $\text{Pr}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$, já que a excitação é realizada em uma região onde apenas o Praseodímio apresenta absorção óptica. Assim sendo, as transições aparentes são representadas pelo diagrama da Figura 6.11.

Segundo os mecanismos de relaxação cruzada I ($\text{Pr}^{3+}:^3\text{P}_0 \rightarrow ^1\text{G}_4$, $\text{Yb}^{3+}:^2\text{F}_{7/2} \rightarrow ^2\text{F}_{5/2}$) e II ($\text{Pr}^{3+}:^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{F}_4$, $\text{Yb}^{3+}:^2\text{F}_{7/2} \rightarrow ^2\text{F}_{5/2}$) fica justificada a diminuição das emissões que surgem da deexcitação dos níveis $^3\text{P}_0$ e $^1\text{D}_2$ e a continuação da emissão do nível $^2\text{F}_{5/2}$. Alguns autores, ainda, assumem a existência de um terceiro mecanismo de segunda ordem, em que uma única deexcitação ($\text{Pr}^{3+}:^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_4$) leva à excitação de dois Itérbios vizinhos ($2\text{Yb}^{3+}:^2\text{F}_{7/2} \rightarrow ^2\text{F}_{5/2}$).

A fim de justificar o decrescimento da emissão dos íons Yb^{3+} , foram realizadas medidas de fotoluminescência entre 1200 e 1600 nm, uma vez que existem fortes transições dos íons Pr^{3+} já evidenciadas na literatura ao redor de 1380 nm e 1550 nm. Tais emissões são apresentadas na Figura 6.12.

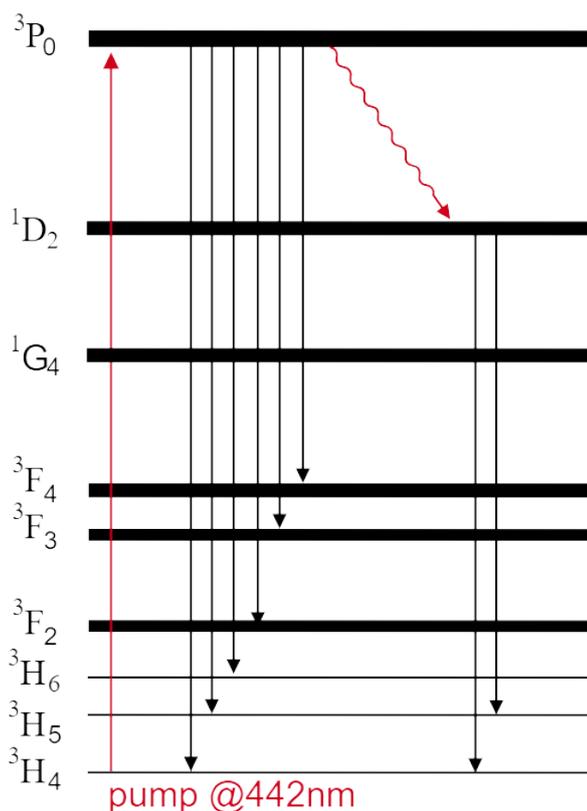


Figura 6.9: Diagrama das transições que ocorrem devido à excitação em 442 nm na região do visível. As setas em preto representam decaimentos radiativos e a seta ondulada representa um decaimento não radiativo.

Apesar da transferência de energia já comentada produzir uma espécie de *quenching* nas transições dos níveis 3P_0 e 1D_2 , a transição ($^1D_2 \rightarrow ^1G_4$) continua com um perfil comparável entre todas as amostras. Percebe-se, entretanto, que uma banda de emissão adicional surge com o aumento de íons Yb na matriz, ocorrendo provavelmente devido a um aumento de elétrons excitados no nível 1G_4 e depopulação do nível $^2F_{5/2}$. Este aumento surge devido a diversos mecanismos e, dentre eles, merece destaque a ocorrência do já conhecido *back-conversion*.

Foi visto, por exemplo, que os mecanismos (I) e (II) aumentam a população do nível excitado $^2F_{5/2}$ dos íons Yb³⁺. Ocorre que, parte dessa energia, pode ainda ser devolvida aos íons Pr³⁺ uma vez que seu tempo de decaimento radiativo é um processo mais rápido em comparação à emissão do Itérbio. Este processo, portanto, faz com que o nível 1G_4 seja populado e, assim, conforme mais Itérbio existe na matriz, mais elétrons farão essa rota e mais emissão será observada. Um diagrama simplificado está apresentado na Figura 6.13

É importante notar que a transição radiativa do Pr³⁺ que surge em detrimento da emissão do Itérbio, mesmo com seu aumento na matriz, não corresponde exatamente ao comprimento

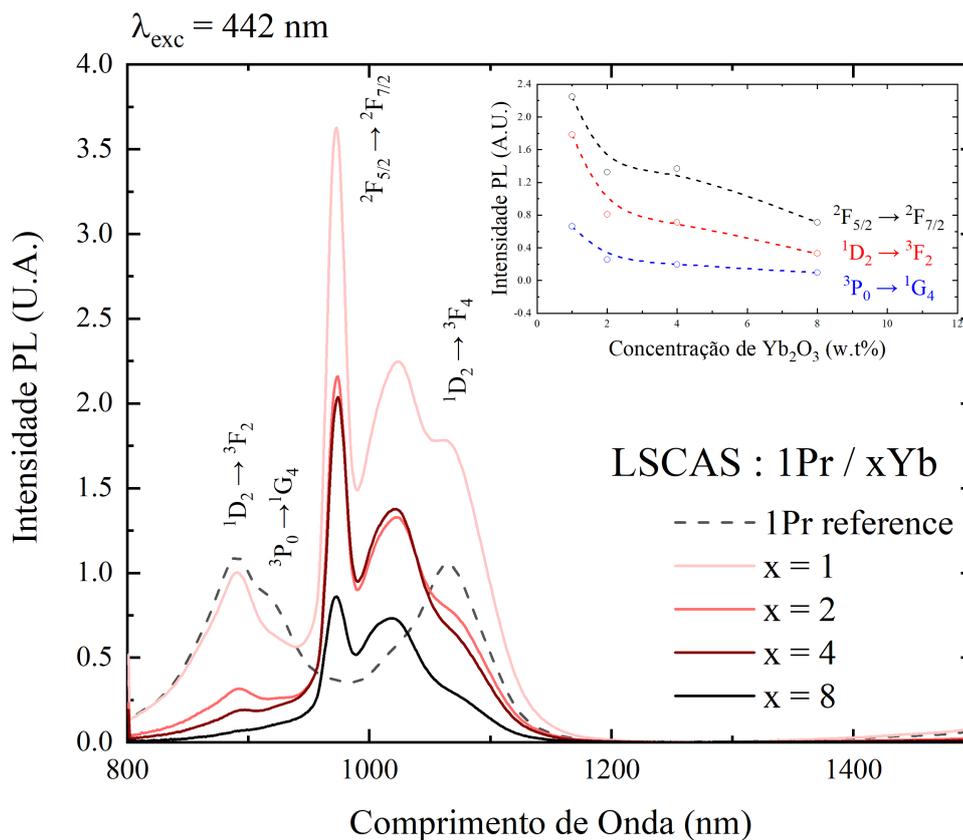


Figura 6.10: Espectros de emissão das amostras LSCAS:1Pr/xYb com excitação em 442 nm e observação na região do infravermelho próximo. No detalhe, é apresentada a intensidade da emissão dos íons Yb^{3+} e a taxa de decaimento das emissões dos íons Pr^{3+} , ambos conforme a concentração de Yb_2O_3 introduzido à matriz.

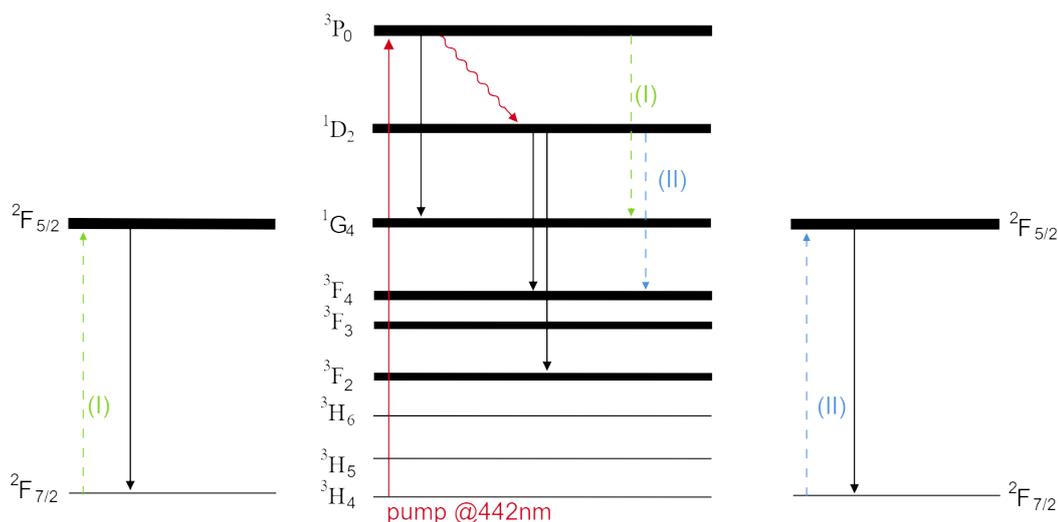


Figura 6.11: Diagrama das transições na região do IR próximo que ocorrem devido à excitação em 442 nm. As setas em preto representam decaimentos radiativos, as setas em verde e azul representam processos de relaxação cruzada, e a seta ondulada representa um decaimento não radiativo.

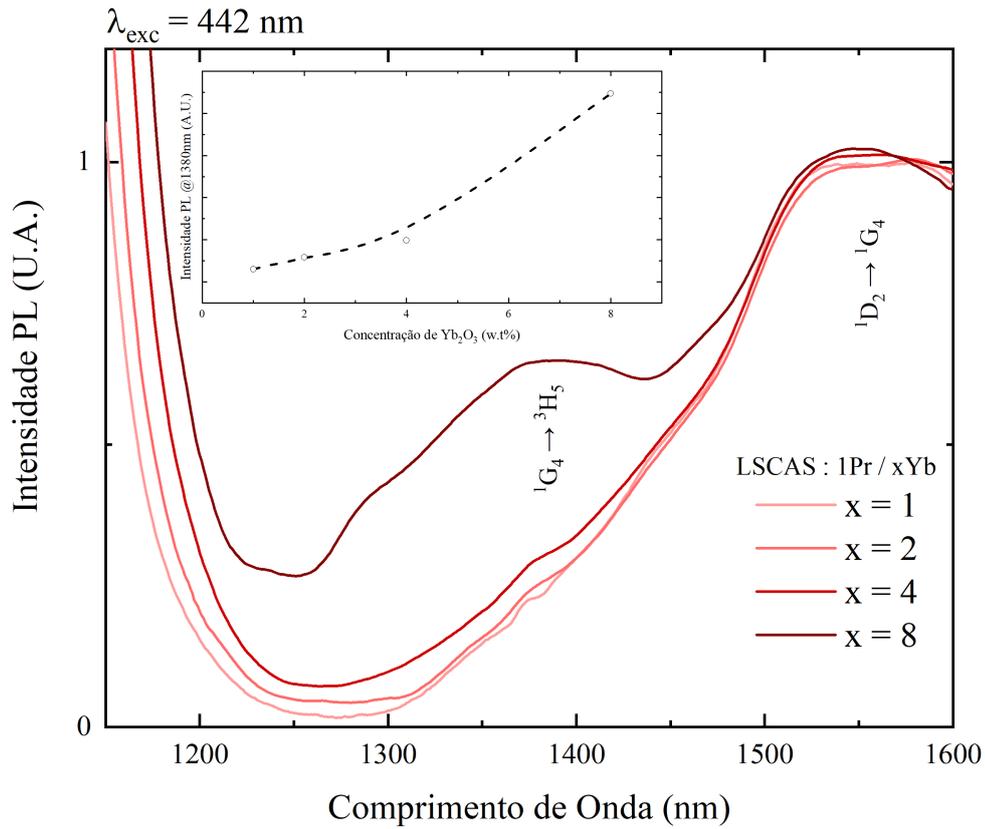


Figura 6.12: Espectros de emissão das amostras LSCAS:1Pr/xYb com excitação em 442nm e observação na região do infravermelho próximo (1200 a 1600 nm). No detalhe está apresentada a taxa de crescimento da transição em 1380 nm com o aumento da concentração de íons Yb^{3+} à matriz.

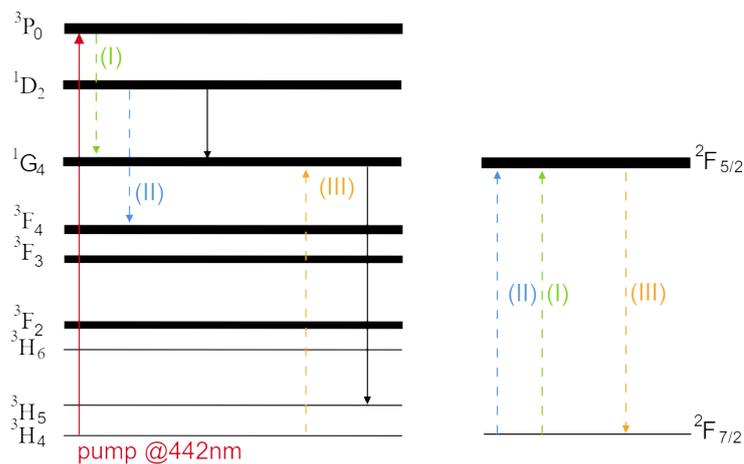


Figura 6.13: Diagrama das transições na região do infravermelho próximo, que ocorrem devido à excitação em 442 nm. As setas em preto representam decaimentos radiativos, as setas em verde e azul representam processos de relaxação cruzada, e a seta laranja representa o processo de *back-conversion*.

de onda que se espera para esta transição. Na realidade, o pico dessa emissão ocorre ao redor de 1300 nm, indicando que esta banda ainda está surgindo e se separando das transições vizinhas.

Ao perceber que de fato está havendo a diminuição da emissão por parte dos íons de Itérbio, é importante explorar a possibilidade de haver, também, o efeito de *concentration quenching* deste dopante. A fim de explorar com maior eficácia este fenômeno, foi utilizado um laser de diodo, da marca THORLabs, no comprimento de onda 915 nm para excitar efetivamente o Yb^{3+} presente no material. A área integrada da região de emissão das amostras codopadas com a área integrada da região de emissão das amostras apenas dopadas com Itérbio. Os espectros estão apresentados na Figura 6.14.

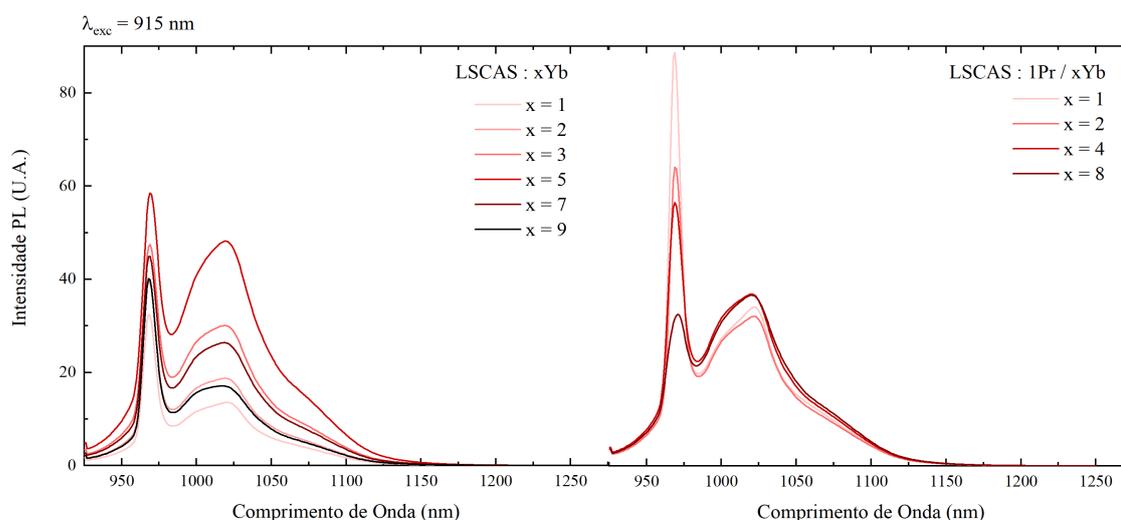


Figura 6.14: Espectros de emissão das amostras LSCAS:Pr/Yb e LSCAS:Yb com excitação em 915nm e observação na região do infravermelho próximo (900 a 1250 nm).

