

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
INSTITUTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

WESLEY QUEIROZ SANTOS

**VIABILIDADE DE SISTEMAS DOPADOS E CO-DOPADOS COM Yb^{3+} E
 Nd^{3+} PARA APLICAÇÕES FOTÔNICAS: LASERS E TERMOMETRIA
ÓPTICA**

Maceió
2015

WESLEY QUEIROZ SANTOS

**VIABILIDADE DE SISTEMAS DOPADOS E CO-DOPADOS COM Yb^{3+} E
 Nd^{3+} PARA APLICAÇÕES FOTÔNICAS: LASERS E TERMOMETRIA
ÓPTICA**

Tese apresentada ao Instituto de Física da
Universidade Federal de Alagoas, como
parte dos requisitos para obtenção do Título
de Doutor em Física da Matéria Condensada.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Jacinto da Silva.

Maceió

2015

Catálogo na fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central
Divisão de Tratamento Técnico
Bibliotecária : Lucia Lima do Nascimento

S237v

Santos, Wesley Queiroz.

Viabilidade de sistemas dopados e co-dopados com Yb^{3+} e Nd^{3+} para aplicações fotônicas: lasers e termometria óptica/ Wesley Queiroz Santos. – Maceió, 2015.

121 f. : il., grafs., tabs.

Orientador: Carlos Jacinto da Silva.

Tese (Doutorado em Física da Matéria Condensada) – Universidade Federal de Alagoas. Instituto de Física. Programa de Pós-Graduação em física Maceió, 2015.

Inclui bibliografia.

1. Óptica não-linear. 2. Biofotônica. 3. Neodímio. 4. Itérbio. 5. Sensor térmico. 6. Transferência de energia. 7. Nanotermometria óptica. I. Título.

CDU: 538.9:538

**PARECER DA BANCA EXAMINADORA DE DEFESA DE
TESE DE DOUTORADO**

***“Viabilidade de sistemas dopados e co-dopados com Yb^{3+} e Nd^{3+}
para aplicações fotônicas: lasers e termometria óptica”***

por

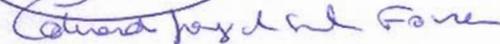
Wesley Queiroz Santos

A Banca Examinadora composta pelos professores Carlos Jacinto da Silva (orientador), do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas, Eduardo Jorge da Silva Fonseca, do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas, Wagner Ferreira da Silva, do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas, André de Lima Moura, do Campus Arapiraca da Universidade Federal de Alagoas e Paulo Cesar de Oliveira, do Departamento de Física da Universidade Federal da Paraíba, consideram o candidato aprovado com grau “A”.

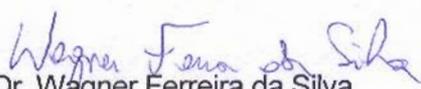
Maceió, 13 de março de 2015



Prof. Dr. Carlos Jacinto da Silva



Prof. Dr. Eduardo Jorge da Silva Fonseca



Prof. Dr. Wagner Ferreira da Silva



Prof. Dr. André de Lima Moura



Prof. Dr. Paulo Cesar de Oliveira

Aos meus queridos pais:

Ailton Lessa dos Santos,

Maria Zilda Queiroz Santos.

AGRADECIMENTOS

À Deus e ao Bom Jesus, por mais uma graça alcançada. Pelo dom da Vida e por dar-nos sentido à ela.

Aos meus queridos e amados pais, Ailton Lessa dos Santos e Maria Zilda Queiroz Santos, por ter me ensinado os valores cristãos e pela dedicação em toda minha vida escolar, da alfabetização ao doutorado. Sem eles nada seria possível!

Às minhas irmãs Geisa, Gislaíne e Mari Ana, pelo amor, união e apoio nos momentos de dificuldade. Ao meu cunhado e irmão de coração Alex, por todas as alegrias que tem trago a nossa família e pelo legado de que a vida deve sempre ser vivida intensamente e com alegria.

Ao professor Dr. Carlos Jacinto, que me orientou na realização deste trabalho, agradeço pela dedicação, paciência, confiança, disponibilidade e pelas orientações acadêmicas e humanas. Sua competência profissional e humana é um exemplo a ser seguido.

Aos professores do IF-UFAL, sobretudo aos professores Dr. Carlos Jacinto, Dr. Dilson Pereira, Dr. Evandro Gouveia, Dr. Glauber Tomaz e Dra. Solange Cavalcanti, que ministraram os cursos com muito empenho. Aos professores Dr. Daniel Jaque, Dr. Wagner Silva, Dr. Upendra Kumar e Dra. Andreia Camargo, pela colaboração neste trabalho. Aos professores da UESB, universidade em que fiz a graduação em Física, em especial aos professores Dr. Carlos Takya, Dr. Luizdarcy e Dr. Ivanor.

A todos os meus colegas de pós-graduação, em especial Ueslén, Carlos Alberto, Rafael, Cleberson, Carlos Henrique, Eliel, Hemerson Pablo, Thaila, Cícero Rita, Felipe Dora, Geovana, Frede, Enrique, Samuel, Elton Malta, Wandearley, Maria Sororro, Askery Canabarro, André Moura e Wagner Silva, obrigado pelo apoio e amizade.

Ao CNPq pelo apoio financeiro no projeto de pesquisa. Enfim, aos demais professores, alunos e funcionários do Instituto de Física, que de alguma forma contribuíram para a conclusão de mais esta etapa da minha vida, meu grato e sincero muito obrigado.

RESUMO

Neste trabalho investigamos as características espectroscópicas de materiais dopados/co-dopados com os íons terras-raras Nd^{3+} e Yb^{3+} para potenciais aplicações em dispositivos fotônicos, particularmente lasers emissores no infravermelho e visível (azul) e sensoriamento térmico operando na primeira e segunda janelas biológicas. Para tais propósitos, usamos a técnica de espectroscopia de fluorescência no estado estacionário e resolvida no tempo. Inicialmente investigamos as características espectroscópicas do vidro oxifluoreto dopado com Yb^{3+} , analisando três importantes efeitos presentes em sistemas dopados com Yb^{3+} : *Radiation Trapping* (RT), *Self-Quenching* (SQ) e Luminescência Cooperativa (LC). Mostramos que os efeitos de RT e SQ afetam de forma substancial a forma de linha do espectro de emissão do Yb^{3+} , induzindo, assim, cálculos errôneos na seção de choque de emissão, superestimação do valor do tempo de vida do nível laser emissor, bem como erros nas taxas de decaimentos não-radiativos. Por outro lado, mostramos que a forte presença dos efeitos de RT observados favorece o processo de LC entre íons Yb^{3+} , o que de certa forma constitui uma característica vantajosa para a geração de luz azul via processo de LC do Yb-Yb. Já no âmbito de sensoriamento térmico, realizamos um estudo sobre a aplicação de materiais mono-dopados com Nd^{3+} em sensores ópticos de temperatura baseados na Razão de Intensidade de Fluorescência (RIF) dos níveis de energia ${}^4\text{F}_{3/2}$, ${}^4\text{F}_{5/2}$ e ${}^4\text{F}_{7/2}$ do Nd^{3+} , mais precisamente, vidro fosfato Q-98 dopado com Nd^{3+} , onde mostramos que o vidro fosfato investigado apresenta boas perspectivas para aplicações em termômetro óptico, sendo sua sensibilidade térmica, bem como o intervalo de temperatura de máxima sensibilidade, fortemente dependente dos níveis de energia considerados. Continuando os estudos sobre sensoriamento térmico, investigamos os efeitos da estrutura *core* e *core@shell* de nanocristais de fluoreto de lantânio (LaF_3) dopados/co-dopados com Nd^{3+} e Yb^{3+} para sensor térmico por Transferência de Energia (TE). Para tanto, nanocristais de LaF_3 nas configurações estruturais de $\text{LaF}_3:\text{Nd}$ (somente *core*), $\text{LaF}_3:\text{Nd}/\text{Yb}$ (somente *core*), $\text{LaF}_3:\text{Nd}@\text{LaF}_3:\text{Yb}$ (com Nd^{3+} no *core* e Yb^{3+} no *shell*) e $\text{LaF}_3:\text{Yb}@\text{LaF}_3:\text{Nd}$ (com Yb^{3+} no *core* e Nd^{3+} no *shell*) foram sintetizados. Nós avaliamos as RIF das emissões do Yb^{3+} (${}^2\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2}$ em ~ 990 nm) e do Nd^{3+} (${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$ em ~ 1060 nm) com a temperatura e concluimos que suas sensibilidades são fortemente dependentes das configurações estruturais, ou seja, conseguimos controlar os processos de TE e a dependência destes com a temperatura. Adicionalmente, mostramos que o sensor de RIF, usando as emissões em 990 nm e 1330 nm, apresenta uma sensibilidade térmica de pelo menos uma ordem de grandeza maior que os demais RIF's.

Palavras-chaves: Óptica não-linear. Biofotônica. Neodímio e Itérbio. Transferência de energia. Sensor térmico. Nanotermometria óptica.

ABSTRACT

In this work, we investigated the spectroscopic characteristics of Nd^{3+} and Yb^{3+} doped/co-doped materials for potential applications in photonic devices, particularly lasers emitting in the IR and visible (blue) and thermal sensing operating in the first and second biological windows. For such purposes, we used the fluorescence spectroscopy technique in steady state and time resolved. Initially we investigated the spectroscopic characteristics of the Yb^{3+} doped oxyfluoride glass, analyzing three important effects present in Yb^{3+} doped systems: Radiation Trapping (RT), Self-Quenching (SQ), and Cooperative Luminescence (CL). We show that the effects of RT and SQ affect substantially the line shape of Yb^{3+} emission spectrum, thereby inducing miscalculations of the emission cross section, overestimation of the laser level lifetime, as well as errors in non-radiative decay rates. On the other hand, we show that the strong presence of RT favors the CL effect between Yb^{3+} ions, which configures an advantageous feature for the generation of blue light via CL. In the thermal sensing context, we carried out a study on application of Nd^{3+} single doped materials for optical temperature sensors based on the Fluorescence Intensity Ratio (FIR) using the ${}^4\text{F}_{3/2}$, ${}^4\text{F}_{5/2}$ and ${}^4\text{F}_{7/2}$ Nd^{3+} energy levels, more precisely, Nd^{3+} doped Q-98 phosphate glass, where we showed that the investigated phosphate glass present good perspectives for applications in optical thermometer, being its thermal sensitivity and the maximum thermal range, strongly dependent on the considered energy levels. Following the studies on thermal sensing, we investigated the effects of structure core and *core@shell* of lanthanum fluoride nanocrystals (LaF_3) doped/co-doped with Nd^{3+} and Yb^{3+} for temperature sensor based on energy transfer (ET). For this, LaF_3 nanocrystals in structural configurations $\text{LaF}_3:\text{Nd}$ (only core), $\text{LaF}_3:\text{Nd}/\text{Yb}$ (only core), $\text{LaF}_3:\text{Nd}@/\text{LaF}_3:\text{Yb}$ (Nd^{3+} in core and Yb^{3+} in shell), and $\text{LaF}_3:\text{Yb}@/\text{LaF}_3:\text{Nd}$ (Yb^{3+} in core and Nd^{3+} in shell) were synthesized. We evaluated the FIR of the emission from Yb^{3+} (${}^2\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2}$ at ~ 990 nm) and Nd^{3+} (${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$ at ~ 1060 nm) against the temperature and we concluded that their sensitivities are strongly dependent on the structural configurations, i.e., we get control the ET processes and their temperature dependence. In addition, we show that FIR, using 990 and 1330 nm emissions present thermal sensitivity at least one order of magnitude greater than the other FIR's.

Keywords: Nonlinear Optics. Biophotonics. Neodymium and Ytterbium. Energy Transfer. Thermal Sensing. Optical nanothermometry.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Diagrama de energia obtido por Diex e Crosswhite para alguns íons TR em sua forma trivalente em um cristal de LaCl_3	25
Figura 2.2 - Diagrama de níveis de energia do Yb^{3+} em vidro fosfato QX:Yb^{3+}	27
Figura 2.3 - Diagrama de níveis de energia do íon de Nd^{3+} onde é apresentado o processo de perda de energia não radiativa assistida por fônons.	31
Figura 2.4 - Diagrama simplificado de níveis de energia do íon Nd^{3+} , apresentando os processos de transferência de energia pelos mecanismos de RC e ME.	32
Figura 2.5 - Representação de um sistema em que ocorre transferência de energia entre os íons doador (D) e aceitador (A), juntamente com seus respectivos elétrons e coordenadas relativas.	35
Figura 2.6 - Absorção sequencial de dois fótons.	42
Figura 2.7 - Absorção simultânea de dois fótons.	44
Figura 2.8 - CAE através de excitação e transferência de energia assistidas por fônons.	45
Figura 2.9 - CAE por processos cooperativos (Luminescência cooperativa).	47
Figura 2.10 - CAE por sensibilização cooperativo.	48
Figura 2.11 - Mudança na intensidade de emissão devido à redistribuição de população com o aumento da temperatura.	50
Figura 2.12 - Simulação da sensibilidade térmica em função da temperatura para vários valores de ΔE_{21}	53
Figura 3.1 - Setup experimental utilizado nas medidas de fluorescência.	62

- Figura 3.2: Espectros de absorção do estado fundamental $2F_{7/2}$ dos vidros oxifluoreto dopados em concentrações crescentes de Yb^{3+} . O insert mostra a área integrada da banda de absorção em função da concentração de Yb^{3+}63
- Figura 3.3 - (a) Tempo de vida do nível $^2F_{5/2}$ do Yb^{3+} em função da concentração de Yb^{3+} . A linha sólida é um ajuste teórico usando a Eq. (3.1); (b) Dependência da taxa de decaimento não radiativa ($W_{nr} = \frac{1}{\tau_{exp}} - \frac{1}{\tau_0}$) com a concentração de Yb^{3+} . A linha sólida em (b) é apenas um guia.64
- Figura 3.4 - (a) Intensidade de luminescência normalizada dos vidros oxifluoreto dopados com Yb^{3+} para várias concentrações de Yb^{3+} . (b) Intensidade de luminescência normalizada versus a posição da excitação na amostra dopada com 1,0 mol%.....67
- Figura 3.5 - Razão da área integrada dos picos centrados em 1007 nm (A1) e 975 nm (A2) obtidos por deconvolução Gaussiana do espectro de emissão para varias concentrações de Yb^{3+} . O *inset* mostra um espectro de emissão com as duas bandas deconvoluídas.68
- Figura 3.6 - (a) Emissão azul por luminescência cooperativa do Yb^{3+} e convolução da emissão infravermelha para amostra dopada com 20 mol% de Yb^{3+} . *Inset*: intensidade de emissão integrada, em escala logarítmica, em função da potência de bombeio. (b) Decaimentos da luminescência do sinal azul e infravermelho para a amostra dopada com 10 mol% de Yb^{3+} . *Inset*: Espectro de emissão das regiões visível e infravermelho da amostra com 10 mol%.70
- Figura 3.7 - Tempo de vida do nível $^2F_{5/2}$ do Yb^{3+} em função do parâmetro de saturação ($S = I/I_S$) para a amostra dopada com de 20 mol% de Yb^{3+}74
- Figura 4.1 - Setup experimental utilizado nas medidas de fluorescência.81
- Figura 4.2 - Diagrama de níveis de energia simplificado do Nd^{3+} 82
- Figura 4.3: Espectro de emissão do vidro Q98 dopado com 9 peso% de Nd^{3+} obtido a temperatura ambiente com $\lambda_{ex} = 801,6$ nm e $P_{ex} = 340$ mW.83

Figura 4.4 - Coeficiente de atenuação da luz em tecido biológico.	84
Figura 4.5 - $\ln(R=I_{750\text{nm}}/I_{900\text{nm}})$ da RIF das bandas centradas em 750 e 900 nm em função do inverso de T.	85
Figura 4.6 - (a) RIF das bandas centradas em 750 e 900 nm, $R=I_{750\text{nm}}/I_{900\text{nm}}$, em função da potência de bombeio. (b) temperatura local induzida pela absorção laser, em função da potência de bombeio.	86
Figura 4.7 - $\ln(R=I_{830\text{nm}}/I_{900\text{nm}})$ em função do inverso da temperatura.	87
Figura 4.8 - (a) RIF das bandas centradas em 830 e 900 nm ($R=I_{830\text{nm}}/I_{900\text{nm}}$) em função da potência de bombeio. (b) temperatura induzida pela absorção laser em função da potencia de bombeio.	88
Figura 4.9 - $\ln(R=I_{750\text{nm}}/I_{830\text{nm}})$ em função do inverso da temperatura. A linha sólida é um ajuste linear.	89
Figura 4.10 - (a) RIF das bandas centradas em 750 e 830 nm, $R=I_{750\text{nm}}/I_{830\text{nm}}$, em função da P_{exc} . (b) temperatura induzida pela absorção laser em função da potencia de bombeio.	90
Figura 4.11 - Sensibilidade térmica em função da temperatura para as RIF $R=I_{750\text{nm}}/I_{900\text{nm}}$, $R=I_{750\text{nm}}/I_{830\text{nm}}$ e $R=I_{830\text{nm}}/I_{900\text{nm}}$. No <i>inset</i> , temos a região de máximo da sensibilidade, $S(I_{750\text{nm}}/I_{900\text{nm}})$, da razão $R=I_{750\text{nm}}/I_{900\text{nm}}$	91
Figura 5.1 - Estrutura <i>Core@Shell</i> das amostras estudadas.	97
Figura 5.2 - Setup experimental utilizado nas medidas de fluorescência.	98
Figura 5.3 - (a) Espectros de emissão dos nanocristais de Fluoreto de Lantânio LaF_3 dopados com íons de Nd^{3+} e Yb^{3+} , obtidos em mesmas condições experimentais sob potência de bombeio de 97 mW e comprimento de excitação de 799,3 nm. (b) Intensidade de emissão normalizada em 1064 nm.	99
Figura 5.4 - Tempo de vida de emissão do nível ${}^4F_{3/2}$ do Nd^{3+}	101

Figura 5.5 - (a) Intensidade de luminescência da amostra $\text{LaF}_3:10\text{Nd-xYb}$ para várias concentrações de Yb^{3+} ($x = 5, 10, 20$ e 30 % mol). (b) Intensidade de emissão da amostra $\text{LaF}_3:10\text{Nd-xYb}$ normalizada pela intensidade de emissão em 1064 nm.	102
Figura 5.6 - Intensidade de luminescência da amostra $\text{LaF}_3:10\text{Nd}$ para várias temperaturas.	104
Figura 5.7 - Intensidade de luminescência da amostra $\text{LaF}_3:10\text{Nd}@ \text{LaF}_3:10\text{Yb}$, para varias temperaturas.	105
Figura 5.8 - RIF entre as bandas centradas em 990 nm e 1064 nm em função da temperatura, onde a linha sólida é um ajuste linear.	106
Figura 5.9 - Intensidade de luminescência da amostra $\text{LaF}_3:10\text{Yb}@ \text{LaF}_3:10\text{Nd}$, para varias temperaturas.	107
Figura 5.10 - RIF entre as bandas centradas em 990 nm e 1064 nm em função da temperatura, onde a linha sólida é um ajuste linear.	108
Figura 5.11 - Intensidade de luminescência da amostra $\text{LaF}_3:10\text{Nd-10Yb}$, para varias temperaturas.	110
Figura 5.12 - RIF entre as bandas centradas em 990 nm e 1064 nm em função da temperatura, onde a linha sólida é um ajuste linear.	111
Figura 5.13 - Intensidade de luminescência da amostra $\text{LaF}_3:10\text{Yb}@ \text{LaF}_3:10\text{Nd}$, para varias temperaturas.	112
Figura 5.14 - RIF entre as bandas centradas em 990 nm e 1350 nm em função da temperatura, onde a linha sólida é um ajuste linear.	113

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Número atômico, estrutura eletrônica, raio iônico e as configurações trivalentes dos elementos TR ([Xe] representa a configuração do Xenônio que é: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6$).	21
Tabela 3.1 - Descrição das quantidades de Yb em mol% utilizado nas amostras de oxifluoreto.	61
Tabela 5.1 - Descrição de amostras de LaF_3 co-dopadas com Nd^{3+} e Yb^{3+} em estrutura <i>Core@Shell</i>	97
Tabela 5.2 - Sensibilidades térmicas das amostras estudadas.	114
Tabela 5.3 - Sensibilidade térmica de alguns nanotermômetros dopados com íons terras-raras.	114

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO GERAL	15
2	CONSIDERAÇÕES TEÓRICAS	19
2.1	Características dos Íons Terras Raras	19
2.1.1	História dos Íons Terras Raras	19
2.1.2	Estrutura de Níveis dos Íons Terras Raras	20
2.1.3	Sistemas Dopados com Nd^{3+}	26
2.1.4	Sistemas Dopados com Yb^{3+}	26
2.2	Mecanismos de Perdas no Nível Emissor	28
2.2.1	Transições Radiativas	28
2.2.2	Relaxação por Multifônons	29
2.2.3	Migração de Energia e Relaxação Cruzada	31
2.3	Transferência de Energia Entre íons TR	34
2.3.1	TE não Radiativa Ressonante	34
2.4	Conversão Ascendente de Energia em Íons TR	41
2.4.1	CAE por absorção sequencial de fótons	42
2.4.2	CAE por absorção simultânea de dois fótons	43
2.4.3	CAE por transferência de energia	44
2.4.4	CAE por luminescência cooperativa	46
2.4.5	CAE por sensibilização cooperativa	47