A partir desse espectro, é observado que ambos grupos de amostras possuem comportamento de emissão bem diferente em relação à concentração do dopante Yb^{3+} . Em especial, as amostras codopadas demonstraram a tendência de diminuição do pico em 980 nm, geralmente atribuído ao efeito de reabsorção, e uma leve tendência de aumento e estabilização da banda em 1020 nm. O aumento desta última emissão já é esperado com o aumento de concentração, enquanto a posterior estabilização é um indicativo de efeitos de transferência aos vizinhos Pr^{3+} e/ou imigração de energia aos vizinhos Yb^{3+} , limitando consequentemente a sua emissão. O *quenching*, entretanto, não foi observado com muita clareza para as amostras codopadas, diferentemente das amostras dopadas.

A comparação entre as áreas foi efetuada em uma tentativa de observar o efeito e está exposta na Figura 6.15, em que é possível verificar que para o caso em que não há presença de

¹É importante ressaltar que a espectroscopia de luminescência, como feita neste trabalho, não é quantitativa, assim, não é possível realizar uma comparação direta das intensidades de emissão ou áreas. No entanto, considerando que tentou-se manter o mesmo procedimento de medida e qualidade de polimento das amostras, uma comparação qualitativa pode ser efetuada a fim de se discutir os processos que podem estar ocorrendo

Praseodímio ocorre o efeito de *concentration quenching* em aproximadamente 4% em massa de dopante, informação que já havia sido extraída por espectroscopia PA. Para as amostras codopadas, percebe-se que de fato a emissão total é praticamente constante desde baixas até altas concentrações de Yb^{3+} . A busca por uma boa emissão nessa região tem sido visada intensivamente tanto para aplicações em lasers de estado sólido no infravermelho quanto para uso em conversores espectrais para células solares e, nesse sentido, uma maior exploração dos materiais aqui apresentados é importante para avaliar tais aplicações.

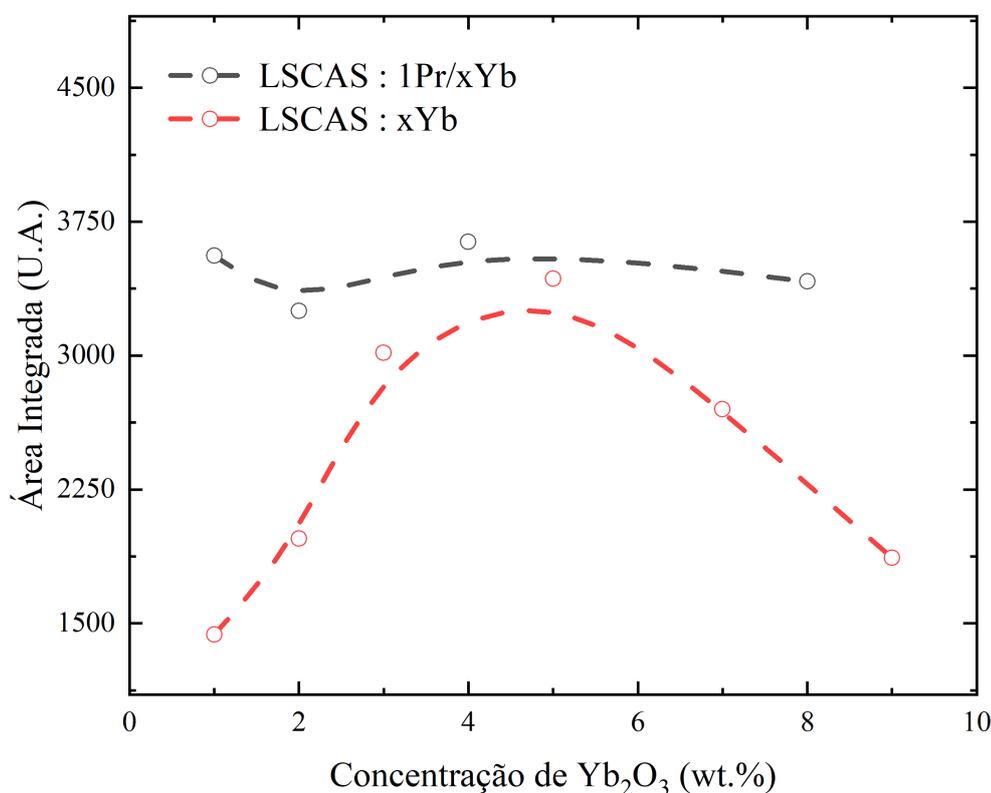


Figura 6.15: Dependência com a concentração de Itérbio da emissão total de luminescência de vidros LSCAS codopados com Pr/Yb e dopados com Yb na região entre 800 e 1200 nm.

É curioso o fato de que a presença de íons Pr^{3+} altere o perfil de comportamento da emissão dos íons Yb^{3+} ao excitar em 915 nm. Surgem, portanto, evidências de que ao excitar este último íon pode estar havendo, ainda, alguns processos de transferência em que o Praseodímio tenha forte influência.

Na tentativa de aproveitar do mecanismo (III) apresentado no diagrama da Figura 6.13, foi utilizado um laser de diodo em 975 nm como excitação a fim de encurtar a rota, excitando especificamente o nível $^2\text{F}_{5/2}$ dos íons Yb^{3+} . Espera-se que, assim, a transição $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_5$ ob-

servada na Figura 6.12 seja favorecida. As emissões dos materiais entre 1200 e 1600 sob esta excitação estão apresentadas na Figura 6.16.

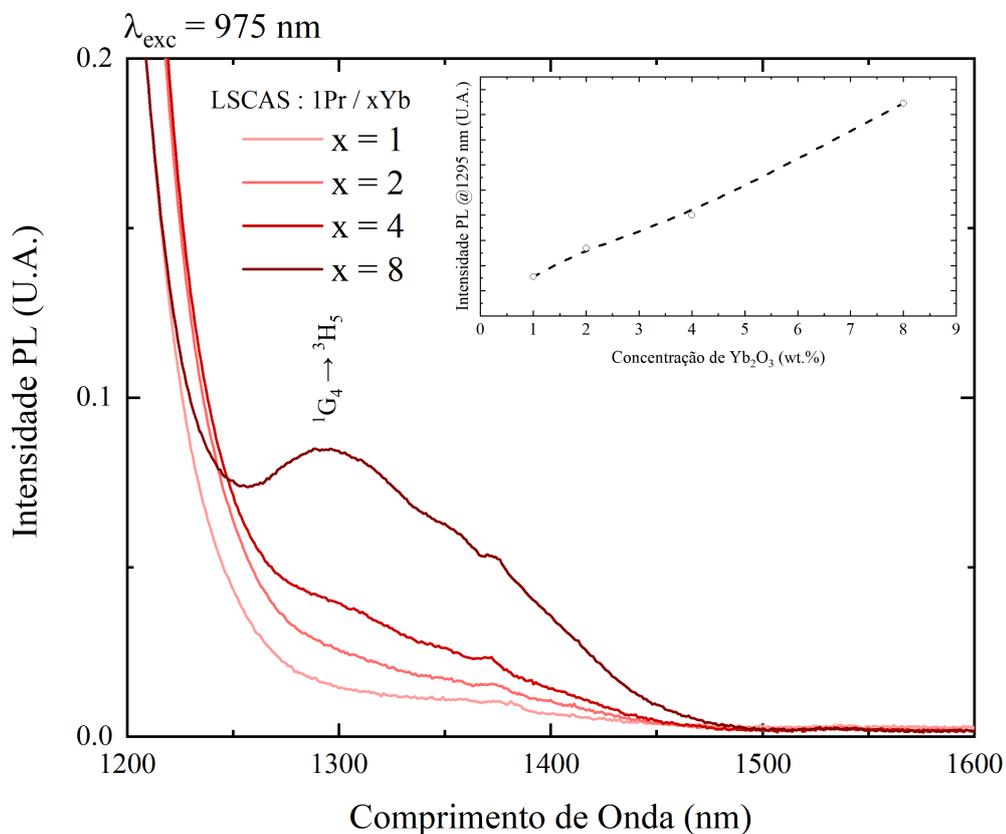


Figura 6.16: Espectros de Emissão das amostras LSCAS:1Pr/xYb com excitação em 975nm e observação na região do infravermelho próximo (1200 a 1600 nm).

As emissões demonstram que, de fato, está havendo um aumento da população e, conseqüentemente, maior emissão do nível 1G_4 em detrimento do mecanismo de transferência² ao excitar o Itérbio. O comportamento exposto no detalhe da figura aponta que tal transição está aumentando a sua emissão com a concentração de íons de Yb^{3+} de forma praticamente linear.

Pode-se comparar, agora, o comportamento das emissões dessa região para diferentes excitações, isto é, ao excitar o próprio Pr^{3+} (442 nm) ou o Yb^{3+} (975 nm). O resultado da comparação está exposto na Figura 6.17, para a amostra LSCAS:1Pr/8Yb, cuja emissão é mais evidente.

É perceptível que sob excitação em 442 nm não há de fato uma grande população do nível 1G_4 , muito provavelmente devido à baixa seção de choque dessa transição. Além disso, para chegar ao processo que popula tal nível (mecanismo III), é necessário haver antes a ocorrência dos mecanismos I e II, isto é, precisa ocorrer as transferências $Pr^{3+} \rightarrow Yb^{3+} \rightarrow Pr^{3+}$. Ao excitar

²Nesse caso, não se pode chamar o mecanismo de *back-conversion* uma vez que a rota realizada é $Yb^{3+} \rightarrow Pr^{3+}$ e não $Pr^{3+} \rightarrow Yb^{3+} \rightarrow Pr^{3+}$

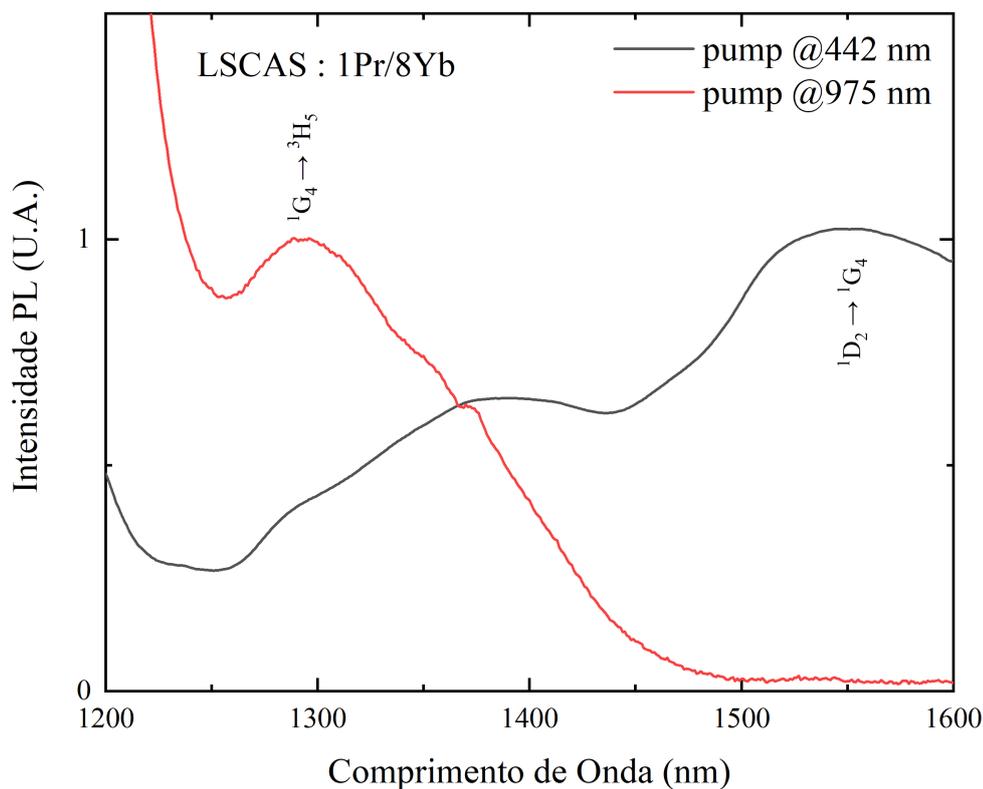


Figura 6.17: Comparação entre as emissões na região do infravermelho da amostra LSCAS:1Pr/8Yb sob excitação em 442 nm e 975 nm.

em 975 nm esta rota é encurtada, não mais necessitando passar pelos mecanismos (I) e (II), pois dessa maneira o Yb^{3+} é diretamente excitado e funciona como sensibilizador das transições que surgem do $^1\text{G}_4$. É importante notar, ainda, que como não há excitação direta dos íons Pr^{3+} , a emissão adicional ao redor de 1550 nm do nível $^1\text{D}_2$ não ocorre.

Como observado, há uma estabilização da intensidade de emissão do Yb^{3+} , e um aumento da emissão na região de 1300 nm do Pr^{3+} com o aumento da concentração de Yb^{3+} , assim sendo, esta emissão observada ao redor de 1300 nm ainda pode alcançar maiores intensidades. Esta emissão, juntamente à banda entre 800 e 1200 nm do próprio Yb^{3+} formam uma larga banda de emissão e pode, assim, ser explorada para aplicações em lasers de estado sólido sintonizáveis na região do infravermelho, mas o desafio é com relação à sua eficiência quântica de luminescência.

Por fim, com estes espectros é possível calcular o comprimento de onda médio de emissão ($\langle \lambda_{em} \rangle$) para todas as amostras, sob excitação em 442 nm e 975 nm. Este valor é importante para, posteriormente, obter a eficiência quântica de luminescência dada pela Equação (3.22) já apresentada. Estes parâmetros estão apresentados na Tabela 6.2 abaixo.

Tabela 6.2: Comprimento de onda médio para as amostras de LSCAS:1Pr/xYb quando excitadas em 442 nm e 975 nm.

exc	1Pr1Yb	1Pr2Yb	1Pr4Yb	1Pr8Yb
@442 nm	869 nm	895 nm	901 nm	936 nm
@975 nm	1008 nm	1010 nm	1011 nm	1016 nm

6.3.1 Tempo de Vida

Por mais que a espectroscopia de luminescência e a espectroscopia fotoacústica mostrem indicativos de que transferências de energia ocorram entre os dopantes da matriz LSCAS aqui estudadas, o tempo de vida é uma medida que de fato confirma a ocorrência desses processos e, mais do que isso, fornece a possibilidade de calcular a eficiência de transferência de energia, parâmetro que será abordado mais à frente neste estudo. Fisicamente, o tempo de vida representa um o tempo médio necessário para que a população de elétrons de um estado excitado diminua em $1/e$ da sua população inicial, que está relacionado à taxa de emissão espontânea.

Para confirmar a transferência do Praseodímio para o Itérbio deve-se excitar, portanto, um nível de energia dos íons Pr^{3+} e detectar uma emissão de uma transição radiativa do próprio Pr^{3+} que participaria da possível transferência de energia. Assim, como a concentração deste íon é fixa, se o tempo de decaimento radiativo sofrer alterações com a concentração de Yb^{3+} , significa que há um processo interativo entre os íons que altere, na média, o tempo de vida desta transição. Assim sendo, utilizou-se uma excitação em 442 nm e monitorou-se a emissão em 488 nm, isto é, foi observada a transição ${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{H}_4$.

Esta transição foi escolhida pois, de acordo com o diagrama da Figura 6.11, são os níveis ${}^3\text{P}_0$ e ${}^1\text{D}_2$ que participam da transferência para o Itérbio a partir dos mecanismos (I) e (II). Medir diretamente as transições equivalentes às transferências se torna inviável, uma vez que, segundo a Figura 6.10, observa-se que a transição ${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^1\text{G}_4$ apresenta a emissão com maior comprimento de onda próximo à própria luminescência do Itérbio e, sendo assim, as medidas de tempo de vida poderiam sofrer influência de outras energias de transições de mesma energia. As transições radiativas que ocorrem a partir do nível ${}^1\text{D}_2$ possuem comprimentos de onda próximos de algumas transições do ${}^3\text{P}_0$ do Pr^{3+} , dificultando a medida direta apenas do ${}^1\text{D}_2$. As que partem do nível ${}^3\text{P}_0$ na região do visível, por outro lado, são intensas e podem ser facilmente isoladas, portanto, foi escolhida a mais intensa para melhor qualidade dos da-

dos. Como última observação, o uso de um modulador acusto-óptico foi escolhido uma vez que, como já é conhecido, os tempos de vida das transições do Pr^{3+} são da ordem de poucos microssegundos [79].

As medidas dos decaimentos radiativos estão expostas na Figura 6.18 e os valores ajustados via exponencial simples são apresentados na Tabela 6.3.

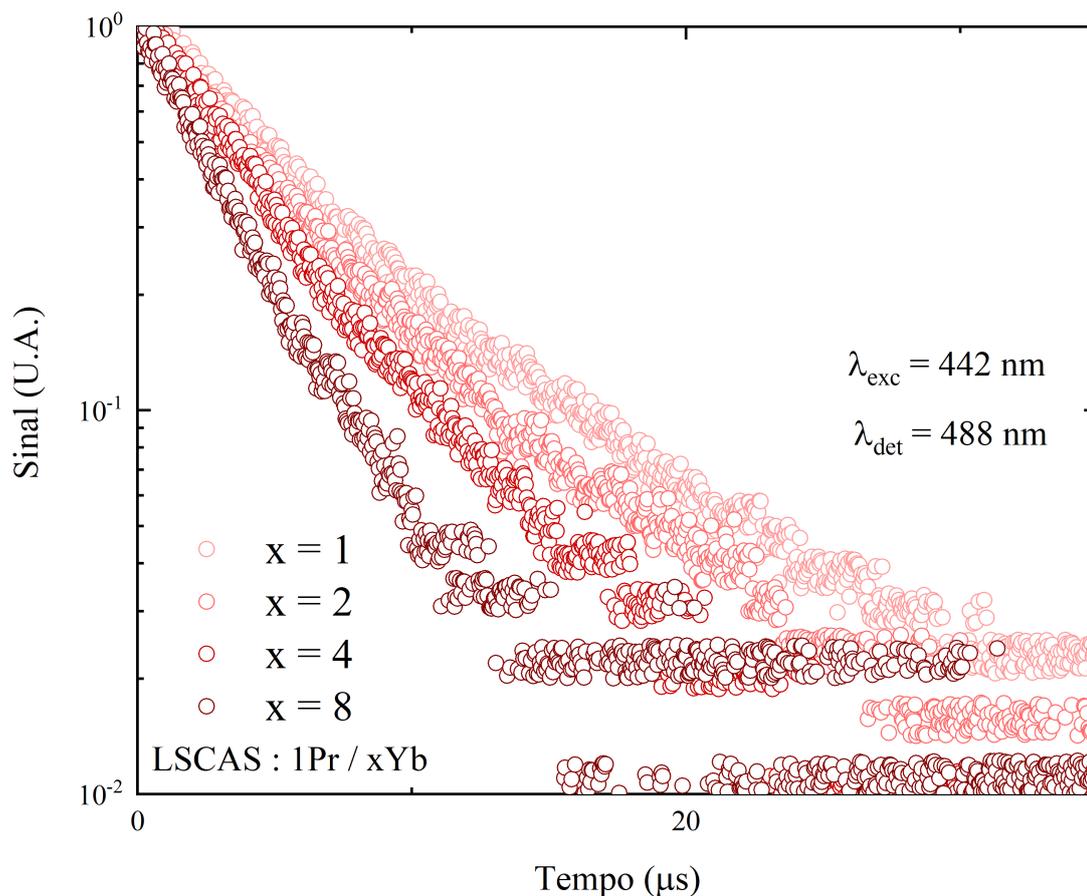


Figura 6.18: Medidas de decaimentos radiativos da transição ${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{H}_4$ das amostras LSCAS codopadas ao excitar em 442 nm e detectar em 488 nm.

Tabela 6.3: Tempos de vida radiativos da transição ${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{H}_4$ das amostras LSCAS codopadas ao excitar em 442 nm e detectar em 488 nm.

	1Pr1Yb	1Pr2Yb	1Pr4Yb	1Pr8Yb
${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{H}_4$	5,75 μs	5,09 μs	4,21 μs	3,00 μs

Vê-se que mesmo não havendo variação de íons Praseodímio na matriz vítrea, há uma diminuição significativa dos tempos de vida da transição investigada. Uma diminuição do

tempo de vida de um nível indica que há, provavelmente, outro processo ocorrendo que esteja sendo favorecido por ser mais rápido, tal como a transferência de energia. Por parte dessa energia estar sendo transferida a partir do estado excitado 3P_0 , elétrons que antes decairiam gerando emissão passam a não mais realizar a transição e, conseqüentemente, o tempo de vida se torna mais curto devido à depopulação mais eficiente. Assim sendo, os tempos de vida da transição $^3P_0 \rightarrow ^3H_4$ podem ser utilizados para calcular a transferência de energia para o Itérbio.

Como já proposto, existe também a possibilidade da retro-transferência (mecanismo III) em que o estado excitado $^2F_{5/2}$ do Itérbio transfere sua energia para o estado 1G_4 do Praseodímio. A fim de observar com clareza este mecanismo, utilizou-se a excitação em 915 nm a fim de produzir emissões em 1020 nm. Para essa classe de medidas, utilizou-se o laser de diodo da THORLabs e o detector InGaAs. Na Figura 6.19 estão apresentadas as medidas de decaimento radiativo para amostras LSCAS com diferentes concentrações de Itérbio com e sem a presença de 1.0 wt.%Pr $^{3+}$.

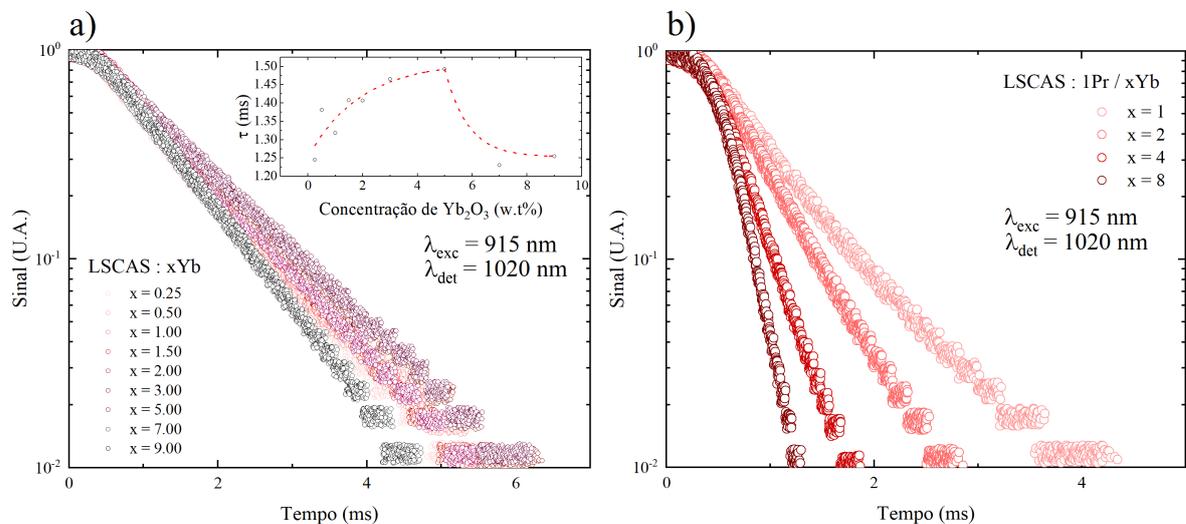


Figura 6.19: Medidas de decaimento radiativos da transição $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$ (a) das amostras LSCAS dopadas com Yb e (b) codopadas com Pr/Yb ao excitar em 915 nm e detectar em 1020 nm.

Embora seja evidenciado um atraso no início das medidas, é possível evidenciar os tempos característicos de emissão das amostras. O tempo de vida das amostras dopadas com Itérbio (Figura 5.16.a) demonstra que seu tempo de vida é naturalmente maior que 1 ms e que cresce levemente até os 5 wt.%, concentração em que ocorre o *concentration quenching* e sua eficiência de emissão passa a cair devido à transferência entre íons vizinhos (Yb $^{3+} \rightarrow$ Yb $^{3+}$). Por outro lado, o tempo de vida das amostras codopadas (Figura 5.16.b) já mostra uma diminuição do

tempo de vida desde a menor concentração de Yb^{3+} , comparando com as amostras dopadas, indicando que a energia do estado excitado está novamente sendo transferida para outro íon, o Pr^{3+} . Esta transferência pode ser sugerida pois os tempos de decaimento dos níveis do Praseodímio são mais curtos, como já visto, fazendo com que a rota $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Pr}^{3+}$ seja mais eficiente, diminuindo efetivamente o tempo de vida do estado ${}^2\text{F}_{5/2}$. Os tempos de vida das amostras obtidos por área integrada são apresentados na Tabela 6.4.

Tabela 6.4: Tempos de vida radiativos da transição ${}^2\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2}$ das amostras LSCAS codopadas (Pr/Yb) e dopadas (Yb) ao excitar em 915 nm e detectar em 1020 nm.

x =	1	2	4	8
$\tau_{1\text{Pr}/x\text{Yb}}$ (ms)	0,96	0,80	0,61	0,54
$\tau_{0\text{Pr}/x\text{Yb}}$ (ms)	1,31	1,40	1,48	1,24

Outra maneira de complementar nossa análise foi utilizando a excitação dos níveis ${}^3\text{P}_0$ e ${}^1\text{D}_2$ com o laser de íon Argônio no modo *multiline*³ e detecção da emissão do nível ${}^2\text{F}_{5/2}$ (1020 nm) do Yb^{3+} , isto é, foi excitado o Praseodímio e detectado o tempo de decaimento de um nível do Itérbio. As curvas do decaimento radiativo estão apresentadas na Figura 6.20 e os tempos de vida são explicitamente apresentados na Tabela 6.5.

Tabela 6.5: Tempos de vida radiativos da transição ${}^2\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2}$ das amostras LSCAS codopadas ao excitar os níveis ${}^3\text{P}_0$ e ${}^1\text{D}_2$ e detectar em 1020 nm.

	1Pr1Yb	1Pr2Yb	1Pr4Yb	1Pr8Yb
${}^2\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2}$	0,49 ms	0,44 ms	0,32 ms	0,20 ms

Percebe-se a partir da comparação entre as Tabelas 6.4 e 6.5 que os tempos de vida obtidos do nível ${}^2\text{F}_{5/2}$ sob excitação do Yb^{3+} são mais longos do que quando a excitação é feita no Pr^{3+} . Essas diferenças ocorrem devido, principalmente, às diferenças no caminho das transferências de energia entre os íons dopantes e pode ser melhor interpretada ao considerar os fatores a seguir: Ao excitar diretamente o Praseodímio, parte da energia é utilizada para a emissão do próprio íon e parte é transferida ao Itérbio via mecanismos (I) e (II). Como a eficiência

³*Multiline* é a opção em que todos os comprimentos de onda existentes do laser de argônio são observados em sua emissão.

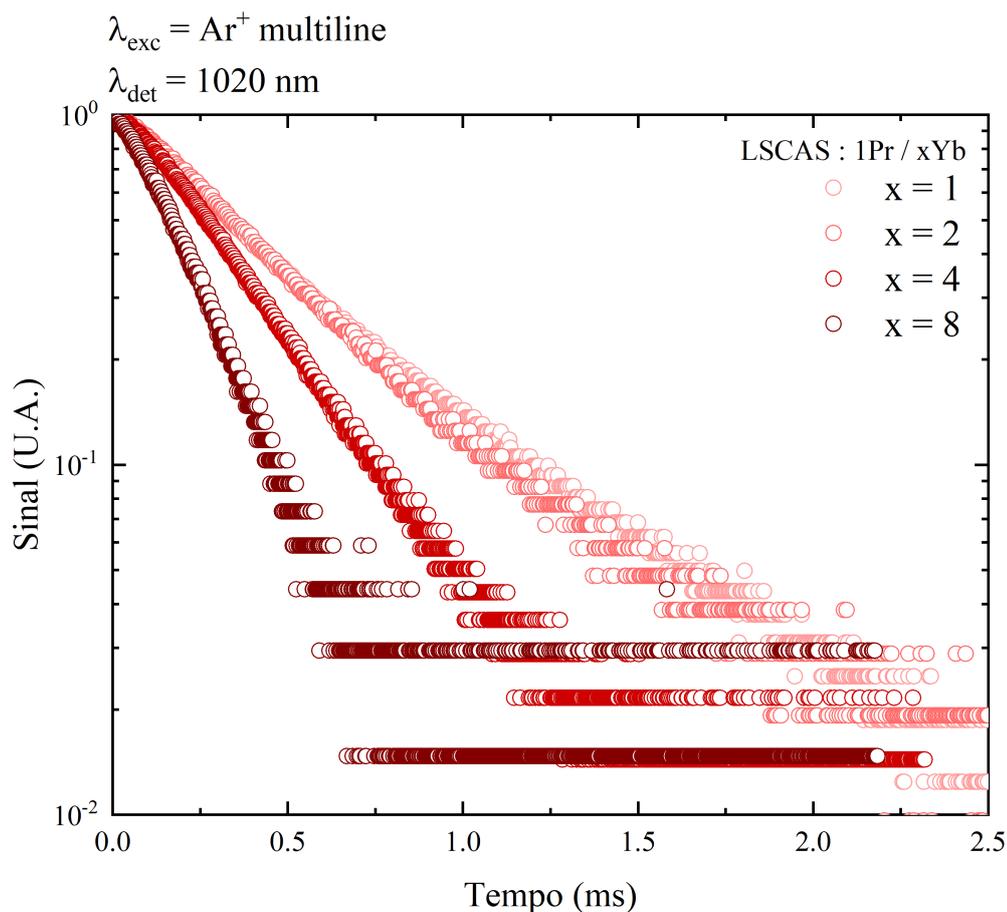


Figura 6.20: Tempos de vida radiativos da transição ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$ das amostras LSCAS codopadas com Pr/Yb ao excitar os níveis 3P_0 e 1D_2 , detectando em 1020 nm.

de transferência de energia não é de 100%, o nível ${}^2F_{5/2}$ é apenas parcialmente populado. Por conseguinte, esta energia ainda será transferida novamente para os íons Pr^{3+} via *back-transfer*, porém, como o nível não está totalmente excitado, esta energia é muito rapidamente cedida ao nível 1G_4 , produzindo tempos de vida curtos. Por outro lado, ao excitar diretamente o Itérbio, os mecanismos (I) e (II) não ocorrem e, como consequência, o nível ${}^2F_{5/2}$ fica totalmente populado. Assim sendo, parte da energia será transferida para o Praseodímio via mecanismo (III) de forma mais eficiente do que no caso anterior, entretanto, ocasiona que o tempo de vida é mais longo pois há competição entre a transferência de energia, que é um processo rápido, com a depopulação natural por emissão, que é um processo lento, produzindo tempos de vida um pouco mais longos, ou, há algum outro processo de luminescência ocorrendo que não foi possível de ser investigado.

6.4 Eficiência Quântica e Eficiência de Transferência

Devido às diversas interações já apresentadas na matriz vítrea LSCAS codopada com Pr/Yb, obter parâmetros como a Eficiência Quântica de Luminescência do material se torna um trabalho árduo por técnicas e teorias convencionais. Nessa seção será explorada a obtenção deste parâmetro via técnicas fototérmicas de fotoacústica e lente térmica. A eficiência de geração de calor obtida por técnicas fototérmicas fornece uma informação macroscópica importante do material que, em combinação à eficiência de transferência de energia, podem ser combinados para extrair a eficiência de luminescência dos materiais.