2.5	Sensor óptico de Temperatura	48
2.5.1	Razão de Intensidades de Fluorescência	49
3.	LUMINESCÊNCIA COOPERATIVA, RADIATION TRAPPING E SELF-QUENCHING EM VIDROS OXIFLUORETOS ALTAMENTE DOPADOS COM YB³⁺	57
3.1	Introdução	57
3.2	Amostras estudadas e Técnicas experimentais de caracterização óptica	60
3.2.1	Amostra Oxifluoreto.....	60
3.2.2	Aparatos e medidas experimentais	61
3.3	Resultados e discussões	62
3.4	Conclusões do capítulo	75
4.	MATERIAIS DOPADOS COM Nd³⁺ PARA TERMOMETRIA ÓPTICA COM EXCITAÇÃO E EMISSÃO DENTRO DA PRIMEIRA JANELA BIOLÓGICA	79
4.1	Introdução	79
4.2	Amostra Estudada e Técnica experimental	80
4.2.1	Amostra Q-98:Nd	80
4.2.2	Aparatos e medidas experimentais	80
4.3	Resultados e Discursões	81
4.4	Conclusões do Capítulo	92
5.	NANOTERMOMETRIA ÓPTICA POR TRASNFERÊNCIA DE ENERGIA ENTRE Nd³⁺ E Yb³⁺ EM ESTRUTURAS CORE E CORE-SHELL DE NANOCRISTAIS DE LaF₃	95

5.1	Introdução	95
5.2	Amostra e aparato experimental	96
5.2.1	Amostra de LaF ₃ co-dopadas com Nd ³⁺ e Yb ³⁺ em estrutura <i>Core@Shell</i>	96
5.2.2	Aparatos e medidas experimentais	98
5.3	Resultados e discussões	98
5.3.1	Intensidade de emissão comparativas dos nanocristais de Fluoreto de Lantânio LaF ₃ :Nd ³⁺ /Yb ³⁺	98
5.3.2	RIF das bandas centradas em 990 e 1064 nm da amostra LaF ₃ :10Nd@ LaF ₃ :10Yb.	105
5.3.3	RIF das bandas centradas em 990 e 1064 nm da amostra LaF ₃ :10Yb@LaF ₃ :10Nd	107
5.3.4	RIF das bandas centradas em 990 e 1064 nm da amostra LaF ₃ :10Nd-10Yb	109
5.3.5	RIF das bandas centradas em 990 e 1350 nm da amostra LaF ₃ :10Yb@LaF ₃ :10Nd	112
5.4	Conclusão do capítulo	115
6	CONCLUSÕES FINAIS E PERSPECTIVAS	118

1. INTRODUÇÃO GERAL

A compreensão e manipulação da Luz sempre fascinou o ser humano desde os primórdios de sua existência. Por anos e anos a necessidade em compreender sua natureza motivou vários pesquisadores a dedicar-se a difícil tarefa de compreender a natureza da Luz, o que resultou em grandes avanços científicos e tecnológicos, dos quais se destaca, sem sombra de dúvidas, a criação do LASER (*Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation*).

A criação do primeiro laser de estado sólido na década de 60 se deu pela contribuição de vários estudos sobre a interação da luz com a matéria, de modo que o surgimento da mecânica quântica, e do conceito dos quanta de luz desenvolvidos por Planck e Albert Einstein [1], foram decisivos para sua criação. Albert Einstein, em 1916, deduziu que os mesmos poderiam também ser estimulados a emitir em um único comprimento de onda, sendo sua emissão e absorção igualmente prováveis [2, 3]. Outra contribuição importante veio em 1952 por Nikolai G. Basov e Alexandre M. Prokhorov ao descrever o princípio do MASER (*Microwave Amplification by Stimulated Emission of Radiation*), e em 1953 por Charles Townes, J. P. Gordon e H. J. Zeiger ao construir o primeiro maser de amônia na Universidade de Colúmbia [3]. A relevância de seus trabalhos levou Charles H. Townes, Nikolai G. Basov e Alexandre M. Prokhorov a dividirem o prêmio Nobel de Física de 1964. Finalmente, em 1960, Theodore H. Maiman construiu o primeiro maser óptico, ou seja, o primeiro laser [4]. O surgimento do primeiro laser em 1960 por Theodore H. Maiman motivou várias pesquisas em materiais e sistemas lasers, o que culminou em uma rápida evolução dos lasers. Em 1961, Ali Javan desenvolveu um laser contínuo de He-Ne. Em seguida, em 1962 Robert Hall desenvolveu o primeiro laser de semicondutor, em 1964 Kumar Patel desenvolveu o poderoso laser de CO₂. Dois anos depois, em 1966, com os trabalhos de Sorokin, Lankard, Schäfer *et al.* surgem os primeiros lasers sintonizáveis a base de corantes. A importância dos estudos em sistemas laser pode ser constatada no número de prêmios Nobel em Física devido às contribuições e desenvolvimentos nesta área da ciência, os quais se destacam, além do prêmio Nobel de Física de 1964: O prêmio Nobel de Física de 1981 dividido entre Nicolaas Bloembergen e Arthur Leonard Schawlow, pela contribuição no desenvolvimento da espectroscopia laser, e Kai M. Siegbahn, pela contribuição no desenvolvimento da espectroscopia eletrônica de alta resolução; O de

2005, em que Roy J. Glauber, John L. Hall e Theodor W. Hänsch dividiram o prêmio Nobel de Física pela contribuição na teoria quântica da luz coerente e no desenvolvimento do espectroscópio de precisão à laser.

Toda a gama de conhecimentos oriundos das pesquisas em sistemas lasers tem hoje uma grande quantidade de aplicações que vão desde o desenvolvimento de componentes fotônicos à medicina cirúrgica [5-10]. Materiais fotônicos têm sido amplamente aplicados em imagens médicas para diagnósticos e tratamento de doenças, por exemplo [10-13]. Além de tais aplicações, estudos em sistemas lasers têm contribuído para o desenvolvimento de diversos tipos de sensores baseados em grandezas ópticas, como na termometria óptica, por exemplo. Sensoriamento óptico de temperatura apresenta grandes vantagens, quando comparado aos termômetros convencionais, por proporcionar medidas de sistemas muito pequenos, de forma remota, com tempo de resposta muito curto e ampla faixa de trabalho, o que têm proporcionado grandes aplicações deste tipo de sensor, sobretudo em sistemas muito pequenos que requerem alta resolução e alta sensibilidade térmica [14-22]. Este tipo de sensor vem sendo amplamente aplicado como inovação em biomedicina, principalmente para monitorar a temperatura local de sistemas biológicos (tais como células vivas), de modo que, nos últimos anos, muita atenção tem sido dada aos materiais dopados com Terras-Raras (TRs) para tais aplicações [12, 23-27]. Atualmente, tem crescido a busca por novos materiais fotônicos e biocompatíveis, com aplicações em sistemas biológicos, sobretudo em bioimagens e bio-sensores ópticos de temperatura. Este grande interesse por materiais fotônicos biocompatíveis nos motivou a estudar as características espectroscópicas de novos materiais dopados com íons Terra-Raras, com o objetivo de aplicá-los em sistemas biológicos, principalmente em bio-sensores e bioimagens.

A presente tese é dedicada a investigar as características espectroscópicas de materiais dopados com íons TRs Nd^{3+} e Yb^{3+} , com o objetivo de avaliar suas propriedades espectroscópicas para possíveis aplicações em dispositivos fotônicos. No Capítulo 3, apresentamos uma investigação detalhada dos efeitos de *self-quenching* (SQ) e *radiation trapping* (RT), e sua influência na eficiência de geração de luz azul por luminescência cooperativa (LC) em vidros óxido-fluoretos altamente dopados com Yb^{3+} . No Capítulo 4, apresentamos um estudo sobre a possível aplicação de materiais dopados com Nd^{3+} para sensores ópticos de temperatura, que operem com os

comprimentos de onda de excitação e emissão na primeira janela biológica. Já no Capítulo 5 investigamos o efeito da estrutura *core-shell* de nanopartículas de fluoreto de lantânio dopadas com Nd^{3+} e Yb^{3+} nos processos de transferências de energias e suas dependências com a temperatura para sensores térmicos operando na primeira e segunda janelas biológicas.

REFERÊNCIAS

- [1] Einstein, A., *On a Heuristic Viewpoint Concerning the Production and Transformation of Light*. . Annalen der Physik, 1905. **17**: p. 132–148.
- [2] J. Hecth, D.T., *LASER Supertoll of the 1980s*, Ticknor & Fields, Nrw York, 1982.
- [3] K. Iga, *Fundamentals of Laser Optics*, Plenum Press, New York, 1994.
- [4] Maiman, T.H., *Stimulated Optical Radiation in Ruby*. Nature, 1960. **187**(4736): p. 493-494.
- [5] Shen, Y.H., et al., *Growth characteristics and potential applications in optical sensors of composite Cr^{4+} : yttrium-aluminum-garnet (YAG)- Nd^{3+} : YAG crystal*. Review of Scientific Instruments, 2003. **74**(3): p. 1187-1191.
- [6] Lupei, V., et al., *Efficient sensitization of Yb^{3+} emission by Nd^{3+} in Y_2O_3 transparent ceramics and the prospect for high-energy Yb lasers*. Optics Letters, 2009. **34**(14): p. 2141-2143.
- [7] Okada, H., et al., *Laser ceramic materials for subpicosecond solid-state lasers using Nd^{3+} -doped mixed scandium garnets*. Optics Letters, 2010. **35**(18): p. 3048-3050.
- [8] Achim, A., et al., *CO - doping effects on SrWO_4 : Nd^{3+} crystals for Raman lasers*. Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, 2008. **10**(6): p. 1353-1356.
- [9] Rocha, N.A., et al., *Comparative Analysis of Pediatric and Adult Visceral Leishmaniasis in Brazil*. Pediatric Infectious Disease Journal, 2013. **32**(5): p. E182-E185.
- [10] Rocha, U., et al., *Neodymium-Doped LaF (3) Nanoparticles for Fluorescence Bioimaging in the Second Biological Window*. Small, 2014. **10**(6): p. 1141-1154.
- [11] Bol'shchikov, F.A., et al., *Tunable quasi-cw two-micron lasing in diode-pumped crystals of mixed Tm^{3+} -doped sodium - lanthanum - gadolinium molybdates and tungstates*. Quantum Electronics, 2010. **40**(10): p. 847-850.
- [12] Maestro, L.M., et al., *CdSe Quantum Dots for Two-Photon Fluorescence Thermal Imaging*. Nano Letters, 2010. **10**(12): p. 5109-5115.
- [13] Jaque, D., et al., *Fluorescent nanothermometers for intracellular thermal sensing*. Nanomedicine, 2014. **9**(7): p. 1047-1062.
- [14] dos Santos, P.V., et al., *Optical thermometry through infrared excited upconversion fluorescence emission in Er^{3+} - and Er^{3+} - Yb^{3+} -doped chalcogenide glasses*. Ieee Journal of Quantum Electronics, 1999. **35**(3): p. 395-399.
- [15] P. V. dos Santos, M.T.d.A., A. S. Gouveia-Neto, J. A. M. Neto, and A. S. B. Sombra, Appl. Phys. Lett., 1998. **73**: p. 578