6.4.1 via Tempo de Vida

A eficiência de transferência de energia é calculada a partir do tempo de vida radiativo do nível doador a partir da Equação (5.8). Quando se deseja obter a taxa de transferência de energia do nível 3P_0 para os íons Yb^{3+} (mecanismo I), por exemplo, a equação se torna,

$$\eta_{ET,^3P_0} = 1 - \frac{\tau_{1Pr/xYb}}{\tau_{1Pr}}, \quad (6.2)$$

em que os tempos de vida se referem à excitação do nível 3P_0 em 442 nm dados pela Tabela 6.3 e τ_{1Pr} é conhecido para a matriz LSCAS, possuindo o valor de, aproximadamente, 5.78 μs [79]. As eficiências de transferência estão expostas na Figura 6.21, juntamente aos tempos de vida dessa transição para comparação.

A eficiência de transferência de energia a partir do nível 3P_0 vai de $\approx 0\%$ para a menor codopagem até $\approx 50\%$, para a maior codopagem. Os valores obtidos indicam que não houve a presença de um *quenching* para a transferência do nível doador, significando que maiores concentrações de Itérbio podem ainda ser exploradas a fim de obter maiores taxas de transferências.

Por outro lado, quando se trata da eficiência de transferência do nível $^2F_{5/2}$ para os íons Pr^{3+} a equação se torna,

$$\eta_{ET(^2F_{5/2})}^{915\text{ nm}} = 1 - \frac{\tau_{1Pr/xYb}^{915\text{ nm}}}{\tau_{0Pr/xYb}}, \quad (6.3)$$

em que agora as transferências são calculadas ainda em função da concentração de Itérbio, porém, comparando os tempos de vida de amostras com e sem a presença de Praseodímio. Utilizando os valores da Tabela 6.4 para as amostras codopadas e valores de referência me-

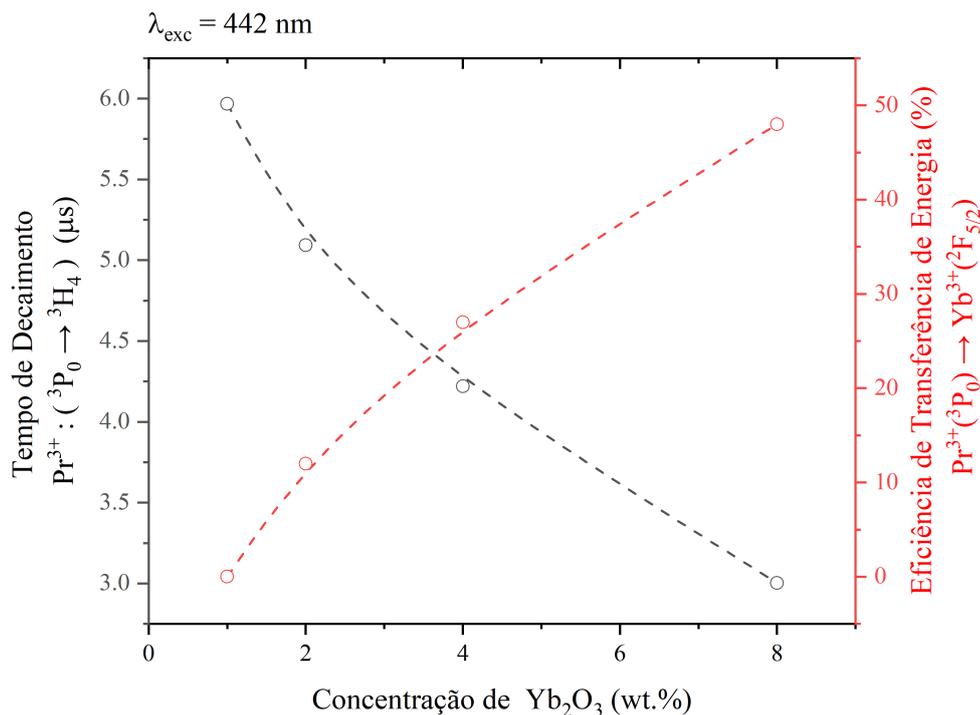


Figura 6.21: Tempo de decaimento e eficiência de transferência a partir do nível $\text{Pr}^{3+} : {}^3\text{P}_0$ para o $\text{Yb}^{3+} : {}^2\text{F}_{5/2}$ nas amostras LSCAS codopadas.

dados em amostras sem Praseodímio, sob as mesmas condições, foram obtidas as eficiências apresentadas na Figura 6.22, juntamente aos tempos de vida para comparação.

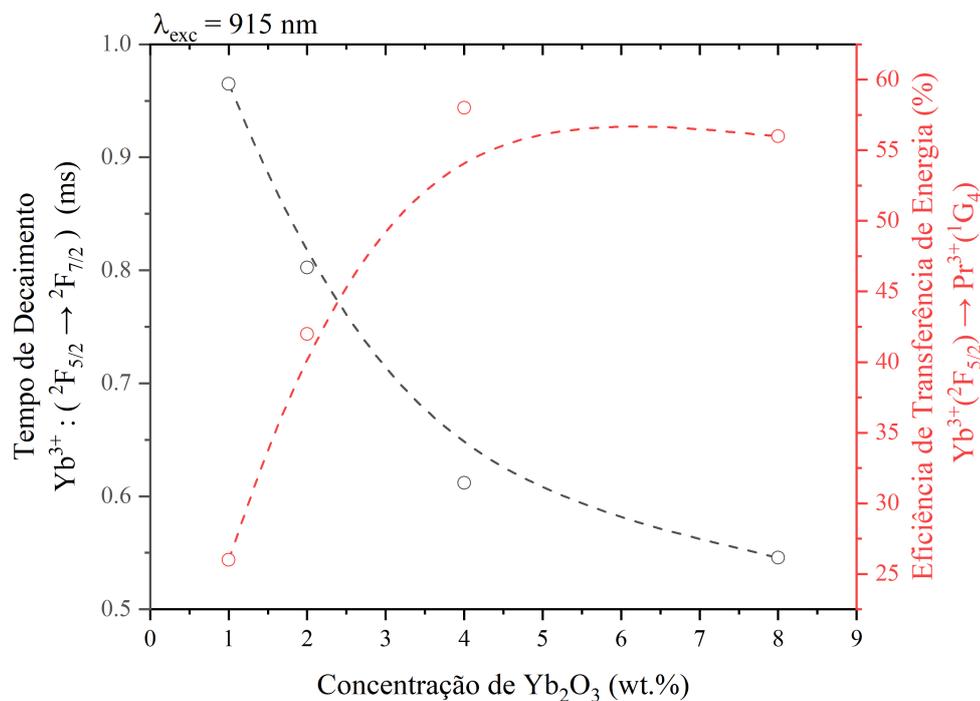


Figura 6.22: Tempo de decaimento e eficiência de transferência a partir do nível $\text{Yb}^{3+} : {}^2\text{F}_{5/2}$ para o $\text{Pr}^{3+} : {}^1\text{G}_4$ nas amostras LSCAS codopadas.

Nesse caso, percebe-se que, diferentemente do que ocorre para os níveis 3P_0 do Pr^{3+} , os níveis $^2F_{5/2}$ parecem estar com saturação na transferência de energia, chegando a um máximo de eficiência em aproximadamente 60% para a maior concentração de 4 wt.%, e após, para maiores concentrações, é observada uma diminuição, possivelmente devido a uma competição com o efeito *quenching*. Por fim, a eficiência de transferência do nível $^2F_{5/2}$ pode ser calculada sob excitação do Praseodímio com radiação visível devido à absorção primária dos íons Pr^{3+} e transferência aos íons Yb^{3+} . Nesse caso, a equação se torna,

$$\eta_{ET,^2F_{5/2}}^{457\text{ nm}} = \left(1 - \frac{\tau_{1Pr/xYb}^{457\text{ nm}}}{\tau_{0Pr/xYb}} \right) \eta_{ET,^3P_0}, \quad (6.4)$$

em que $\tau_{1Pr/xYb}^{457\text{ nm}}$ são os tempos de vida do nível $^2F_{5/2}$ das amostras codopadas sob excitação em 457 nm e $\eta_{ET,^3P_0}$ é o valor já calculado da transferência de energia dos íons Praseodímio para o nível $^2F_{5/2}$. As eficiências de transferência, sob essa excitação, estão apresentadas na Figura 6.23.

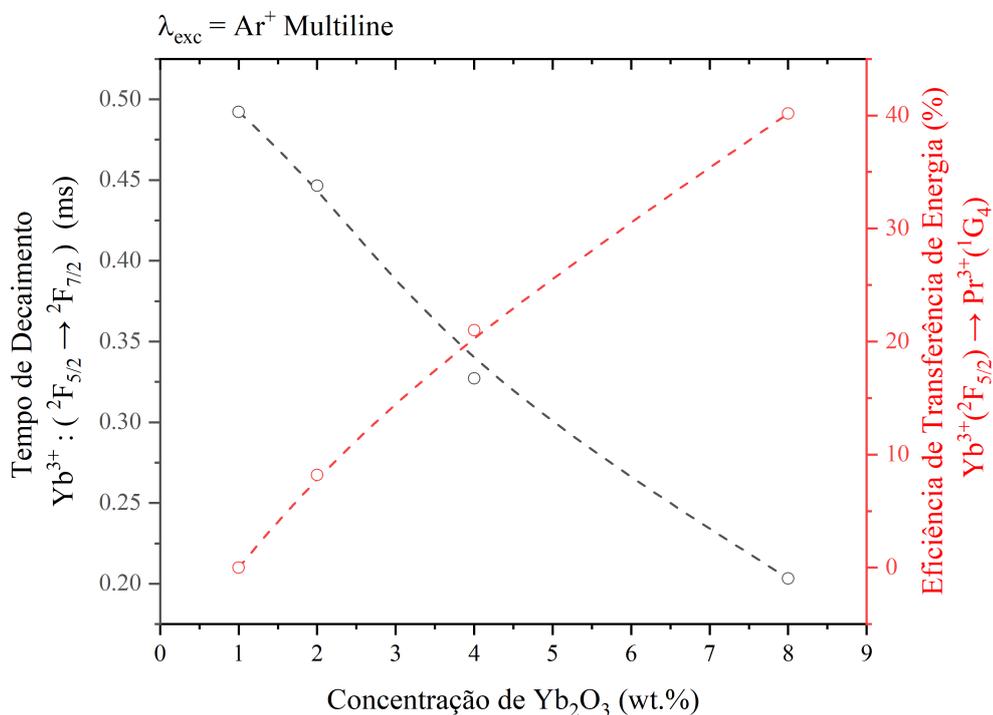


Figura 6.23: Tempo de decaimento e eficiência de transferência a partir do nível $Yb^{3+} : ^2F_{5/2}$ para o $Pr^{3+} : ^1G_4$ nas amostras LSCAS codopadas sob excitação dos íons Pr^{3+} .

Dos valores obtidos para as eficiências de transferência, em suma, percebe-se que a taxa em que ocorre o mecanismo (I) pode ainda aumentar com a adição de Yb^{3+} ao vidro, como mostrado na Figura 6.21. Ademais, fica claro via comparação entre as Figuras 6.22 e 6.23 que, se é desejado

obter uma taxa maior de *back-transfer* para o nível 1G_4 , é preferível que se excite os próprios íons Yb^{3+} , atingindo o máximo de transferência de aproximadamente 55% de eficiência com a concentração de 4% de Yb^{3+} .

6.4.2 via Efeito PA

A eficiência quântica de geração de calor (η^D) pode ser obtida via espectrometria fotoacústica e, a partir dela, extrair a eficiência quântica de luminescência do material utilizando a modelagem e o experimento abordados nas Seções 3.2 e 5.2.2. Como visto, a metodologia se baseia em, sabendo os coeficientes de absorção (Figura 6.1), obter o sinal fotoacústico das amostras codopadas e amostras sem dopagem para uma determinada região de frequência e, a partir da Equação (3.26), calcular as eficiências de geração de calor em função da concentração de Itérbio.

Sob excitação direta dos níveis 3P_n em 457 nm, utilizando o laser de íon Ar^+ , os sinais fotoacústicos foram extraídos tanto para uma amostra referência (sem dopante) quanto para as amostras codopadas. A Figura 6.24 apresenta as curvas obtidas para cada amostra em frequências entre 20 e 30 Hz.

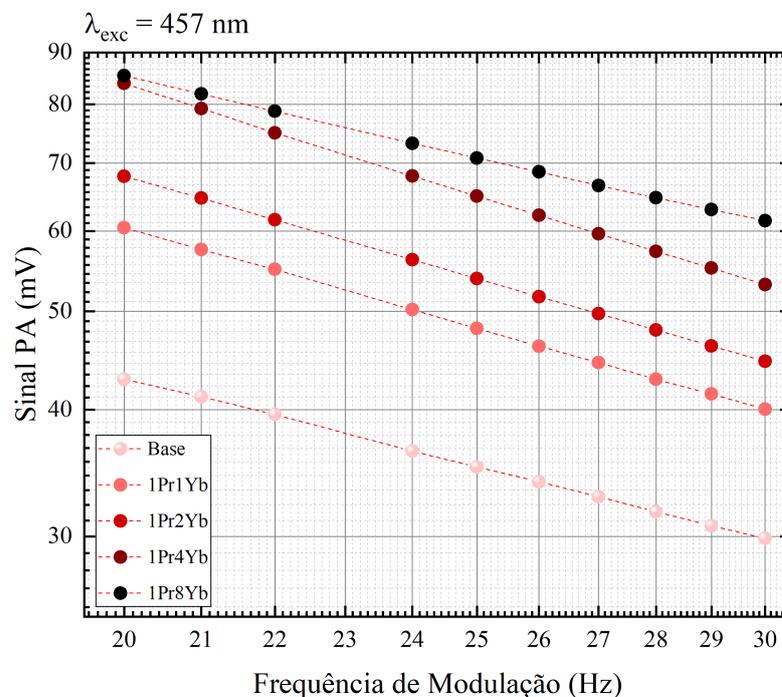


Figura 6.24: Sinal fotoacústico em função da frequência de modulação para as amostras referência (LSCAS : 0Pr/0Yb) e codopadas (LSCAS:1Pr/xYb) sob excitação em 457 nm.

Com o valor dos sinais fotoacústicos e dos coeficientes de absorção em 457 nm, é possível utilizar a Equação (3.26) para obter a eficiência de geração de calor do conjunto dos íons que estão presentes na matriz. Como vimos, entretanto, a totalidade da energia fornecida ao material, nesse caso, é transformada parte em calor gerado η^D , parte em luminescência ϕ e parte é transferida entre os íons η_{ET} . Ao excitar em 457 nm, portanto, temos que o balanço de energia

$$1 = \phi_{457} + \eta_{457}^D + \eta_{ET,^3P_0}, \quad (6.5)$$

deve se manter. Assim sendo, utilizando os sinais fotoacústicos (Figura 6.24) e os coeficientes de absorção (Figura 6.1) a eficiência de geração de calor pode ser obtida a partir da Equação (3.26) e, juntamente às eficiências de transferência de energia do nível 3P_0 (Figura 6.21), as eficiências quânticas podem ser obtidas. Estes valores estão demonstrados na Figura 6.25, indicando que a geração de calor se estabiliza a partir da amostra LSCAS:1Pr/4Yb, e a eficiência quântica do nível 3P_0 acaba sendo reduzida, ambos comportamentos influenciados pelo aumento da transferência de energia para o Yb^{3+} .

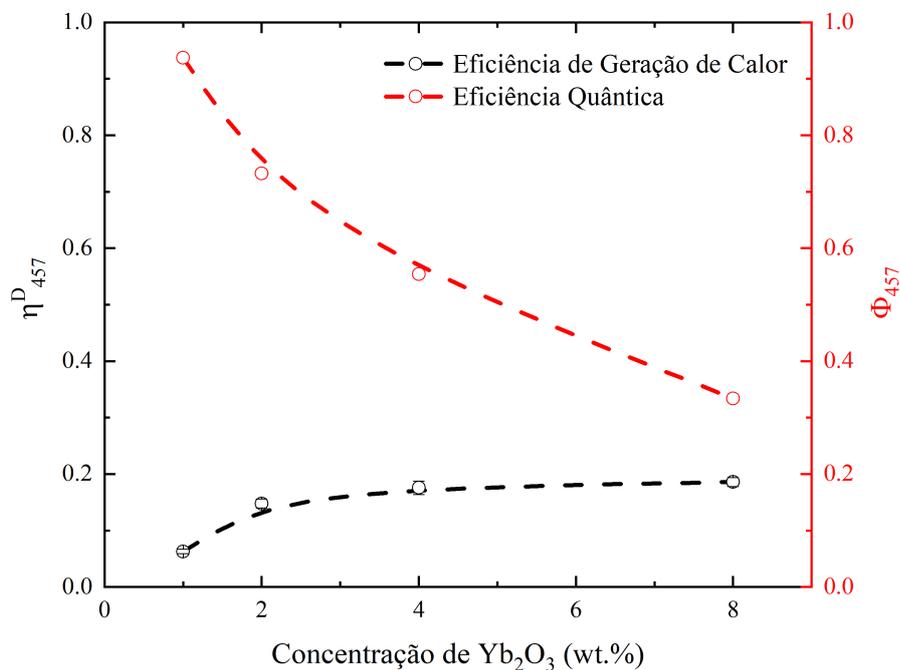


Figura 6.25: Eficiência quântica de Luminescência e Eficiência de geração de calor para as amostras LSCAS codopadas sob excitação em 457 nm.

O mesmo procedimento é realizado sob excitação direta dos íons Yb^{3+} em 980 nm com o laser Ti:Safira. Os sinais fotoacústicos foram obtidos sob essa excitação, novamente, para

a amostra referência (LSCAS:0Pr/0Yb) e para as amostras codopadas (LSCAS:1Pr/xYb) e os resultados estão apresentados na Figura 6.26.

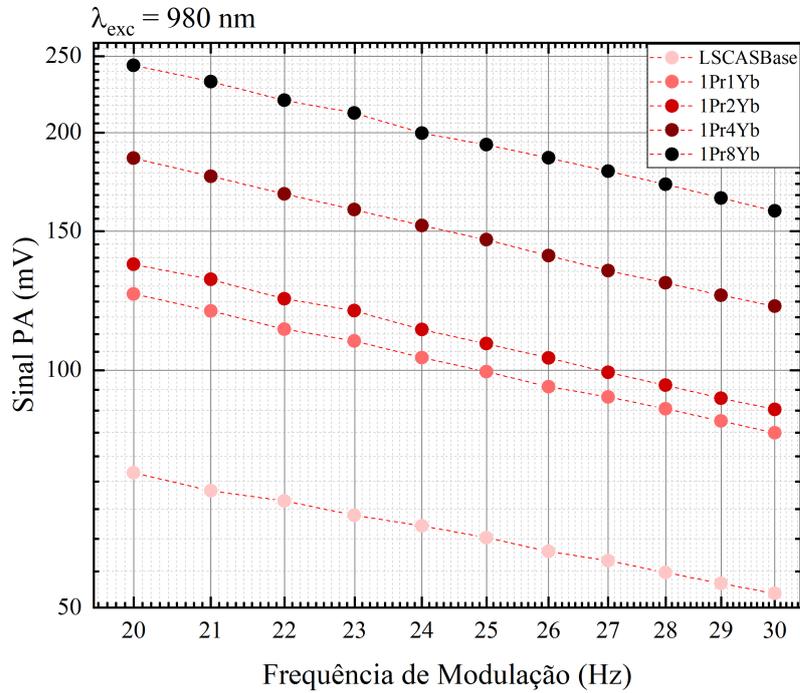


Figura 6.26: Sinal fotoacústico em função da frequência de modulação para as amostras referência (LSCAS : 0Pr/0Yb) e codopadas (LSCAS:1Pr/xYb) sob excitação em 980 nm.

Semelhantemente, com o valor dos sinais fotoacústicos e dos coeficientes de absorção em 980 nm, é possível utilizar a Equação (3.26) para obter a eficiência de geração de calor do conjunto dos íons que estão presentes na matriz. Como vimos, entretanto, a totalidade da energia fornecida ao material, novamente, é transformada parte em calor gerado η^D , parte em luminescência ϕ e parte é transferida entre os íons η_{ET} . Ao excitar em 980 nm, portanto, temos que o balanço de energia,

$$1 = \phi_{980} + \eta_{980}^D + \eta_{ET,^2F_{5/2}}, \quad (6.6)$$

deve se manter. Assim sendo, utilizando os sinais fotoacústicos (Figura 6.26) e os coeficientes de absorção (Figura 6.1) a eficiência de geração de calor pode ser obtida a partir da Equação 3.26 e, juntamente às eficiências de transferência de energia do nível $^2F_{5/2}$ (Figura 6.22), as eficiências quânticas de luminescência podem ser obtidas. Estes valores estão demonstrados na Figura 6.27. Aqui, observa-se que tanto a taxa de geração de calor quanto a taxa de transferência se estabilizam a partir da amostra LSCAS:1Pr/4Yb, indicando que a eficiência quântica de luminescência do nível $^2F_{5/2}$ também se estabiliza a partir da mesma concentração de íons Yb^{3+} .

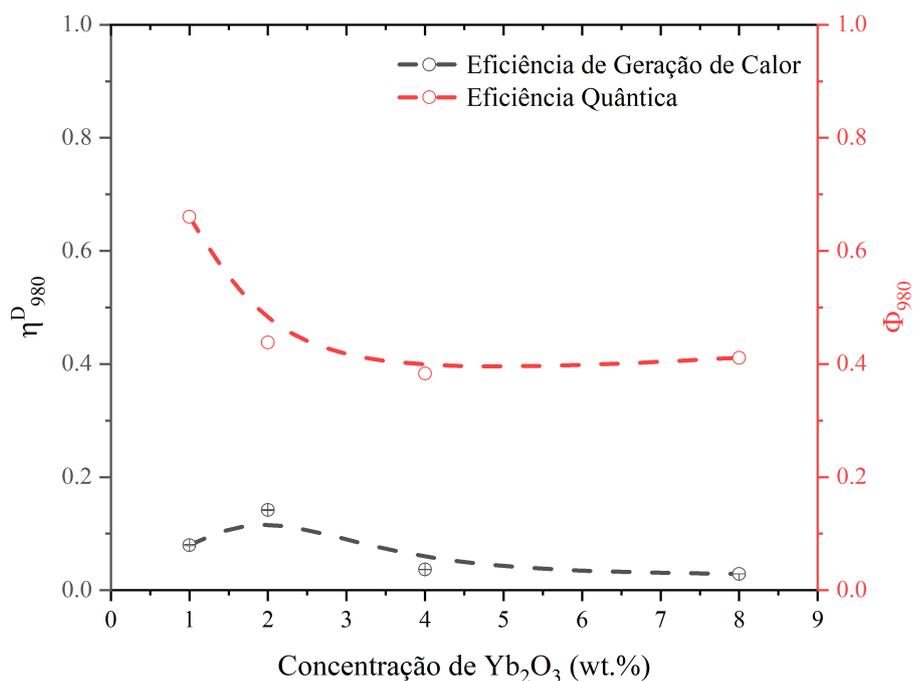


Figura 6.27: Eficiência quântica de Luminescência e Eficiência de geração de calor para as amostras LSCAS codopadas sob excitação em 980 nm.

Em resumo, as eficiências quânticas e eficiências de geração de calor estão expostas na Tabela 6.6 e, com elas, é possível perceber que sob excitação do nível $^3\text{P}_0$ a geração de calor se torna praticamente estável, enquanto a eficiência quântica de luminescência decai e, por suposição, deve continuar decaindo até que a eficiência de transferência se estabilize em um valor constante, isto é, até que o nível doador ou aceitador seja saturado. Por outro lado, sob excitação do nível $^2\text{F}_{5/2}$, é perceptível que tanto a eficiência de geração de calor quanto a eficiência quântica de luminescência já se tornaram praticamente constantes a partir da concentração de aproximadamente 4% de Yb^{3+} , provavelmente porque a eficiência de transferência, sob esta mesma excitação, também já é capaz de saturar a interação de retro-transferência entre o Itérbio e o Praseodímio.

6.4.3 via Efeito TL

Semelhantemente à espectroscopia fotoacústica, a espectroscopia de lente térmica é capaz de, também, determinar parâmetros térmicos de um material, tais como a difusividade térmica e a eficiência quântica de luminescência, a partir do ajuste dos transientes com o modelo teórico abordado na Seção 4. Todas as amostras LSCAS codopadas tiveram seus transientes de lente térmica extraídos em pelo menos cinco potências diferentes e foram ajustadas conforme o

Tabela 6.6: Eficiência quântica de luminescência e de geração de calor das amostras LSCAS codopadas.

457 nm	980 nm	Amostra
Eficiência Quântica (ϕ)		
0,94	0,66	1Pr1Yb
0,73	0,44	1Pr2Yb
0,55	0,38	1Pr4Yb
0,33	0,41	1Pr8Yb
Eficiência de Geração de Calor (η^D)		
0,06	0,08	1Pr1Yb
0,15	0,14	1Pr2Yb
0,17	0,04	1Pr4Yb
0,18	0,02	1Pr8Yb

modelo completo para baixas absorções. Curvas características do transiente de LT, bem como suas curvas de ajuste, estão expostas na Figura 6.28 para o caso da amostra LSCAS:1Pr/2Yb⁴.

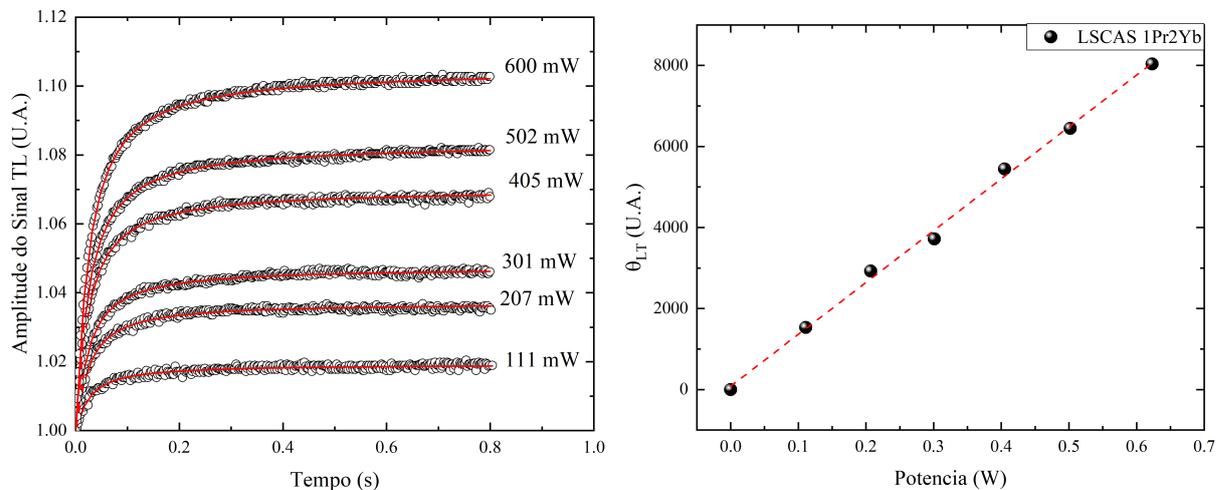


Figura 6.28: Exemplo de medidas e curvas de ajuste do transiente de lente térmica para a amostra LSCAS:1Pr2Yb, sob excitação em 980 nm.

Efetuar a medida dos transientes em diversas potências é importante uma vez que a Equação (4.28) exige uma relação entre a amplitude do sinal de lente térmica e a potência de excitação. Após a medição dos transientes para todas as amostras e o cálculo das relações de θ_{LT}/P , a expressão supracitada foi utilizada para obter as eficiências de geração de calor, utilizando os coeficientes de absorção óptica já conhecidos, a condutividade térmica de $1,35 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$,

⁴Apesar de somente os transientes de uma das amostras terem sido apresentadas neste trabalho, todas elas apresentaram a mesma qualidade de transiente experimental e ajuste.

as espessuras já conhecidas e o coeficiente de reflexão médio dos vidros. Em complemento, como a espectroscopia de lente térmica realiza uma medida macroscópica do efeito, os valores obtidos para a eficiência dizem respeito a uma característica global de todo o material, diferentemente do que seria observado caso fosse utilizada uma metodologia de normalização por uma amostra referência em que os íons não estivessem presentes.

Na Figura 6.29, seguem os valores de eficiência de geração de calor obtidos com o uso do efeito de LT em comparação ao mesmo parâmetro obtido por uso do efeito PA, em que se pode perceber a semelhança no padrão em função da concentração de Itérbio na matriz, apesar dos valores do parâmetro não coincidirem exatamente.

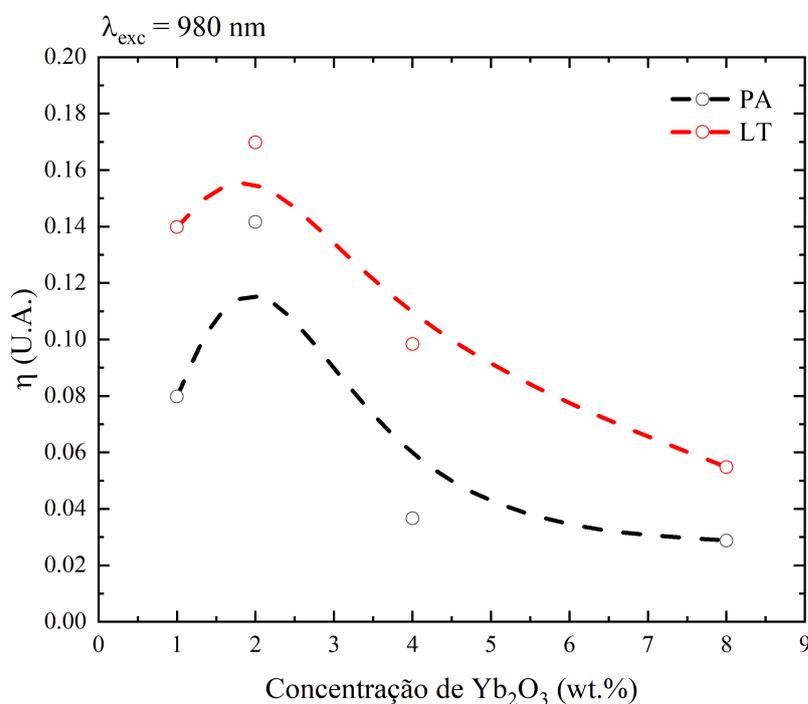


Figura 6.29: Comparação entre as eficiências de geração de calor para as amostras LSCAS codopadas sob excitação em 980 nm via efeito PA e de LT.

A diferença entre os valores obtidos para cada técnica é justificável uma vez que, por efeito de LT, obtêm-se valores que dizem respeito à eficiência de geração de calor de todo o material, como uma medida macroscópica. Por outro lado, via efeito PA, foi realizado um tratamento em que se exclui a contribuição de geração de calor da matriz vítrea, ficando apenas com as contribuições dos íons absorvedores, por isso, $\eta^{PA} < \eta^{LT}$. De forma geral, ambas as técnicas demonstraram concordância na extração deste parâmetro, com valores explicitamente apresentados na Tabela 6.7.

Tabela 6.7: Eficiência de geração de calor das amostras LSCAS codopadas obtidas via efeito PA e LT sob excitação em 980 nm.