- [16] Alencar, M.A.R.C., et al., *Er³⁺-doped BaTiO₃ nanocrystals for thermometry: Influence of nanoenvironment on the sensitivity of a fluorescence based temperature sensor*. Applied Physics Letters, 2004. **84**(23): p. 4753-4755.
- [17] Wang, S.P., S. Westcott, and W. Chen, *Nanoparticle luminescence thermometry*. Journal of Physical Chemistry B, 2002. **106**(43): p. 11203-11209.
- [18] Gota, C., et al., *Hydrophilic Fluorescent Nanogel Thermometer for Intracellular Thermometry*. Journal of the American Chemical Society, 2009. **131**(8): p. 2766.
- [19] Lan, Y.C., et al., *Nanothermometer Using Single Crystal Silver Nanospheres*. Advanced Materials, 2009. **21**(47): p. 4839.
- [20] Lee, J. and N.A. Kotov, *Thermometer design at the nanoscale*. Nano Today, 2007. **2**(1): p. 48-51.
- [21] Han, B., et al., *Development of Quantum Dot-Mediated Fluorescence Thermometry for Thermal Therapies*. Annals of Biomedical Engineering, 2009. **37**(6): p. 1230-1239.
- [22] Singh, S.K., K. Kumar, and S.B. Rai, *Er³⁺/Yb³⁺ codoped Gd₂O₃ nanophosphor for optical thermometry*. Sensors and Actuators a-Physical, 2009. **149**(1): p. 16-20.
- [23] Vetrone, F., et al., *Temperature Sensing Using Fluorescent Nanothermometers*. Acs Nano, 2010. **4**(6): p. 3254-3258.
- [24] Maestro, L.M., et al., *CdTe Quantum Dots as Nanothermometers: Towards Highly Sensitive Thermal Imaging*. Small, 2011. **7**(13): p. 1774-1778.
- [25] Jaque, D. and F. Vetrone, *Luminescence nanothermometry*. Nanoscale, 2012. **4**(15): p. 4301-4326.
- [26] Brites, C.D.S., et al., *Thermometry at the nanoscale*. Nanoscale, 2012. **4**(16): p. 4799-4829.
- [27] Rocha, U., et al., *Subtissue Thermal Sensing Based on Neodymium-Doped LaF₃ Nanoparticles*. Acs Nano, 2013. **7**(2): p. 1188-1199.

2. CONSIDERAÇÕES TEÓRICAS

Neste capítulo serão apresentados os requisitos teóricos necessários para o desenvolvimento desta tese. Em termos gerais, inicialmente será apresentada de forma resumida a história dos íons terras-raras, sua configuração eletrônica e suas características espectroscópicas. Posteriormente, será feita uma abordagem dos processos de transferência de energia entre íons dopantes, além dos mecanismos de perdas no nível emissor, bem como suas influências sobre as propriedades ópticas da matriz hospedeira. Por fim, serão apresentadas as principais características em relação às aplicações em sensores de temperatura, dando ênfase em sua importância científica e tecnológica.

2.1. Características dos Íons Terras-Raras

2.1.1. História dos Íons Terras-Raras

A descoberta dos elementos Terras-Raras (TRs) teve início no final do século XVIII quando um mineral incomum foi descoberto e então se iniciou a difícil tarefa para época de isolar dele óxidos de metais, os quais eram denominados pelos cientistas da época como “terra”, por acreditarem que estes eram elementos simples [1]. Ao longo de vários anos, novos minerais foram sendo descobertos e deles extraídos vários novos óxidos de metais. Em 1794, o químico finlandês J. G. Gadolin descobriu, em um mineral extraído da Suécia, um novo óxido o qual chamou de Yterbia em referência a Ytterby, local onde foi extraído o mineral, e posteriormente de Ytria. Em sua homenagem, a partir de 1800 este mineral passou a ser conhecido como Gadolinita. Deste mineral foi descoberto em 1803 o Céria. Posteriormente, C. G. Mosander, químico sueco, descobriu que Ytria e Céria eram na verdade uma mistura de óxidos. O tratamento do Gadolinita conduziu ao isolamento dos elementos Ítrio, Gadolínio, Itérbio, Lutécio, Túlio e Disprósio. Da Céria puderam ser isolado o Cério, Lantânio, Samário, Európio, Praseodímio e Neodímio [2].

Devido à grande dificuldade de extrair os óxidos, ou “terras”, dos minerais em que são encontrados, esses óxidos passaram a ser chamados de “terras raras”. Assim, ao contrário do que é geralmente atribuído a raro, o termo “rara” não está relacionado a escasso, uma vez que esses minerais são encontrados em grandes quantidades e de fácil

acesso em toda a crosta terrestre, e sim as dificuldades em ser isolados com determinada pureza. Dentre os TRs, o elemento encontrado em maior quantidade na crosta terrestre é o Cério (Ce). O Cério é um ótimo exemplo para ilustrar a superabundância dos TRs, sendo tão abundante quanto o Boro, o Cobalto, o Germânio, o Chumbo, o Estanho e o Urânio. Mesmo o TR mais raro (escasso), o Túlio (Tm), é encontrado em maior quantidade do que a Prata. Os TRs podem ser encontrados em mais de 150 diferentes minerais já catalogados. Todavia, poucos são processados industrialmente, dos quais se destacam a xenotima (YPO_4), a monazita ($(\text{TR})\text{PO}_4$) e a bastinazita ($(\text{TR})\text{FCO}_3$) [3], onde TR são os Terras-Raras.

2.1.2. Estrutura de Níveis dos Íons Terras Raras

No ano de 1908, foi observado por J. Becquerel [4] o primeiro espectro de compostos TR, onde se observou larguras de linhas tão estreitas quanto às linhas encontradas no espectro de átomos ou moléculas livres. Desta forma, seus níveis de energia puderam ser descritos com uma boa aproximação por um modelo de único íon, isto devido ao fato dos íons TRs interagirem fracamente com o campo cristalino [4, 5].

Os elementos terras-raras estão, em sua maioria, distribuídos em dois grupos da tabela periódica, os lantanídeos e os actinídeos. Os lantanídeos carregam em suas características o preenchimento progressivo das subcamadas 4f de sua configuração eletrônica, em que estão compreendidos entre o elemento Lantânio (cujo número atômico Z é igual a 57) e o Lutécio (Lu) (Z=71). Já os actinídeos, preenchendo a subcamada 5f, se iniciam com o Tório (Th), com Z=90, e finalizam com o Laurêncio (Lr) com Z=103.

Em sua totalidade, os TRs podem formar cátion trivalente, com configuração eletrônica $4f^{n-1} 5s^2 5p^6$, sendo que alguns podem formar cátion bivalente, $4f^n 5s^2 5p^6$, e tetravalente. Uma característica dos íons TRs, é que os lantanídeos, com exceção do Escândio ($[\text{Ar}] 3d^1 4s^2$) e o Ítrio ($[\text{Kr}] 4d^1 5s^2$), em sua forma trivalente, possuem uma estrutura eletrônica característica do gás nobre Xenônio ($[\text{Xe}] = 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6$) [5], dada por $[\text{Xe}] 4f^n$, onde n varia de 0 a 14. Todos os TR possuem a mesma estrutura eletrônica nas camadas $5s^2 5p^6 6s^2$, que são camadas preenchidas, e o número de elétrons da camada 4f, os quais não são os elétrons mais externos, governam as características ópticas dos íons TRs.

Outra característica dos lantanídeos com a subcamada 4f semi-preenchida, é a diminuição do seu raio iônico com o aumento do número atômico [6]. Este comportamento é atribuído ao fato de que, com o aumento da carga nuclear efetiva, promovida pelo aumento do número de prótons, ocorre uma maior atração dos elétrons pelo núcleo, resultando assim em uma redução no volume da configuração 4fⁿ, e conseqüentemente, do raio iônico. Esta redução é conhecida como contração lantanídea, sendo considerada, entre as propriedades ópticas e eletrônicas, uma das características mais importante dos íons TR [7]. Na Tabela 2.1 é apresentada a estrutura eletrônica dos íons TRs.

Com a contração lantanídea, os elétrons da subcamada 4f são eletrostaticamente blindados pelas camadas 5s² 6p⁶ que possuem funções de onda com maior extensão radial que os orbitais 4f. Desta forma, os elétrons do nível 4f, protegidos por essa blindagem, sofrem menos interações com o campo cristalino e suas variações, de forma que os níveis de energia dos íons TR sofrem uma perturbação muito pequena do meio externo. Deste modo, uma boa aproximação de ordem zero para suas funções de onda, são as funções de onda dos íons livres.

Tabela 2.1 - Número atômico, estrutura eletrônica, raio iônico e as configurações trivalentes dos elementos TR ([Xe] representa a configuração do Xenônio que é: 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶ 4s² 3d¹⁰ 4p⁶ 5s² 4d¹⁰ 5p⁶).

Nº Atômico Z	Elemento	Configuração Eletrônica Neutra	Raio Iônico TR ³⁺ (Å) [4]	Raio Iônico TR ³⁺ (Å) [8]	TR ³⁺
57	La – Lantânio	[Xe] 6s ² 4f ⁰ 5d	1,15	1,060	f ⁰
58	Ce – Cério	[Xe] 6s ² 4f 5d	1,02	1,034	f ¹
59	Pr – Praseodímio	[Xe] 6s ² 4f ³	1,00	1,013	f ²
60	Nd – Neodímio	[Xe] 6s ² 4f ⁴	0,99	0,995	f ³
61	Pm – Promécio	[Xe] 6s ² 4f ⁵	0,98	-	f ⁴
62	Sm – Samário	[Xe] 6s ² 4f ⁶	0,97	0,964	f ⁵
63	Eu – Európio	[Xe] 6s ² 4f ⁷	0,97	0,950	f ⁶
64	Gd – Gadolínio	[Xe] 6s ² 4f ⁷ 5d	0,97	0,938	f ⁷
65	Tb – Térbio	[Xe] 6s ² 4f ⁹	1,00	0,923	f ⁸
66	Dy – Disprósio	[Xe] 6s ² 4f ¹⁰	0,99	0,908	f ⁹
67	Ho – Hólmio	[Xe] 6s ² 4f ¹¹	0,97	0,894	f ¹⁰
68	Er – Érbio	[Xe] 6s ² 4f ¹²	0,96	0,881	f ¹¹

69	Tm – Túlio	[Xe] 6s ² 4f ¹³	0,95	0,870	f ¹²
70	Yb – Itérbio	[Xe] 6s ² 4f ¹⁴	0,94	0,930	f ¹³
71	Lu – Lutécio	[Xe] 6s ² 4f ¹⁴ 5d	0,93	0,850	f ¹⁴

Fonte: P. Urquhart, 1988 [5].