PA	LT	Amostra
Eficiência de geração de calor (η)		
0,08	0,14	1Pr1Yb
0,14	0,17	1Pr2Yb
0,04	0,10	1Pr4Yb
0,02	0,05	1Pr8Yb

Sucintamente, se o objetivo é obter uma alta emissão na região entre 900 e 1200 nm, é mais viável que a excitação dos níveis 3P_0 e 1D_2 seja efetuada, assim, devido à baixa eficiência de geração de calor ($< 20\%$) e alta eficiência de transferência de energia para o nível $^2F_{5/2}$ ($\approx 50\%$ para $[Yb_2O_3] = 8 \text{ wt.}\%$), obtêm-se eficiências quânticas de luminescência que vão de 90 a 40%, valores ainda relevantes quando comparados ao comportamento deste parâmetro em amostras dopadas somente com Itérbio. Por fim, mesmo ao considerar que parte desta energia ainda é transferida via *back-transfer* de volta ao Pr^{3+} , fica claro que a eficiência deste processo não é suficientemente alta a fim de alterar significativamente o comportamento de emissão dos íons Yb^{3+} .

Por outro lado, se o objetivo é obter uma alta emissão na região entre 1200 e 1500, então é desejável que o nível 1G_4 seja intensamente populado. Neste cenário, é possível efetuar uma excitação direta dos íons Yb^{3+} , favorecendo, assim, a transferência de energia diretamente para o nível desejado com alta eficiência ($\approx 55\%$), baixa eficiência de geração de calor ($< 12\%$) e resultando em eficiência quântica de luminescência entre 70 a 40%.

Capítulo 7

Conclusões

As técnicas fototérmicas de efeito PA e LT foram eficientes para investigar o comportamento da eficiência quântica de vidros LSCAS codopados com Praseodímio e Itérbio em função da concentração deste segundo. Devido aos diversos mecanismos de transferência de energia presentes na dinâmica deste material, obter a eficiência quântica não é um trabalho trivial e, assim, as técnicas baseadas na geração de calor se mostram necessárias por possuírem um caráter quantitativo, sensível, remoto e não destrutivo.

Comparações foram feitas entre as amostras codopadas e amostras com a ausência de Pr^{3+} a fim de entender o papel deste íon nas emissões observadas e vice-versa. Medidas de tempo de vida radiativo e fotoluminescência demonstraram que o Praseodímio funciona como um bom íon sensibilizador para excitações na região UV-Vis, doando parte da energia absorvida aos íons Yb^{3+} com alta eficiência. Por outro lado, íons Itérbio funcionam como bons íons sensibilizadores para excitações na região do NIR uma vez que a seção de choque das transições do Praseodímio, nessa região, é pequena. Assim sendo, íons Yb^{3+} quando diretamente excitados doam energia por transferência aos vizinhos Pr^{3+} com boa eficiência, produzindo emissões largas e centradas em $1,3 \mu\text{m}$ ($^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_5$).

Sob excitação na região do UV-Vis (Pr^{3+}), as técnicas fototérmicas demonstraram taxas de geração de calor inferiores a 20%, enquanto que a fotoluminescência provou eficiências de transferência de até 50% para a maior concentração de Itérbio. Foi verificado, entretanto, que o fenômeno de *back-transfer* faz com que até 40% dessa energia seja transferida a níveis inferiores do Praseodímio, diminuindo significativamente a emissão do nível $^2\text{F}_{5/2}$ e prejudicando, assim, possíveis aplicações deste material em células solares que necessitam de boa conversão na região entre 800 e 1200 nm.

Por outro lado, o efeito de transferência pode ser explorado de forma significativa ao utilizar uma excitação direta do $\text{Yb}^{3+}:^2\text{F}_{5/2}$. Visando este processo, foram obtidas eficiências de geração de calor novamente inferiores a 20%, eficiências de transferência para o nível $^1\text{G}_4:\text{Pr}^{3+}$ superiores a 50% e, enfim, uma eficiência quântica de luminescência que varia de 70 a 40%. A dinâmica entre $\text{Yb}^{3+}-\text{Pr}^{3+}$, neste caso, permite transições interessantes a partir do nível $^1\text{G}_4$, tal como a emissão ao redor de $1,3 \mu\text{m}$ e outras ao redor de $2,0$ e $3,5 \mu\text{m}$ que podem ser futuramente estudadas. Um estudo detalhado do processo de transferência de energia, neste caso, pode levar à maximização destas transições que, no geral, possuem baixa seção de choque e normalmente não são exploradas. No caso do presente trabalho, entretanto, como estas transições são favorecidas, é possível que esses materiais se mostrem bons candidatos a aplicações em laser na região NIR/MIR sob excitação em 980 nm .

Bibliografia

- [1] S. I. Newton, “A New Theory about Light and Colors”, *American Journal of Physics*, 1993. DOI: 10.1119/1.17323.
- [2] A. E. Saphiro, “Huygens’ *Traité de la lumière* and Newton’s opticks: pursuing and eschewing hypotheses”, *Notes and Records of the Royal Society of London*, 1989. DOI: 10.1098/rsnr.1989.0016.
- [3] T. Young, “The Bakerian Lecture. On the Theory of Light and Colours”, *Abstracts of the Papers Printed in the Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 1801.
- [4] J. C. Maxwell, “A Dynamical Theory of the Electromagnetic Field”, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 1865.
- [5] A. Einstein, “A Heuristic Point of View Concerning the Production and Transformation of Light.”, *Annalen der Physik*, 1905.
- [6] J. J. Thomsom, “The Relation between the Atom and the Charge of Electricity Carried by It.”, *Philosophical Magazine*, 1895.
- [7] E. Rutherford, “The scattering of alpha and beta particles by matter and the structure of the atom.”, *Philosophical Magazine*, 1911.
- [8] N. Bohr, “On the Constitution of Atoms and Molecules.”, *Philosophical Magazine*, 1913.
- [9] L. de Broglie, “The wave nature of the electron.”, *Nobel Lecture*, 1929.
- [10] F. Sato, L. C. Malacarne, P. R. B. Pedreira et al., “Time-resolved thermal mirror method: A theoretical study.”, *Journal of Applied Physics*, 2008.
- [11] A. C. Boccara, D. Fournier e J. Badoz, “Thermo-optical spectroscopy: Detection by the “mirage effect”.”, *Applied Physics Letters*, 1980.
- [12] S. Manohar e D. Razansky, “Photoacoustics: a historical review.”, *Adv. Opt. Photon*, 2016.
- [13] M. N. Özisik e D. Y. Tzou, “On the Wave Theory in Heat Conduction”, *Journal of Heat Transfer*, v. 116, n. 3, pp. 526–535, ago. de 1994, ISSN: 0022-1481. DOI: 10.1115/1.2910903.
- [14] M. Le Bellac, *Thermal Field Theory* (Cambridge Monographs on Mathematical Physics). Cambridge University Press, 1996.

- [15] T. G. Mayerhöfer, S. Pahlow e J. Popp, “The Bouguer-Beer-Lambert law: Shining light on the obscure.”, *ChemPhysChem*, 2020.
- [16] A. G. Bell, “Upon the production of sound by radiant energy.”, *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 1881.
- [17] J. Tyndall, “Action of an Intermittent Beam of Radiant Heat upon Gaseous Matter.”, *Proceedings of the Royal Society of London*, 1880.
- [18] W. H. Preece, “On the Conversion of Radiant Energy into Sonorous Vibrations.”, *Proceedings of the Royal Society of London*, 1881.
- [19] W. Röntgen, “On tones produced by the intermittent irradiation of a gas”, *Philosophical Magazine Series 5*, 1881.
- [20] L. Rayleigh, “Upon a Modification of Wheatstone’s Microphone and its Applicability to Radiophonic Researchers.”, *Nature*, 1881.
- [21] L. B. Kreuzer e C. K. N. Patel, “Nitric Oxide Air Pollution: Detection by Optoacoustic Spectroscopy.”, *Science*, 1971.
- [22] W. R. Harshbarger e M. B. Robin, “The Opto-Acoustic Effect: Revival of an Old Technique for Molecular Spectroscopy”, *Accounts of Chemical Research*, 1973.
- [23] A. Rosencwaig, “Photoacoustic Spectroscopy of Solids.”, *Optics Communications*, 1973.
- [24] A. Rosencwaig, “Photoacoustic Spectroscopy of Biological Materials .”, *Science*, 1973.
- [25] A. Rosencwaig, “A New Tool for Investigation of Solids.”, *Analytical Chemistry*, 1975.
- [26] A. Rosencwaig, “Photoacoustic Spectroscopy of Solids.”, *Physics Today*, 1975.
- [27] A. Rosencwaig e A. Gersho, “Theory of the photoacoustic effect with solids.”, *J. Appl. Phys.*, 1976.
- [28] L. C. Aamodt, J. C. Murphy e J. G. Parker, “Size considerations in the design of cells for photoacoustic spectroscopy.”, *J. Appl. Phys.*, 1976.
- [29] M. J. Adams e G. F. Kirkbright, “Analytical Optoacoustic Spectrometry: Part III. The Optoacoustic Effect and Thermal Diffusivity”, *Analyst*, 1977.
- [30] L. D. Merkle, R. C. Powell e T. M. Wilson, “Radiationless processes in KCl:Eu²⁺(time-resolved and photoacoustic spectroscopy)”, *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 1978.
- [31] A. Mandelis, Y. C. Teng e B. S. H. Royce, “Phase measurements in the frequency domain photoacoustic spectroscopy of solids)”, *J. Appl. Phys.*, 1979.
- [32] F. A. McDonald e G. C. Wetsel, “Generalized theory of the photoacoustic effect”, *J. Appl. Phys.*, 1978.
- [33] G. Rousset, F. Lepoutre e L. Bertrand, “Influence of thermoelastic bending on photoacoustic experiments related to measurements of thermal diffusivity of metals”, *J. Appl. Phys.*, 1983.

- [34] P. Charpentier, F. Lepoutre e L. Bertrand, "Photoacoustic measurements of thermal diffusivity description of the "drum effect"", *J. Appl. Phys.*, 1982.
- [35] J. W. Berrar, "Investigação das propriedades ópticas, térmicas e fotoativas de corantes DPP por meio da espectroscopia de lente térmica resolvida no tempo.", diss. de maestr., Universidade Estadual de Maringá, 2022.
- [36] M. J. Adams, A. A. King e G. F. Kirkbright, "Analytical Optoacoustic Spectrometry. Part I: Instrument Assembly and Performance Characteristics", *Analyst*, 1976.
- [37] M. L. Baesso, "Aplicações da Espectroscopia Fotoacústica e Ressonância Paramagnética Eletrônica no Estudo de Vidros Especiais e Metafosfato de Ferro", tese de dout., Universidade Estadual de Campinas, 1990.
- [38] A. M. Mansanares, M. L. Baesso, E. C. da Silva et al., "Photoacoustic and KSR studies of iron-doped soda-lime glasses: Thermal diffusivity", *Physical Review B*, 1989.
- [39] G. A. R. Lima, M. L. Baesso, Z. P. Arguello et al., "Phase-resolved photoacoustic spectroscopy: Application to metallic-ion-doped glasses", *Physical Review B*, 1987.
- [40] R. C. Mesquita, "Caracterização fotoacústica de plantas crescidas sob diferentes condições de luminosidade.", diss. de maestr., Universidade Estadual de Campinas, 2006.
- [41] N. Cella, "Contribuição por Espectroscopia Fototérmica ao Estudo de Propriedades Ópticas e Térmicas de Materiais Orgânicos e Inorgânicos.", tese de dout., Universidade Estadual de Campinas, 1990.
- [42] J. W. Neri, "Aplicações do Efeito Fotoacústico a Sistemas Biológicos.", diss. de maestr., Universidade Estadual de Campinas, 1990.
- [43] M. D. da Silva, I. N. Bandeira e L. C. M. Miranda, "Open-cell photoacoustic radiation detector", *Journal of Physics E: Scientific Instruments*, 1987.
- [44] P. J. Gordon, R. C. C. Leite, R. S. Moore et al., "New Developments in Photothermal Radiometry", *Infrared Phys.*, 1985.
- [45] K. E. Rieckhoff, "Selfinduced Divergence of CW Laser Beams in Liquids - A New Non-linear Effect in the Propagation of Light", *Applied Physics Letters*, 1966.
- [46] C. Hu e J. R. Whinnery, "New Thermo-optical Measurement Method and a Comparison with Other Methods", *Applied Optics*, 1973.
- [47] M. E. Long, R. L. Swofford e A. C. Albrecht, "Thermal Lens Technique: A New Method of Absorption Spectroscopy", *Science*, 1976.
- [48] J. Shen, R. D. Lowe e R. D. Snook, "A model for cw laser induced mode-mismatched dual-beam thermal lens spectrometry", *Chemical Physics*, 1992.
- [49] S. J. Sheldon, L. V. Knight e J. M. Thorne, "Laser-induced thermal lens effect: a new theoretical model", *Applied Optics*, 1982.
- [50] J. F. Power, "Pulsed mode thermal lens effect detection in the near field via thermally induced probe beam spatial phase modulation: a theory", *Applied Optics*, 1990.

- [51] P. R. B. Pedreira, L. R. Hirsch, J. R. D. Pereira, A. N. Medina, A. C. Bento, M. L. Baesso, M. C. E. Rollemberg e M. Franko, "Observation of laser induced photochemical reaction of Cr(VI) species in water during thermal lens measurements", *Chemical Physics Letters*, 2004.
- [52] P. R. B. Pedreira, L. R. Hirsch, J. R. D. Pereira, A. N. Medina, A. C. Bento, M. L. Baesso, M. C. E. Rollemberg, M. Franko e J. Shen, "Real-time quantitative investigation of photochemical reaction using thermal lens measurements: Theory and experiment", *Journal of Applied Physics*, 2006.
- [53] L. C. Malacarne, N. G. C. Astrath, A. N. Medina et al., "Soret effect and photochemical reaction in liquids with laser-induced local heating", *Opt. Express*, 2011.
- [54] L. C. Malacarne, N. G. C. Astrath e L. S. Herculano, "Laser-induced wavefront distortion in optical materials: a general model", *Journal of the Optical Society of America B*, 2012.
- [55] P. E. Nordal e S. O. Kanstad, "Photothermal Radiometry", *Physica Scripta*, 1979.
- [56] P. E. Nordal e S. O. Kanstad, "New Developments in Photothermal Radiometry", *Infrared Phys.*, 1985.
- [57] N. G. C. Astrath, L. C. Malacarne, P. R. B. Pedreira et al., "Time-resolved thermal mirror for nanoscale surface displacement detection in low absorbing solids", *Journal of Applied Physics Letters*, 2007.
- [58] W. H. Zachariasen, "THE ATOMIC ARRANGEMENT IN GLASS", *Journal of the American Chemical Society*, 1932.
- [59] J. E. Shelby, *Introduction to Glass Science and Technology*. Royal Society of Chemistry, 2020.
- [60] E. D. Zanotto e J. C. Mauro, "The glassy state of matter: Its definition and ultimate fate", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2017.
- [61] H. Hoffmann, "Chapter 22 - The Use of Silver Salts for Photochromic Glasses", em *Photochromism*, H. Dürr e H. Bouas-Laurent, ed., Elsevier Science, 2003.
- [62] W. H. Armistead e S. D. Stookey, "Photochromic Silicate Glasses Sensitized by Silver Halides", *Science*, pp. 150–154, 1964.
- [63] E. Becquerel, "Mémoire sur les effets électriques produits sous l'influence des rayons solaires", *Comptes Rendus*, 1839.
- [64] A. C. Bento, N. Cella, S. M. Lima et al., "Photoacoustic and photothermal and the photovoltaic efficiency of solar cells: A tutorial", *Journal of Applied Physics*, 2022.
- [65] L. H. C. Andrade, S. M. Lima, M. L. Baesso et al., "Tunable light emission and similarities with garnet structure of Ce-doped LSCAS glass for white-light devices", *Journal of Alloys and Compounds*, 2012.
- [66] M. Sandrini, R. F. Muniz, V. S. Zanuto et al., "Enhanced and tunable white light emission from Ag nanoclusters and Eu³⁺-co-doped CaBaI glasses", *RSC Adv.*, 2018.