Esta blindagem tem efeitos diretamente nas linhas de emissão dos íons TRs, uma vez que a mesma impede que os elétrons da subcamada 4f sofram grandes interações com o campo cristalino, diminuindo assim as perturbações dos seus níveis de energia resultando em transições eletrônicas discretas na camada 4f. Com isso, as linhas de emissão dos íons TRs não são significativamente alteradas quando inseridos em redes hospedeiras diferentes. No entanto, quando as formas de linhas são medidas experimentalmente, tem-se um comportamento não só de um, mas de vários átomos interagindo entre si e com sua vizinhança, acarretando em um alargamento das linhas medidas. Este alargamento é tão intenso quanto maior for o número de átomos interagindo e maior for a não uniformidade do campo cristalino na matriz hospedeira. Como exemplo, temos que os íons TR quando inseridos em uma rede hospedeira amorfa apresentam larguras de linhas maiores do que quando inseridos em uma rede cristalina. Basicamente, isto acontece porque na rede amorfa, cada íon sofre uma perturbação produzida pelo campo cristalino da vizinhança diferente um do outro, e essa diferença de perturbação sofrida pela vizinhança praticamente não existe na rede cristalina.

Em 1937, Van Vleck realizou um estudo sobre as linhas de emissão dos íons TR trivalentes [9]. Neste estudo ele as considerou provenientes tanto das transições dentro da configuração 4fⁿ quanto das transições entre esta configuração e a configuração 4fⁿ⁻¹5d. Com base na regra de seleção de paridade da mecânica quântica ($\Delta l=0,\pm 1$), as transições entre a configuração 4fⁿ e a configuração 4fⁿ⁻¹5d eram atribuídas a processos de dipolo elétrico permitidos, enquanto que, as transições dentro da configuração 4fⁿ seriam originadas apenas de mecanismos de dipolo elétrico forçado, dipolo magnético ou quadrupolo elétrico. Com base em cada um desses mecanismos, Van Vleck calculou as intensidades esperadas e concluiu que, já que a intensidade esperada por mecanismo de dipolo elétrico era muito maior do que aquelas observadas experimentalmente (excluindo assim, a possibilidade de transições f-d), qualquer um dos outros mecanismos poderiam ocorrer.

Depois do trabalho de Van Vleck, vários estudos bem sucedidos, que posteriormente culminaram no desenvolvimento da teoria de Judd-Ofelt [10, 11], mostraram que na verdade as transições $4f^n$ dos íons TR trivalentes não seriam puros, mas sim, uma mistura de suas funções de onda com aquelas da configuração $4f^{n-1}5d$, e assim, a paridade dos estados desta mistura deixariam de ser bem definidas, ao contrario das paridades para seus estados puros. Com isso, as transições poderiam ser atribuídas a um mecanismo de dipolo elétrico forçado.

Em 1963, Diexe e Crosswhite [12] considerando as interações entre os momentos angular orbital e de spin de cada elétron, juntamente com a regra de Hund para distribuir os níveis de energia dentro da camada em que estes elétrons estão inseridos, e as influências do campo cristalino, montaram o espectro dos níveis $4f^n$ para os íons TR. Na Figura 2.1 apresentamos o diagrama de níveis de energia dos íons TR em sua forma trivalente encontrado por Diexe e Crosswhite em um cristal de LaCl_3 .

Considerando que todas as camadas eletrônicas acima da configuração $4f^n$ sejam esféricamente simétricas, de modo que seus efeitos sobre as configurações $4f^n$ sejam iguais, podemos escrever o Hamiltoniano que descreve os níveis de energia das configurações eletrônicas $4f^n$, como:

$$H = \overbrace{-\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \frac{Z^* e^2}{r_i}}^{H_{cc}} + \overbrace{\sum_{i < j}^N \frac{e^2}{r_{ij}}}_{H_c} + \overbrace{\sum_{i=1}^N \zeta(r_i) S_i \cdot L_i}_{H_{so}}, \quad (2,1)$$

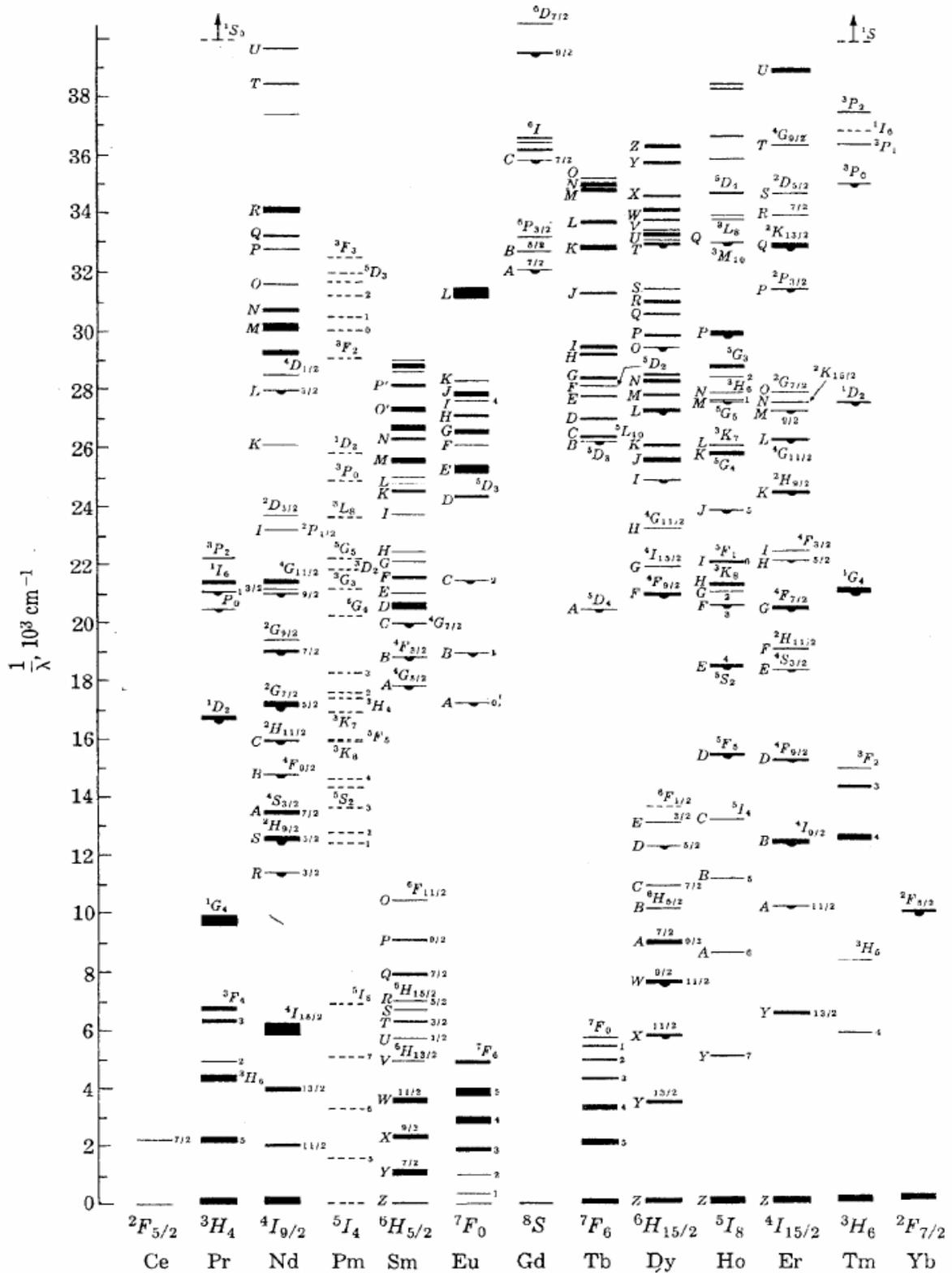
onde N é o número de elétrons na camada $4f$, $Z^* e$ a carga blindada (efetiva) do núcleo, uma vez que desprezamos as camadas eletrônicas fechadas, r_i é a distância entre o núcleo e o elétron i , r_{ij} é a distância entre dois elétrons i e j , L_i e S_i são os momentos angular e spin do elétron i e $\zeta(r_i)$ é a função de acoplamento spin-órbita dada por:

$$\zeta(r_i) = -\frac{\hbar^2}{2m_e c^2 r_i} \frac{dU(r_i)}{dr_i}, \quad (2.2)$$

onde $U(r_i)$ é o potencial em que os elétrons estão submetidos.

Na Eq. (2.1), o primeiro termo representa a energia cinética dos elétrons da camada 4f e o segundo sua interação Coulombiana com o núcleo, e a soma desses dois é denotado por H_{CC} . A estrutura dos níveis de energia das configurações $4f^n$ está diretamente ligada aos dois últimos termos desta equação, os quais representam a repulsão da interação Coulombiana mútua dos elétrons 4f e sua interação spin-órbita, denotados respectivamente por H_C e H_{SO} . Existem dois casos limites que envolvem estas interações [4]: o caso em que $H_C \gg H_{SO}$ é chamado de acoplamento LS, ou acoplamento Russel-Saunders, onde a interação spin-órbita é apenas uma pequena perturbação na estrutura dos níveis de energia; e o caso onde $H_{SO} \gg H_C$, em que a interação dominante é a interação spin-órbita, apresentando maior intensidade que a interação Coulombiana, e é conhecido como acoplamento j-j. A interação dos elétrons da camada 4f com as camadas fechadas não modifica a simetria do segundo termo da Eq. (2.1), apenas sua magnitude. Com isso, a carga real do núcleo pode ser substituída pela carga blindada, ou efetiva Z^*e . Os dois primeiros termos não removem qualquer degenerescência nas configurações $4f^n$, uma vez que os mesmos são esfericamente simétricos.

Figura 2.1 - Diagrama de energia obtido por Dieke e Crosswhite para alguns íons TRs em sua forma trivalente em um cristal de LaCl₃.



Fonte: Dieke; Crosswhite, 1993 [12].

2.1.3. Sistemas Dopados com Nd³⁺

Apenas um ano após a invenção do primeiro laser por Maiman [13], em 1961 L. F. Johnson *et. al.* [14] desenvolveram o primeiro laser de Nd³⁺. Este operava em regime de onda contínua (cw) à temperatura ambiente em uma matriz vítrea de CaWO₄:Nd³⁺. Com seu surgimento, vários estudos em diferentes tipos de amostras hospedeiras dopadas com Nd³⁺ foram desenvolvidos no intuito de observar suas propriedades espectroscópicas, visto que este íon apresentava boas perspectivas de ação laser. Certamente, desde então o Nd³⁺ passou a ser um dos íons TRs mais estudados, estando entre os principais íons ativos para laser de estado sólido e, de fato, é o que mais se observa ação laser em diversos tipos de matrizes hospedeiras [15]. Esta característica é atribuída ao seu sistema de níveis de energia que, quando inseridos em uma matriz vítrea ou cristalina, funciona como um sistema de quatro níveis, o qual tem maior probabilidade de emissão laser quando comparado ao de três níveis, uma vez que sistemas de três níveis apresentam grande reabsorção de fótons emitidos entre o nível metaestável e o nível fundamental. Nos sistemas de quatro níveis a probabilidade de reabsorção é menor devido ao fato do nível laser inferior não ser o fundamental.

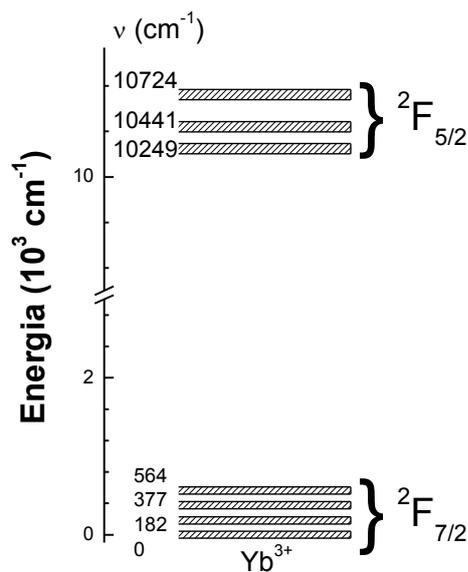
As principais emissões lasers de sistemas dopados com Nd³⁺ são em torno de 900, 1060, 1340 e 1850 nm, provenientes das transições $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$, $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$, $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ e $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, respectivamente, e sua emissão laser principal é em torno de 1060 nm.

2.1.4. Sistemas Dopados com Yb³⁺

O Yb³⁺ apresenta configuração eletrônica relativamente simples, sendo o mais simples de todos os íons TRs. Sua simplicidade está no esquema de níveis de energia da configuração $4f^{13}$ que apresenta dois estados eletrônicos, o fundamental $^2F_{7/2}$ e o excitado $^2F_{5/2}$, juntamente com suas degenerescências, sendo estes dois níveis separados por aproximadamente 10.000 cm^{-1} . Os desdobramentos eletrônicos dos níveis $^2F_{7/2}$ e $^2F_{5/2}$ permitem que o Yb³⁺ opere como um sistema laser de quase três níveis. Em 1965, cinco anos após a invenção do primeiro laser, E. Snitzer [16], obteve emissão laser em uma matriz vítrea dopada com Yb³⁺.

A simplicidade da estrutura de níveis eletrônico do Yb^{3+} minimiza problemas muito presentes e frequentes em íons TRs com níveis de energia mais complexos, como decaimento multifonônico e relaxação cruzada, por exemplo. Outra característica importante é o tempo de vida do estado excitado $^2\text{F}_{5/2}$, que pode ser na ordem de ms, o que permite um eficiente armazenamento de energia [17]. Na Figura 2.2 apresentamos o diagrama dos níveis de energia do Yb^{3+} em uma matriz vítrea.

Figura 2.2: Diagrama dos níveis de energia do Yb^{3+} em vidro fosfato QX:Yb³⁺.



Fonte: Autor, 2015.

As características da estrutura eletrônica do Yb^{3+} , citadas acima, conferem a este íon grandes vantagens em aplicações no desenvolvimento de sistemas que precisam de sensibilizadores (doador de energia para outros íons TRs). De fato, o Yb^{3+} é o íon TR mais estudado como doador. Entretanto, a alta eficiência de transferência de energia apresentada pelo Yb^{3+} , que é uma de suas características mais exploradas, é reduzida quando há impurezas na matriz hospedeira [7, 18, 19].

2.2. Mecanismos de Perdas do Nível Emissor

2.2.1. Transições Radiativas

Albert Einstein, estudando o processo de transição radiativa para interação do tipo dipolo elétrico, descreveu a probabilidade de emissão espontânea, ou taxa de emissão espontânea, para uma transição radiativa entre o estado inicial a e final b , equacionando-a da seguinte forma [7]:

$$W_r(\nu) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{8\pi^2\nu^2 e^2}{mc^3} \left[\left(\frac{n^2 + 2}{3} \right)^2 n \right] f(ab). \quad (2.3)$$

Na Eq. (2.3) ν é a frequência da transição entre os estado a e b , que pode ser obtida por $\frac{E_a - E_b}{h}$, ϵ_0 é a permissividade elétrica no vácuo, m e e são respectivamente a massa e a carga do elétron, n é o índice de refração, c é a velocidade da luz no vácuo e $f(ab)$ é a força de oscilador, a qual é dada por:

$$f(ab) = \frac{1}{g_a} \sum_{a,b} \frac{8\pi^2 m \nu}{3he^2} |\langle b|D|a \rangle|^2, \quad (2.4)$$

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

A taxa de emissão espontânea pode ser escrita em termo do tempo de vida radiativo do estado metaestável (τ_r),

$$W_r = \frac{1}{\tau_r} = \sum_{ij} A_{ij}, \quad (2.5)$$

em que,

$$A_{ij} = \frac{8\pi c n^2}{\lambda_{ij}^4 \rho} \frac{g_j}{g_i} \int \alpha(\lambda) d\lambda = \frac{8\pi c n^2 \sigma_{em}(\lambda)}{\lambda_{ij}^4 P(\lambda)}, \quad (2.6)$$

onde $\alpha(\lambda)$ é o coeficiente de absorção, λ_{ij} é o comprimento de onda correspondente ao máximo da absorção de uma dada transição i e j , ρ (íons/cm³) é a densidade de íons dopantes, g_i e g_j são respectivamente as degenerescências dos níveis inferior e superior, $P(\lambda)$ é a função do perfil de linha normalizada da fluorescência e $\sigma_{em}(\lambda)$ é a seção de choque de emissão no máximo da banda.

O tempo de vida radiativo do estado excitado, para uma transição do tipo dipolo elétrico permitida, pode variar para os íons TRs de microssegundos até milissegundos. Esta variação é devido ao fato de que nem todas as transições entre o estado metaestável e o estado inferior, ou fundamental, ocorrem com emissão de fótons, podendo ocorrer de forma não radiativa e na presença dos processos de transferência de energia. Os principais mecanismos que contribuem para esta variação são: relaxação por multifônons, transferência de energia por relaxação cruzada ou migração de energia e conversão ascendente de energia.

2.2.2. Relaxação por Multifônons

O processo não radiativo por multifônons é um mecanismo de perda resultante da interação dos íons com os fônons da rede que consiste em transições eletrônicas que envolvem assistência de fônons. Em uma transição eletrônica assistida por fônons, o sistema pode criar fônons quando existir a necessidade de dissipar uma determinada quantidade de energia que estiver em excesso, ou absorver fônons da rede para suprir a falta de energia suficiente para que a transição ocorra [20-23]. Este processo independe da concentração de íons e de impurezas presente na matriz [24]. Uma consequência direta de sua existência é a redução dos tempos de vida dos níveis emissores. A probabilidade de transição não radiativa por multifônons (W_{mf}) tem sido foco de vários estudos que mostraram uma dependência exponencial de W_{mf} com a diferença de energia entre os níveis de energia envolvidos na transição, denominada de lei do *gap*, onde W_{mf} pode ser obtida de forma empírica através da seguinte equação [25-28]:

$$W_{mf} = W_0(\bar{n}(T) + 1)^g e^{-\alpha_{ef}\Delta E} \quad (2.7)$$

onde W_0 e α_{ef} são parâmetros que dependem apenas da natureza da matriz, ΔE é a diferença de energia entre os níveis de energia envolvidos na transição e deve ser maior que a energia de um único fônon, g é o número de fônons exigidos no *gap* de energia da transição sendo dado por $g = \frac{\Delta E}{h\nu_f}$, e $\bar{n}(T)$ é o número de ocupação de Bose-Einstein para o modo de fônon efetivo, que carrega uma dependência com a temperatura, e que é dada por,

$$\bar{n} = \frac{1}{e^{(h\nu_f/kT)} - 1}, \quad (2.8)$$

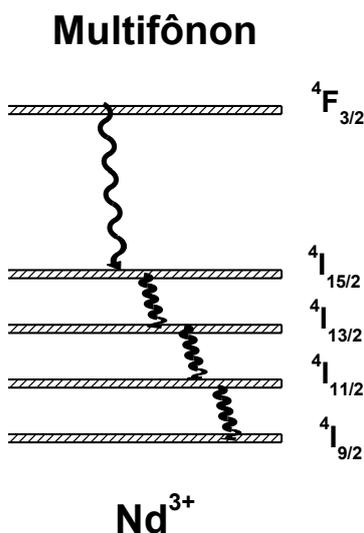
em que k é a constante de Boltzmann. Na Eq. (2.7) os parâmetros W_0 , α_{ef} e g podem ser obtidos experimentalmente.

Outra forma de se obter a taxa de relaxação por multifônons é através do tempo de vida total do nível metaestável usando a seguinte relação:

$$W_{mf} = \frac{1}{\tau} - W_r, \quad (2.9)$$

onde $W_r = \frac{1}{\tau_r}$, em que τ_r e τ são os tempos de vida radiativo e total do nível metaestável na ausência de transferência de energia, respectivamente. Na Figura 2.3, ilustramos o processo de relaxação assistido por fônons em um íon de Nd^{3+} .

Figura 2.3 - Diagrama de níveis de energia do íon de Nd^{3+} onde é apresentado o processo de perda de energia não radiativa assistida por fônons.



Fonte: C. Jacinto, 2006 [7].