- [67] C. Morassuti, S. Finoto, J. Silva et al., “Combination of broad emission bands of $Ti^{3+,4+}/Eu^{2+,3+}$ co-doped OH free low silica calcium aluminosilicate glasses as emitting phosphors for white lighting devices”, *Journal of Alloys and Compounds*, 2021.
- [68] C. Morassuti, L. Andrade, J. Silva, A. Bento et al., “ $Eu^{2+,3+}/Pr^{3+}$ co-doped calcium aluminosilicate glass for tunable white lighting devices”, *Journal of Alloys and Compounds*, 2020.
- [69] D. F. de Souza, L. A. O. Nunes, J. H. Rohling e M. L. Baesso, “Laser emission at 1077 nm in Nd^{3+} -doped calcium aluminosilicate glass”, *Appl. Phys. B*, 2003.
- [70] C. Jacinto, D. Messias, A. Andrade et al., “Thermal lens and Z-scan measurements: Thermal and optical properties of laser glasses – A review”, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2006.
- [71] L. Borrero-González, I. Terra, L. Nunes et al., “The influence of SiO_2 content on spectroscopic properties and laser emission efficiency of $Yb^{3+}-Er^{3+}$ co-doped calcium aluminosilicate glasses”, *Appl. Phys. B*, 2012.
- [72] Y. Zhu, M. Xiong, Y. Han et al., “The first demonstration of wavelength-tunable Yb^{3+} -doped low silica calcium aluminosilicate (LSCAS) glass lasers”, *Infrared Physics Technology*, 2024.
- [73] J. S. Wang, E. M. Vogel, E. Snitzer et al., “1.3 μm emission of neodymium and praseodymium in tellurite-based glasses”, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1994.
- [74] Y. Ohishi, T. Kanamori, T. Kitagawa et al., “ Pr^{3+} -doped fluoride fiber amplifier operating at 1.31 μm ”, *Opt. Lett.*, 1991.
- [75] M. P. Belançon, J. D. Marconi, M. F. Ando e L. C. Barbosa, “Near-IR emission in Pr^{3+} single doped and tunable near-IR emission in Pr^{3+}/Yb^{3+} codoped tellurite tungstate glasses for broadband optical amplifiers”, *Optical Materials*, 2014.
- [76] G. A. S. Flizikowski, V. S. Zanuto, A. Novatski et al., “Upconversion luminescence and hypersensitive transitions of Pr^{3+} -doped calcium aluminosilicate glasses”, *Journal of Luminescence*, 2018.
- [77] C. Morassuti, L. Andrade, J. Silva, M. Baesso et al., “Spectroscopic investigation and interest of Pr^{3+} -doped calcium aluminosilicate glass”, *Journal of Luminescence*, 2019.
- [78] A. S. Gouveia-Neto, N. P. S. M. Rios e L. A. Bueno, “Spectroscopic study and white-light simulation using praseodymium-doped fluorogermanate glass as single phosphor for white LEDs”, *Optical Materials*, 2012.
- [79] G. Flizikowski, V. Zanuto, L. Nunes et al., “Standard and modified Judd-Ofelt theories in Pr^{3+} -doped calcium aluminosilicate glasses: A comparative analysis”, *Journal of Alloys and Compounds*, 2019.
- [80] D. Rajesh, A. Balakrishna, M. Seshadri e Y. Ratnakaram, “Spectroscopic investigations on Pr^{3+} and Nd^{3+} doped strontium–lithium–bismuth borate glasses”, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2012.

- [81] S. M. Lima, A. K. R. Souza, A. P. Langaro et al., "Fluorescence quantum yield of Yb³⁺ - doped tellurite glasses determined by thermal lens spectroscopy", *Optical Materials* XXX, 2016.
- [82] Y. Guyot, A. Steinmacher, M. P. Belançon et al., "Spectroscopic properties, concentration quenching, and laser investigations of Yb³⁺ - doped calcium aluminosilicate glasses", *J. Opt. Soc. Am. B*, 2011.
- [83] D. Jaque, J. C. Lagomacini, C. Jacinto e T. Catunda, "Continuous-wave diode-pumped Yb:glass laser with near 0.9 slope efficiency", *Applied Physics Letters*, 2006.
- [84] A. Malinowski, A. Piper, J. H. V. Prince et al., "Ultrashort-pulse Yb³⁺ - fiber-based laser and amplifier system producing > 25W average power", *OPTICS LETTERS*, 2004.
- [85] L. J. Borrero-González, L. A. O. Nunes, J. L. Carmo et al., "Spectroscopic studies and downconversion luminescence in OH-free Pr³⁺ - Yb³⁺ co-doped low-silica calcium aluminosilicate glasses", *Journal of Luminescence*, 2014.
- [86] M. M. Taniguchi, V. S. Zanuto, P. N. Portes et al., "Glass engineering to enhance Si solar cells: A case study of Pr³⁺ - Yb³⁺ codoped tellurite-tungstate as spectral converter", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2019.
- [87] J. T. van Wijngaarden, S. Scheidelaar, T. J. H. Vlugt et al., "Energy transfer mechanism for downconversion in the (Pr³⁺, Yb³⁺) couple", *PHYSICAL REVIEW B*, 2010.
- [88] W. Li, Z. Liang, P. Wang e Q. Ma, "The luminescent principle and sensing mechanism of metal-organic framework for bioanalysis and bioimaging", *Biosensors and Bioelectronics*, 2024.
- [89] D. L. Dexter, "A Theory of Sensitized Luminescence in Solids", *The Journal of Chemical Physics*, 1953.
- [90] M. Cesaria, "Chapter 3 - Physics of inorganic upconverting nanophosphors and their relevance in applications", em *Upconversion Nanophosphors*, S. Thomas, K. Upadhyay, R. K. Tamrakar e N. Kalarikkal, ed., Elsevier, 2022, pp. 49–102, ISBN: 978-0-12-822842-5.
- [91] A. Rosencwaig e A. Gersho, "Photoacoustic Effect with Solids: A Theoretical Treatment", *Science*, 1975.
- [92] A. Rosencwaig e A. Gersho, "Theory of the photoacoustic effect with solids", *Journal of Applied Physics*, 1976.
- [93] S. L. Oliveira, S. M. Lima, T. Catunda et al., "High fluorescence quantum efficiency of 1.8 μ m emission in Tm-doped low silica calcium aluminate glass determined by thermal lens spectrometry", *Applied Physics Letters*, 2004.
- [94] A. A. Andrade, M. F. Coutinho, M. P. P. de Castro et al., "Luminescence quantum efficiency investigation of low silica calcium aluminosilicate glasses doped with Eu₂O₃ by thermal lens spectrometry", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2006.
- [95] R. S. Quimby e W. M. Yen, "Photoacoustic measurement of the ruby quantum efficiency", *Journal of Applied Physics*, 1980.

- [96] M. J. Adams, J. G. Highfield e G. F. Kirkbright, "Determination of the Absolute Quantum Efficiency of Sodium Salicylate Using Photoacoustic Spectroscopy", *Analyst*, 1981.
- [97] G. A. Torchia, J. A. Muñoz, F. Cussó et al., "The luminescent quantum efficiency of Cr³⁺ ions in co-doped crystals of LiNbO₃ : ZnO determined by simultaneous multiple-wavelength photoacoustic and luminescence experiments", *Journal of Luminescence*, 2001.
- [98] M. L. Baesso, J. Shen e R. D. Snook, "Modemismatched thermal lens determination of temperature coefficient of optical path length in soda lime glass at different wavelengths", *Journal of Applied Physics*, 1994.
- [99] L. S. Herculano, "Teoria unificada para a variação do caminho óptico em sólidos isotrópicos: Aplicação na espectroscopia de lente térmica", tese de dout., Universidade Estadual de Maringá, 2013.
- [100] A. Steinmacher, N. G. C. Astrath, A. Novatski et al., "Characterization of thermo-optical and mechanical properties of calcium aluminosilicate glasses", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2006.
- [101] M. L. Baesso, A. C. Bento, A. A. Andrade, J. A. Sampaio, S. Gama et al., "Neodymium concentration dependence of thermo-optical properties in low silica calcium aluminate glasses", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1997.
- [102] M. L. Baesso, A. C. Bento, A. A. Andrade, J. A. Sampaio, E. Pecoraro et al., "Absolute thermal lens method to determine fluorescence quantum efficiency and concentration quenching of solids", *PHYSICAL REVIEW B*, 1998.
- [103] N. Aranda, R. Muniz, M. Baesso et al., "Downconversion luminescence in Ce³⁺, Yb²⁺, and Yb³⁺ co-doped low silica calcium aluminosilicate glasses: Potential for spectral conversion in solar cell technology", *Optical Materials*, 2023.
- [104] L. C. M. Miranda, G. A. R. Lima, M. L. Baesso et al., "Phase-resolved photoacoustic spectroscopy: Application to metallic-ion-doped glasses", *Physical Review B*, 1987.
- [105] L. C. M. Miranda, M. L. Baesso, A. M. Mansanares et al., "Phase-resolved photoacoustic spectroscopy and EPR investigation of Mn²⁺- and Co-doped soda-lime glasses", *Physical Review B*, 1989.
- [106] S. Tanabe, K. Suzuki, N. Soga e T. Hanada, "Mechanisms and concentration dependence of Tm³⁺ + blue and Er³⁺ + green up-conversion in codoped glasses by red-laser pumping", *Journal of Luminescence*, 1995.
- [107] M. Gaft, R. Reisfeld e G. Panczer, *Modern Luminescence Spectroscopy of Minerals and Materials*. Springer Berlin, Heidelberg, 2019.
- [108] J. R. Mayer, "Remarks on the forces of inorganic nature.", *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 1862.

Apêndice A

A Lei de Beer-Lambert

A regra geral em que se baseia essa lei fundamental da óptica é a de que a luz absorvida por unidade de comprimento em um meio depende do comprimento de onda e do coeficiente de absorção do material [107], i.e.,

$$\frac{dI_T(\lambda, x)}{dx} = -\beta(\lambda)I_T(\lambda, x). \quad (\text{A.1})$$

Integrando a Equação (A.1) por toda a extensão do material, encontramos, para um objeto não refletor de comprimento “ l ”:

$$I_T(\lambda) = I_0 e^{-\beta l}. \quad (\text{A.2})$$

Dessa forma, um espectro de transmitância é dado por $T(\lambda) = I_T(\lambda)/I_0(\lambda) = e^{-\beta l}$ e, então, o espectro do coeficiente de absorção óptica é o inverso desta relação:

$$\beta(\lambda) = -\frac{1}{l} \ln T(\lambda). \quad (\text{A.3})$$

A equação A.2 pode ser expandida para $n > 1$ amostras sequenciadas de mesma espessura l , exemplificado pela Figura A.1:

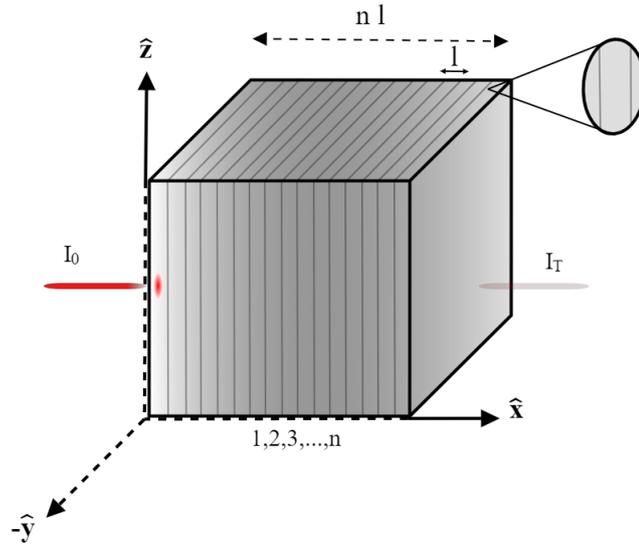


Figura A.1: Esquema para a lei de Beer-Lambert atuando em um material com n camadas.

A intensidade absorvida na primeira camada deve ser $I_A^{(1)} = I_0(1 - e^{-\beta l})$. Se estamos na condição em que $\beta l \ll 1$ então, utilizando a expansão em Série de Taylor:

$$e^{-\beta l} \approx 1 - \beta l + \frac{\beta^2 l^2}{2} - \dots, \quad (\text{A.4})$$

e então, mantendo apenas os termos até a primeira ordem, temos que $I_A^{(1)} \approx I_0 \beta l$. Uma segunda camada também irá interagir com a radiação a partir do tanto que foi absorvido pela primeira:

$$\begin{aligned} I_A^{(2)} &= I_A^{(1)} e^{-\beta l}, \\ &= I_0 \beta l (1 - \beta l). \end{aligned} \quad (\text{A.5})$$

Generalizando para n camadas, ficamos com:

$$I_A^{(n+1)} = I_0 \beta l (1 - \beta l)^n, \quad (\text{A.6})$$

mas como $l = \frac{x}{n}$ então,

$$I_A^{(n+1)} = I_0 \beta l \left(1 - \frac{\beta x}{n}\right)^n, \quad (\text{A.7})$$

se $n \gg 1$ e, lembrando que x é um valor macroscópico, então

$$\begin{aligned} I_A^{(n+1)} &= I_0 \beta l \lim_{n \rightarrow \infty} \left(1 - \frac{\beta x}{n}\right)^n, \\ I_A(x) &= I_0 \beta l e^{-\beta x}, \end{aligned} \quad (\text{A.8})$$

pois $\lim_{n \rightarrow \infty} \left(1 - \frac{x}{n}\right)^n = e^{-x}$. A Equação (A.8) é, exatamente, a Equação (2.2) quando $l_1 = l_2 = \dots = l_n$ e $\beta_1 = \beta_2 = \dots = \beta_n$, isto é, quando as n camadas são iguais (um sólido homogêneo espacialmente).

Apêndice B

A Equação de Difusão de Calor

Seja um elemento de volume dv definido em uma região onde existe uma fonte de calor. No interior deste corpo haverá um fluxo de calor $\vec{\mathcal{F}}(\vec{r}, t)$, definido como a quantidade de calor que atravessa o volume em um tempo t , com unidade de área perpendicular à direção positiva do fluxo. Um esquema desta situação está ilustrado na Figura (B.1),

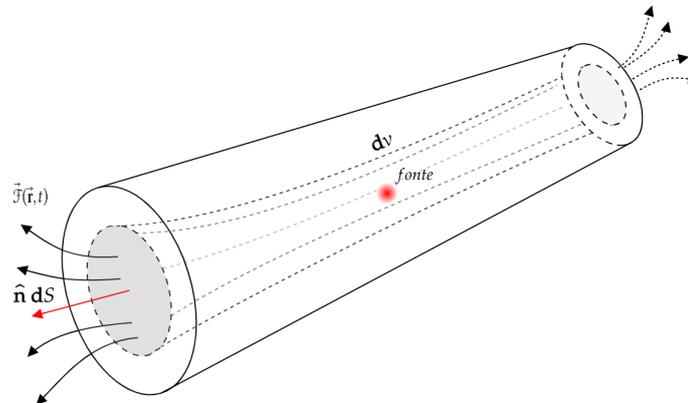


Figura B.1: Fluxo de calor: representação esquemática do fluxo através de uma seção de volume qualquer, através de uma superfície infinitesimal dS .