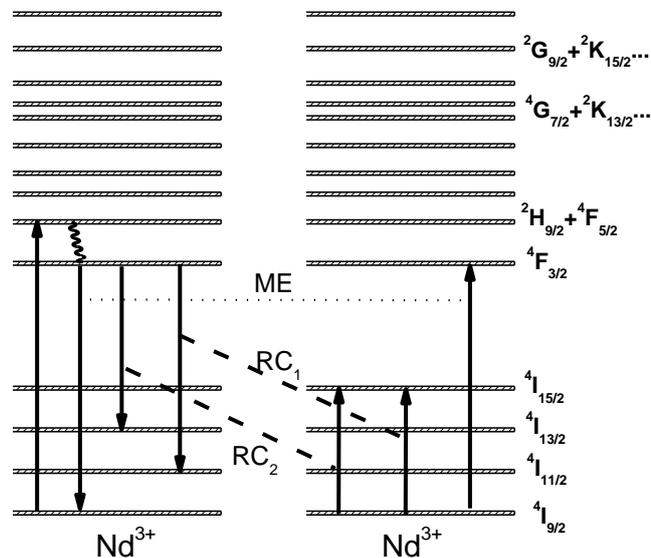
2.2.3. Migração de Energia e Relaxação Cruzada

Quando a concentração de íons dopantes na matriz aumenta, geralmente é observada uma redução do tempo de vida do nível laser emissor. Esta diminuição é atribuída aos processos de transferência de energia não radiativos que provocam supressão (*quenching*) da luminescência, comportamento este denominado de *quenching devido á concentração* (ou simplesmente, *quenching de concentração*), pois estes processos são dependentes da concentração de íons. Portanto, *quenching* de concentração é caracterizado pela diminuição do tempo de vida do nível emissor, e conseqüentemente da eficiência quântica de fluorescência (η), com o aumento da concentração de íons dopantes de mesma natureza presentes na matriz.

Os principais processos de TE que ocasionam uma redução da eficiência quântica de fluorescência são os mecanismos de Relaxação Cruzada (RC) e Migração de Energia (ME), os quais dependem da distância entre os íons e, conseqüentemente, de sua concentração. Estes processos são ilustrados na Figura 2.4 onde são apresentadas suas ocorrências em um íon de Nd^{3+} . Na RC, a energia de excitação, originada do sistema de bombeio e inicialmente localizada em um íon, é parcialmente transferida

para um íon vizinho deixando ambos em estados de menores energias de onde decaem rapidamente para seus respectivos estados fundamentais. Ou seja, um íon no estado ${}^4F_{3/2}$, decai não radiativamente para o estado inferior (${}^4I_{13/2}$ ou/e ${}^4I_{11/2}$), transferindo estas energias para outro íon de sua vizinhança e promovendo-o para os níveis de energia ${}^4I_{13/2}$ e/ou ${}^4I_{15/2}$. Desses estados, ambos os íons decaem não radiativamente para seus estados fundamentais [28]. Já na migração de energia, a energia de excitação inicialmente localizada em um íon é totalmente transferida para o íon vizinho, de modo que, ao final do processo há apenas uma transladação da energia de um íon para o outro. Desta forma, o processo de ME por si só não provoca perdas de energias no nível laser emissor. No entanto, sua ocorrência contribui para o processo de RC, uma vez que permite a circulação de excitações para sítios com maior probabilidade dela ocorrer.

Figura 2.4 - Diagrama simplificado de níveis de energia do íon Nd^{3+} , apresentando os processos de transferência de energia pelos mecanismos de RC e ME.



Fonte: C. Jacinto, 2006 [7].

Os efeitos dos processos não radiativos sobre o tempo de vida de um determinado nível foram amplamente estudados, resultando em uma relação empírica que o relaciona com a concentração de íons. Stokowski *et. al.* [29] estudaram os processos de transferência de energia entre íons de Nd^{3+} e apresentaram uma equação que relaciona o tempo de vida do nível de interesse com a concentração de íons. Outro modelo equivalente foi também encontrado por Miniscalco [30] utilizando medidas de

tempo de vida em função da concentração de íons TRs. Esta relação empírica, comumente usada para descrever o comportamento do tempo de vida em função da concentração em amostras vítreas e cristalinas, em que considera como principal mecanismo de TE a relaxação cruzada, é dada por [29, 31, 32]:

$$\tau_{exp} = \frac{\tau_0}{1 + \left(\frac{N_t}{Q}\right)^p}, \quad (2.10)$$

onde τ_{exp} é o tempo de vida experimental, τ_0 é o tempo de vida no limite de concentração zero, ou seja, é o tempo de vida na ausência de TE, Q é a concentração de *quenching* que é definida como a concentração de íons na qual o tempo de vida experimental se iguala a metade de τ_0 , $\tau(Q) = \frac{\tau_0}{2}$, e p é um parâmetro ajustável que, em princípio, está relacionado com a quantidade de íons interagindo, por exemplo, $p = 2$ é geralmente obtido em interação dipolo-dipolo.

Outra forma de analisar o *quenching* de concentração é através da eficiência quântica de fluorescência do nível em questão, uma vez que ela pode ser escrita como a razão entre os tempos de vida experimental e radiativo,

$$\eta = \frac{\tau_{exp}}{\tau_{rad}}. \quad (2.11)$$

Assim, podemos obter uma relação da eficiência quântica de fluorescência, η , de um determinado nível com a concentração de íons de Nd^{3+} , pela seguinte equação:

$$\eta = \frac{\eta_0}{1 + \left(\frac{N_t}{Q}\right)^p}, \quad (2.12)$$

onde η_0 é a eficiência quântica de fluorescência na ausência dos processos de TE. Desta forma, é possível obter a concentração de *quenching*, juntamente com os demais

parâmetros encontrados na Eq. (2.12), analisando η em função da concentração de íons de Nd^{3+} .

2.3. Transferência de Energia Entre Íons TRs

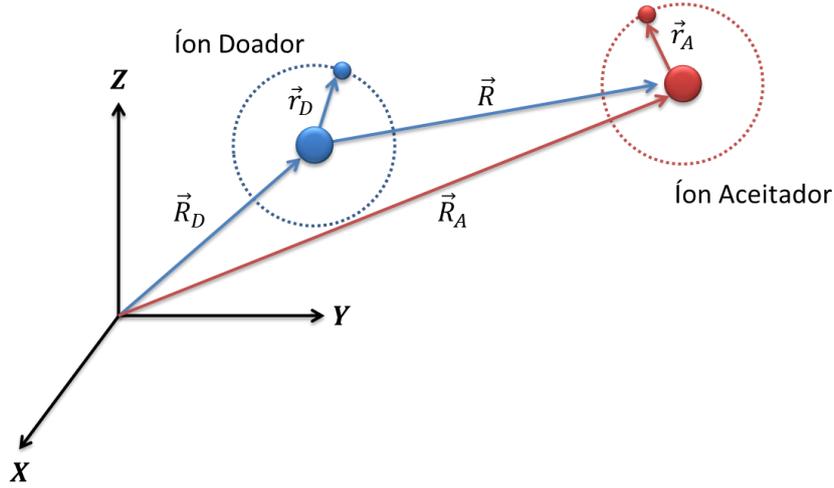
Estudos sobre os processos de TE entre íons TRs têm mostrado grande relevância destes mecanismos na caracterização de materiais, sendo de fundamental importância tanto para pesquisa básica quanto para pesquisa aplicada. Ao se almejar uma maior eficiência de ação laser de um material laser emissor, os mecanismos de TE devem ser levados em consideração, uma vez que, dependendo do material, sua ocorrência pode acarretar em uma diminuição da população do nível laser emissor ou do nível laser inferior. Desta forma, como a emissão laser é essencialmente influenciada pela existência de uma inversão de população entre os níveis laser emissor e inferior do sistema, os mecanismos de TE podem favorecer a ação laser quando despopula o nível laser inferior, ou provocar perdas em sua eficiência quando diminui a população do nível laser emissor [33].

2.3.1. TE não Radiativa Ressonante

Em 1948 Förster [34] propôs um modelo para descrever a TE não radiativa ressonante entre íons para interação dipolo-dipolo elétrico por um único passo, também conhecido como TE *estática*. Posteriormente, em 1952 Dexter [35] estendeu a teoria de Förster para interações multipolares de mais altas ordens. Após isso, a TE não radiativa estática passou a ser normalmente referida como um processo de Förster-Dexter (F-D).

Neste modelo a sensibilização de um íon dopante denominado doador (D), seguida da transferência de energia para um íon dopante chamado aceitador (A) em uma matriz hospedeira isolada, onde os íons D e A possam ser da mesma espécie ou não, é descrita assumindo que as concentrações de íons D e A são baixas o suficiente para que não haja formação de agregados ou pares de íons na matriz hospedeira. Um modelo simplificado é apresentado na Figura 2.5 onde são considerados apenas os íons D e A. No entanto, é importante salientar que para o cálculo da probabilidade de transferência de energia será feito uma média sobre a concentração total de íons presente no sistema. Consideremos que os íons isolados D e A estejam separados por uma distância R na matriz e cada um possua um elétron, conforme mostrado na Figura 2.5.

Figura 2.5 - Representação de um sistema em que ocorre transferência de energia entre os íons doador (D) e aceitador (A), juntamente com seus respectivos elétrons e coordenadas relativas.



Fonte: Autor, 2015.

Podemos separar as funções de onda dos estados inicial e final do sistema em produtos de funções de onda do doador (D) e do aceitador (A), bem como as coordenadas dos elétrons em coordenadas dos núcleos [7, 32, 36, 37]. Desta forma, temos,

$$\begin{aligned}\psi_i(r_D, r_A; R_D, R_A) &= \psi_D^*(r_D; R_D)\psi_A(r_A; R_A), \\ \psi_f(r_D, r_A; R_D, R_A) &= \psi_D(r_D; R_D)\psi_A^*(r_A; R_A),\end{aligned}\tag{2.13}$$

onde $\psi_{D,A}$ e $\psi_{D,A}^*$ são as funções de onda do D e A nos estados fundamental e excitado, respectivamente. Com base na regra de ouro de Fermi, a taxa de TE é dada por [32, 38, 39]:

$$W_{DA}^{dd} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \psi_f | H_{DA} | \psi_i \rangle|^2 \rho(E_f) \delta(E_f - E_i).\tag{2.14}$$

Em que ψ_f e ψ_i são respectivamente as funções de onda dos estados final e inicial do sistema, as quais possuem energias E_f e E_i e a Delta de Dirac $\delta(E_f - E_i)$ garante a conservação da energia. O estado inicial corresponde à configuração na qual o íon doador encontra-se em seu estado excitado e o íon aceitador em seu estado fundamental. Já o estado final, é aquele em que temos, após a transferência de energia, D em seu estado fundamental e A promovido para o estado excitado. $\rho(E_f)$ é a densidade de estados finais, H_{DA} é o Hamiltoniano correspondente às interações Coulombianas entre as distribuições de cargas dos íons, dado por [32, 39],

$$H_{DA} = \frac{e^2}{\varepsilon} \left(\frac{1}{|\vec{R} + \vec{r}_A - \vec{r}_D|} - \frac{1}{|\vec{R} + \vec{r}_A|} - \frac{1}{|\vec{R} - \vec{r}_D|} + \frac{1}{|\vec{R}|} \right). \quad (2.15)$$