A grande maioria dos fenômenos fototérmicos de difusão respeita a lei linear de Fourier para o fluxo de calor, que também é a derivada temporal do calor através de uma seção transversal do volume considerado:

$$\vec{\mathcal{F}}_{grad}(\vec{r}, t) = -k\nabla T(\vec{r}, t). \quad (\text{B.1})$$

Onde k é a condutividade térmica e $T(\vec{r}, t)$ é a temperatura. Perceba que, no caso da Equação (B.1), estamos considerando que o fluxo é somente devido ao gradiente da temperatura. Por outro lado, a maioria dos problemas a resolver depende tanto deste gradiente quanto de

alguma fonte externa ou interna de calor, isto é, $\vec{\mathcal{F}}(\vec{r}, t) = \vec{\mathcal{F}}_{grad}(\vec{r}, t) - \vec{\mathcal{F}}_{fonte}(\vec{r}, t)$. Nesse caso, a equação mais geral para a variação temporal de calor é:

$$\frac{\partial Q(\vec{r}, t)}{\partial t} = - \oiint \vec{\mathcal{F}}(\vec{r}, t) \cdot \hat{n} dS, \quad (\text{B.2})$$

com S sendo a superfície que envolve o elemento de volume. Substituindo então os termos somados de fluxo na Equação (B.2) teremos:

$$\frac{\partial Q(\vec{r}, t)}{\partial t} = \oiint \left[k \nabla T(\vec{r}, t) + \vec{\mathcal{F}}_{fonte} \right] \cdot \hat{n} dS, \quad (\text{B.3})$$

em que o teorema da divergência¹ pode ser utilizado a fim de reduzir a integral de superfície a uma integral de volume,

$$\frac{\partial Q(\vec{r}, t)}{\partial t} = \iiint \left[\nabla \cdot k \nabla T(\vec{r}, t) \right] dv + \iiint \left[\nabla \cdot \vec{\mathcal{F}}_{fonte} \right] dv. \quad (\text{B.4})$$

Para dar seguimento, é necessário determinar o termo $\frac{\partial Q(\vec{r}, t)}{\partial t}$. Sendo assim, utilizamos a primeira lei da termodinâmica² que essencialmente introduz a conservação de energia para sistemas termodinâmicos, ou seja, a variação de energia de um sistema durante uma transformação é igual à quantidade de energia que o sistema recebe da vizinhança subtraída à quantidade perdida. Pensando em um sistema cujo estado de um fluido homogêneo pode ser representado por quaisquer duas das três variáveis p, v ou T , então, considerando que $U = U(T, p)$

$$dU = dQ - dW = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_T dp. \quad (\text{B.5})$$

E então, fazendo a igualdade entre a segunda e a terceira parte, podemos isolar dQ e obter a sua derivada total como segue:

$$dQ = p dv + \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_T dp. \quad (\text{B.6})$$

Sendo o volume também uma função das outras duas, então $dv = \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T dp$, ficando finalmente com:

¹ $\oiint (\nabla \cdot \vec{A}) \hat{n} dS = \iiint (\vec{A} \cdot \hat{n}) da.$

²A primeira lei foi postulada em 1842 por R.J.Mayer ao equacionar a relação entre calor e trabalho, fazendo o primeiro anúncio da conservação da energia [108].

$$dQ = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_P + \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P \right] dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_T + \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T \right] dp. \quad (\text{B.7})$$

Veja que é possível obter outras funções de dQ se assumirmos que $U = U(T, v)$ ou $U = U(p, v)$ ³. Se for tomado que a variação de calor ocorre sem uma variação de pressão, então $dp = 0$ e a equação pode ser reduzida. Perceba que embora essa condição pareça radical em um primeiro momento, é necessário se lembrar que esta é uma aproximação para ser aplicada à condução de calor no interior de um sólido à temperatura ambiente e, assim sendo, variação de calor somente induzirá a uma variação de temperatura considerável. Dessa forma, identifica-se que $\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_P + \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P = C_p = c_e m$. Isto é, a variação de calor será relacionada ao calor específico c_e e à massa pela forma

$$dQ = c_e m dT. \quad (\text{B.8})$$

A Equação (B.8) nos fornece uma forma de encontrar o termo da Equação (B.4) ao operar com a derivativa temporal:

$$\frac{\partial Q(\vec{r}, t)}{\partial t} = c_e m \frac{\partial T(\vec{r}, t)}{\partial t}. \quad (\text{B.9})$$

Sabendo que a massa nada mais é do que a integral volumétrica da densidade⁴, então,

$$\frac{\partial Q(\vec{r}, t)}{\partial t} = \iiint c_e \rho_v \frac{\partial T(\vec{r}, t)}{\partial t} dv, \quad (\text{B.10})$$

de forma que a Equação (B.10) pode ser finalmente introduzida na (B.4):

$$\begin{aligned} \iiint c_e \rho_v \frac{\partial T(\vec{r}, t)}{\partial t} dv &= \iiint [\nabla \cdot k \nabla T(\vec{r}, t)] dv + \iiint [(\nabla \cdot \vec{\mathcal{F}}_{\text{fonte}})] dv, \\ &= \iiint [(\nabla \cdot k \nabla T(\vec{r}, t)) + (\nabla \cdot \vec{\mathcal{F}}_{\text{fonte}})] dv. \end{aligned} \quad (\text{B.11})$$

Finalmente, se as integrais são iguais, pode-se concluir que os integrandos também são. Extraímos desta maneira a Equação de Difusão de Calor completa. Lembrando que $\nabla \cdot \nabla f = \nabla^2 f$ e definindo $D_T = \frac{k}{c_e \rho_v}$, logo:

$$D_T \nabla^2 T(\vec{r}, t) - \frac{\partial T(\vec{r}, t)}{\partial t} = - \frac{Q_{\text{fonte}}(\vec{r}, t)}{c_e \rho_v}, \quad (\text{B.12})$$

³Se $U = U(T, v)$ então $dQ = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v dT + \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial v} \right)_T \right] dv$. Se $U = U(p, v)$ então $dQ = \left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_v dp + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial v} \right)_p + p \right] dv$.

⁴ $m = \iiint \rho_v dv$.

onde foi definido que $(\nabla \cdot \vec{\mathcal{F}}_{\text{fonte}}) \equiv Q_{\text{fonte}}(\vec{\mathbf{r}}, t)$.

Apêndice C

Publicações

Y. Zhu *et al.*, "The first demonstration of wavelength-tunable Yb³⁺-doped low silica calcium aluminosilicate (LSCAS) glass lasers", *Infrared Physics and Technology*, 2024.

B. Greatti *et al.*, "The use of an extended piston model for precise thermal investigation of solid materials with photoacoustic technique", Unpublished manuscript, 2025.

R. Muniz *et al.*. (2025). *Glass Science - Innovations and Applications*. Glass application in solar energy technology. IntechOpen. ISBN 978-1-83634-098-0. In press.

Contents lists available at [ScienceDirect](https://www.sciencedirect.com)

Infrared Physics and Technology

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

The first demonstration of wavelength-tunable Yb³⁺-doped low silica calcium aluminosilicate (LSCAS) glass lasers

Yizhen Zhu^a, Mengyuan Xiong^a, Ye Han^a, Kun Guo^a, Bin Xu^{a,b,*}, Brenno Silva Greatti^c, Jhonatan Willian Berrar^c, Lucas Granatto Camargo^c, Mateus Maioli Travain^c, Vitor Santaella Zanuto^c, Mauro Luciano Baesso^{c,*}

^a School of Electronic Science and Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China

^b Fujian Key Laboratory of Ultrafast Laser Technology and Applications, Xiamen 361005, China

^c Departamento de Física, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, PR 87020-900, Brazil

ARTICLE INFO

Keywords:

Low silica calcium aluminosilicate glass
Yb³⁺-doped
Diode-pumped
Wavelength tuning

ABSTRACT

We report on the first demonstration of diode-pumped wavelength-tunable Yb³⁺-doped low silica calcium aluminosilicate (LSCAS) glass lasers. Using a 976 nm diode laser as pump source, a Yb:LSCAS laser has been successfully achieved with a maximum output power of about 0.28 W. Using an MgF₂ thin plate as birefringence filter, we have found that the lasing wavelength can be tuned with a range of about 60 nm. We have also analyzed the intracavity round-trip loss of the current laser cavity, and related it to the optical quality of the used Yb glass. This sheds light on the path of the development of upcoming Yb³⁺ glass lasers in the future since it has many advantages, and after improving the optical quality, the wide and smooth emission spectrum of Yb:LSCAS will be very conducive to obtaining femtosecond pulse lasers.

1. Introduction

Femtosecond ultrashort pulse lasers have significant application value in industrial processing and scientific research, which in the past years has directly led to unprecedented progress in femtosecond lasers, especially in the 1- μ m near-infrared (NIR) wavelength region. This significant development of femtosecond pulse laser in NIR wavelength is mainly due to the increasingly mature laser materials, laser pump sources, and laser coating technology in this band. Many Yb³⁺ doped system has broadband emission characteristic, making them the main laser materials used in this band [1–8]. Although Yb³⁺ lasers have high threshold and self-absorption issue as typical three-level lasers, complications result from concentration quenching, upconversion and excited-state absorption. The Yb³⁺ laser gain medium is not anticipated to affect laser performance of Yb³⁺ lasers because its energy level structure is simple and there are no additional 4f energy levels as in other trivalent rare earths.

All-solid-state mode-locked laser technology has advantages in generating shorter pulse lasers. Based on this technology, Yb³⁺ bulk crystal laser can reach an ultrashort pulse width of 17 fs [9]. Crystal and ceramic, as host materials, are the most commonly used for all solid-

state lasers. Nevertheless, analogous to crystal and ceramic, glass is also an excellent laser host material. Although it has been widely investigated in glass fiber lasers so far, research on solid-state lasers based on glass host materials is still relatively limited and glass material lasers have not received the attention they deserve. But in fact, glass materials also have some unique advantages. First of all, glass materials are especially interesting because their fluorescence spectra are broader and smoother than most crystals [10–13], which makes them more supportive of tunable laser and ultrashort pulse laser operation. Secondly, as known, energy scaling of ultrashort pulse laser usually requires the use of large-aperture-sized laser materials due to the limited damage fluence of the host materials. Although most crystals have excellent thermo-mechanical properties, they still cannot be used for extreme high-energy lasers because of their limited size, so using large volume laser glass is still an alternative solution.

Currently, glass solid-state lasers are mostly made of silicates and phosphates, with phosphates being the most widely used. For example, the early work (in 1997) includes a 440-mW continuous-wave Yb-doped phosphate glass laser pumped by a Nd:YAG laser at 946 nm [10]. In the same year, Petrov et al. [11] demonstrated the first Yb³⁺-doped fluoride phosphate glass femtosecond (160 fs) laser pumped by a Ti:sapphire

* Corresponding authors at: School of Electronic Science and Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China (B.X.).

E-mail addresses: xubin@xmu.edu.cn (B. Xu), mibaesso@uem.br (M.L. Baesso).

<https://doi.org/10.1016/j.infrared.2024.105144>

Received 16 September 2023; Received in revised form 19 December 2023; Accepted 6 January 2024

Available online 8 January 2024

1350-4495/© 2024 Elsevier B.V. All rights reserved.

The use of an extended piston model for precise thermal investigation of solid materials with photoacoustic technique

B. Greatti^a, I. V. Capél^a, M. L. Baesso^a, N. G. C. Astrath^a, A. C. Bento^a, V. S. Zanuto^a

^a*Departamento de Física, Universidade de Maringá, Câmpus Sede, Maringá, Paraná, Brazil*

Abstract

In this work, we discuss the use of an extended piston model for solids, which accounts for both thermal diffusion (TD) and thermal expansion (TE) mechanisms to determine thermal diffusivity and the thermal expansion coefficient. Optical approximations of interest were made and found to be in good agreement with the well-known Rosencwaig/Gersho and McDonald/Wetsel models. The extended piston model showed good concordance with experimental data, depending only on the predominance of one mechanism over the other. To obtain both parameters of interest, the only limitation identified was the magnitude of the resultant photoacoustic amplitude signal in the kHz frequency region for microphone detection. A paraffin standard sample and a doped glass were tested, showing that at least these two classes of materials respond reasonably to both mechanisms.

Keywords: Photoacoustics, Extended Piston Model, Spectroscopy, Thermal Expansion, Thermal Diffusion, Solids

1. Introduction

Since the photoacoustic (PA) effect received its first analytical description, techniques involving measurements of pressure variation to infer absorption properties have come to light. PA-based methods are usually remote and nondestructive, that access precise and trustful information on the sample's properties. Furthermore, as PA technique is related to thermal and optical properties, one may easily adapt the experimental conditions to probe a wide range of materials. For example, the conventional photoacoustic spectroscopy has been applied to the study of liquids (1; 2), crystals and semiconductors (3; 4), doped glasses (5; 6), metals (7), thin films (8; 9), biological tissues (10; 11; 12), polymers (13; 14) and others. Due to the high applicability of this technique, the PA theoretical models have been modified in order to describe different effects. The most classic approach given by Rosencwaig and Gersho (RG) theory predicts the dependence of the PA signal with the optical absorption coefficient in bulk solids (15), McDonald and Wetsel (MW) considers expansion mechanisms in liquids that overtakes the considerations made for solids (16), Rousset et al. consider elastic surface bending in thin sample measurements (17), Sablikov and Sandomirskii (SS) considers electron dynamics in semiconductors (18), Baumann and Tilgner extended RG theory to more layers and were able to geometrically characterize multilayer systems (19). In this manner, it becomes evident that, depending on the sample characteristics, the appropriate theory must be carefully selected to accurately analyze and characterize thermal and optical properties.

In this work, a coupled model expression is developed for PA signal considering both thermal diffusion (TD) and thermal expansion (TE) in solid samples in order to show that, if one is aiming to achieve a precise determination of the thermal properties, then disregarding the solid's thermal expansion may not

be adequate in analysis that comprehends frequencies in kHz region, depending on the composition of the material. The derived expression is analytical, and takes into account terms that explicitly depends on both sample and gas volumetric expansion. In addition, optical limits are taken and simplifications of the PA signal are obtained. It is also shown that the extended piston model (EPM) recovers the RG and MW models given appropriate conditions.

The developed theory in this work is verified with conventional photoacoustic spectrometry of two different materials. Firstly, paraffin wax was used as a standard sample due to its elevated thermal expansion coefficient and reasonably low thermal diffusivity, along with a high optical absorption coefficient when compared to other solids, meaning that to properly characterize this material it is necessary to consider the influence of both PA mechanisms. In addition, low-silica calcium aluminosilicate (LSCAS) glasses doped with Titanium were characterized for assessment of thermal diffusivity value since these glasses have well known spectroscopic properties (20; 21; 22).

2. Theory

In a conventional PA experiment, a pumping light source generates a temperature change in a solid sample that is in thermal contact with a supporting backing material and a gas. The heat deposition in the sample and subsequent heat flux to the surrounding media, backing and gas, induces a pressure change inside the chamber, detected as PA signal by the microphone inserted in a hermetic chamber. In this manner, it is necessary to solve a set of coupled heat diffusion equations with appropriate boundary conditions in order to evaluate the measured signal.

Besides PA spectroscopy, PA measurements are performed using laser beam as excitation source, due to its high temporal

Chapter 1

Glass application in solar energy technology

Robson Ferrari Muniz, Brenno Silva Greatti, Marcelo Sandrini, Marcos Paulo Belançon, Rafaela Valcarenghi, Raquel Dosciatti Bini and Vitor Santaella Zanuto

Abstract

This chapter examines the fundamental role of glass materials in photovoltaic (PV) technologies, emphasizing their structural, optical, and spectral conversion properties that enhance solar energy conversion efficiency. Despite the abundance of solar radiation, significant energy losses occur due to scattering, reflection, and thermal dissipation. Glass mitigates these losses by functioning as a protective layer, optical enhancer, and spectral converter within PV cells. Glass-glass encapsulation, low-iron tempered glass, and anti-reflective coatings improve light management, durability, and efficiency. Advances in glass compositions, including rare-earth doping and low-melting point oxides, further optimize photon absorption and conversion processes. In addition, luminescent solar concentrators, down-shifting, downconversion, and upconversion mechanisms tailor the solar spectrum for improved compatibility with silicon-based solar cells. A standardized model is presented for evaluating the efficiency of spectral converters integrated into PV glass, systematically assessing spectral absorption and emission properties, current drop and current gain, material stability, and integration feasibility. By incorporating the ASTM-G173-03 solar spectrum and the response of the commercial silicon sensor, this framework quantitatively predicts solar cell performance, highlighting the impact of minor absorption bands and the potential for optimized spectral conversion to improve overall PV efficiency.

Keywords: Photonic engineering, Solar spectrum management, Current output, Rare-earth ions, Energy bandgap optimization.

1. Overview of Solar Cells Materials

Solar radiation constitutes an abundant energy source reaching the Earth's surface, though a substantial fraction is either scattered, reflected, or absorbed and subsequently dissipated as thermal energy. Through photosynthesis, solar energy is converted into chemical energy and stored in carbon-based compounds, forming the foundation of the primary energy reservoirs of the planet. The controlled combustion of biomass, initiated by early human civilizations, marked the first systematic exploitation of these energy stores. In contemporary energy systems, fossil fuels, primarily coal, petroleum, and natural gas, serve as the