Sendo \vec{r}_A e \vec{r}_D as coordenadas dos elétrons de A e de D, respectivamente, e ε a constante dielétrica do meio. Os últimos termos da Eq. (2.15) não contribuem para a taxa de TE, uma vez que a interação Coulombiana entre os dois núcleos e entre os núcleos com os elétrons resulta em elementos de matrizes nulos devido à ortogonalidade das funções de onda. Desta forma, expandindo o primeiro termo da Eq. (2.15) em séries de potências de R , obtemos para segunda ordem o termo correspondente à interação dipolo-dipolo dado por:

$$H_{DA} = \frac{e^2}{\varepsilon R^3} [\vec{r}_D \cdot \vec{r}_A - 3(\hat{r}_D \cdot \hat{R})(\hat{r}_A \cdot \hat{R})]. \quad (2.16)$$

Fazendo a média sobre todos os estados iniciais e orientações de R na Eq. (2.14), obtém-se a probabilidade de transição,

$$W_{DA}^{dd} = \frac{2\pi e^4}{3\hbar \varepsilon^2 R^6} \int dE [|\langle E_A + \Delta E | r_A | E_A \rangle|^2 \rho(E_A + \Delta E) \cdot W_A(E_A)] \\ \cdot \int dE_D^* [|\langle E_D + \Delta E | r_D | E_D^* \rangle|^2 \rho(E_D^* + \Delta E) \cdot W_D(E_D^*)], \quad (2.17)$$

na qual o primeiro termo entre colchetes corresponde à absorção de um fóton com energia ΔE pelo aceitador (transferência não radiativa), e o segundo termo à emissão de um fóton com energia ΔE pelo doador. Na Eq. (2.17), $W_A(E_A)$ e $W_D(E_D^*)$ são as funções de normalização que levam em conta a não homogeneidade do meio, o qual é responsável pelo alargamento das bandas de absorção e emissão, e $\rho(E_D^* - \Delta E)\rho(E_A^* - \Delta E) = \rho(E_f)$. Definindo as funções de linha de emissão e absorção normalizadas [$f(E)$], temos:

$$f_D(\Delta E) = \tau_D \int dE_D W_D(E_D) P_D(\Delta E), \quad (2.18)$$

$$f_A(\Delta E) = \frac{1}{Q_A} \int dE_A W_A(E_A) P_A(\Delta E), \quad (2.19)$$

onde P_A e P_D são respectivamente as probabilidades de emissão e absorção de um fóton de energia ΔE pelo doador e pelo aceitador, τ_D é o tempo de vida de D na ausência de A, Q_A é a seção de choque eficaz de absorção de A [40]. Substituindo as Eqs. (2.18) e (2.19) em (2.17) obtém-se a probabilidade de transição em termos das funções de linhas de emissão e absorção,

$$W_{DA}^{dd} = \frac{3\hbar^4 c^4 Q_A}{4\pi n^4 R^6 \tau_D} \int \frac{f_D(\Delta E) f_A(\Delta E)}{E^4} dE. \quad (2.20)$$

Outra forma de escrever a probabilidade de transição é reescrever a Eq. (2.20) em termos da seção de choque de emissão do doador da seguinte forma,

$$W_{DA}^{dd} = \frac{3\hbar c^2 Q_A Q_D}{4\pi^3 n^2 R^6} \int \frac{f_D(\Delta E) f_A(\Delta E)}{E^2} dE, \quad (2.21)$$

onde n é o índice de refração da matriz, R a distância entre o íon doador e aceitador, Q_A e Q_D são as seções eficazes de emissão e absorção definidas respectivamente como as

áreas sobre as curvas de seção de choque de emissão de D e de absorção de A, e o sobrescrito *d-d* indica interação dipolo-dipolo.

A seção de choque de absorção correspondente a uma dada transição pode ser facilmente obtida com base na Lei de Beer-Lambert, onde o decréscimo da intensidade dos fótons, I , ao atravessar um meio de espessura L é descrito por $\frac{dI}{dL} = -\alpha_{abs}I$, cuja solução para uma frequência específica é dada por $I(L) = I(0)e^{(-\alpha_{abs}L)}$, onde α_{abs} (cm^{-1}) é o coeficiente de absorção.

Com a absorbância A , definida como $A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right)$, a qual pode ser relacionada com o coeficiente de absorção por $\alpha_{abs}(\lambda) = \frac{2,303}{L}A(\lambda)$, podemos obter a seção de choque para uma dada transição relacionando-a com o espectro de absorção através da relação,

$$\sigma_{abs}(\lambda) = \frac{\alpha_{abs}(\lambda)}{N_t}, \quad (2.22)$$

onde N_t é a concentração total de íons.

Uma maneira de se obter a seção de choque de emissão para uma determinada transição eletrônica $i-j$ é através da expressão de Fouchtbauer-Lundenburg [41] que relaciona o tempo de vida do nível laser emissor em questão, e a razão de ramificação para a transição eletrônica $j-i$, com a seção de choque de emissão que se deseja obter, através da seguinte equação,

$$\beta_{j-i} \frac{1}{\tau} = \frac{8\pi n^2}{c^2} \int \nu^2 \sigma_{em}^{j-i}(\nu) d\nu, \quad (2.23)$$

onde τ é o tempo de vida experimental do nível emissor, n é o índice de refração da amostra, c a velocidade da luz, ν a frequência do fóton em s^{-1} e $\sigma_{em}^{j-i}(\nu)$ a seção de choque de emissão em cm^2 . Com a finalidade de calibração do aparato experimental utilizado na medida de fotoluminescência, multiplicamos o numerador e o denominador

da Eq. (2.23) por γ de modo que o espectro de emissão obtido pelo aparato experimental seja dado por $I_{em}^{j-i}(\nu) = \gamma \sigma_E^{j-i}(\nu)$, onde $I_{em}^{j-i}(\nu)$ é sua intensidade para uma determinada frequência. Dessa forma temos:

$$\beta_{j-i} \frac{1}{\tau} = \frac{8\pi n^2}{c^2} \frac{1}{\gamma} \int \nu^2 \gamma \sigma_E^{j-i}(\nu) d\nu. \quad (2.24)$$

e, portanto, γ pode ser encontrado pela seguinte expressão:

$$\gamma = \frac{8\pi n^2}{c^2 \beta_{j-i}} \int \nu^2 I_{em}^{j-i}(\nu) d\nu. \quad (2.25)$$

Por fim, uma vez conhecendo o parâmetro γ que proporciona a calibração do espectro de luminescência, podemos obter a seção de choque de emissão para uma dada transição i - j através da seguinte equação:

$$\sigma_{em}^{j-i}(\nu) = \frac{I_{em}^{j-i}(\nu)}{\gamma}. \quad (2.26)$$

Existem vários métodos propostos na literatura para se obter a seção de choque de emissão. Um deles é o bastante conhecido método de McCumber [42] que, conforme mostrado por Miniscalco e Quimby [41], é equivalente ao método de Fouchtbauer-Lundenburg. Outro método também baseado na equação de Fouchtbauer-Lundenburg para se obter a seção de choque de emissão é dado pela expressão:

$$\sigma_{em}^{j-i}(\lambda) = \frac{\beta_{j-i} \lambda^5}{8\pi n^2 c \tau_r} \frac{I_{em}^{j-i}(\lambda)}{\int \lambda I_{em}^{j-i}(\lambda) d\lambda}. \quad (2.27)$$

Para caracterizar as interações doador-doador e doador-aceitador, são definidos dois parâmetros microscópicos: o micro-parâmetro de transferência de energia entre íons doadores e entre íons doador-aceitador, C_{DD} e C_{DA} ; e o raio crítico de interação R_c que é a distância na qual a probabilidade de transferência de energia é igual à probabilidade de decaimento radiativo do doador. Estes parâmetros são dados por:

$$C_{DD} = W_{DD}^{dd} R^6, C_{DA} = W_{DA}^{dd} R^6 \quad (2.28)$$

e

$$R_c = (C_{DA} \tau_r^D)^{\frac{1}{6}}, \quad (2.29)$$

onde a distância média R entre os íons pode ser relacionado com a concentração N de íons, considerando o volume médio ocupado por um íon na matriz como aquele de uma esfera cujo raio é igual a distancia média até o íon mais próximo, sendo estimada aproximadamente por $R = \left(\frac{3}{4\pi N}\right)^{\frac{1}{3}}$ [43].

Uma forma bastante usada na literatura para se obter os micro-parâmetros de TE entre íons doador-doador, C_{DD} , e doador-aceitador, C_{DA} , é através da seguinte equação,

$$C_{DX} = \frac{R_{DX}^6}{\tau_r^D} = \frac{3c}{8\pi^4 n^2} \int \sigma_D^{em}(\lambda) \sigma_X^{abs}(\lambda) d\lambda, \quad (2.30)$$

em que são obtidos calculando-se a área sob a sobreposição espectral da seção de choque de emissão do doador σ_D^{em} e seção de choque de absorção do aceitador σ_A^{abs} . Uma observação importante é que as Eqs. (2.28) e (2.30) são válidas apenas para

interações do tipo dipolo-dipolo elétrico, uma vez que as mesmas foram obtidas utilizando apenas o primeiro termo da Eq. (2.15).

2.4. Conversão Ascendente de Energia em Íons TRs

A Conversão Ascendente de Energia (CAE) é um “processo” em que íons excitados por fótons de baixa energia emitem fótons de maiores energias. Este processo não viola o princípio de conservação de energia, uma vez que dois ou mais fótons de menor energia são necessários para gerar um fóton com energia maior e, além disso, em alguns casos existe excitação assistida por fônons envolvida no processo, ou seja, participação de fônons da rede cristalina do material hospedeiro.

A CAE resulta da interação multipolar do campo eletromagnético da luz laser com os íons TRs presentes na matriz hospedeira, de forma que, podendo envolver a participação de fônons ou não, os íons TRs são levados para estados de maior energia, e ao decair para estados de menores energias emitem uma quantidade de energia por processos radiativos e/ou não-radiativos. Esta energia emitida pode ser em forma de fótons ou de fônons. Este processo pode ocorrer em um único íon ou com a interação de dois íons ou mais. Quando envolve dois ou mais íons vizinhos, são chamados processos cooperativos [44]. A depender da aplicação desejada, tanto materiais que emitem esta quantidade de energia por processos radiativos, quanto aqueles que emitem por processos não-radiativos, são amplamente aplicáveis e desejados. Por exemplo, ao almejar uma amplificação de frequência podem-se escolher sistemas que têm maior eficiência de CAE emitindo fótons, ou quando se deseja aquecer o material, pode-se aplicar materiais de baixa eficiência de CAE convertendo a energia de bombeio em vibração da rede cristalina ao absorver fônons.

A eficiência do processo de CAE, também chamada de eficiência de conversão (η), é dada pela razão entre a intensidade de luz emitida (I_{CAE}) e a intensidade de luz absorvida (I_{abs}). Matematicamente,

$$\eta_{CAE} = \left(\frac{I_{CAE}}{I_{abs}} \right)^n, \quad (2.31)$$

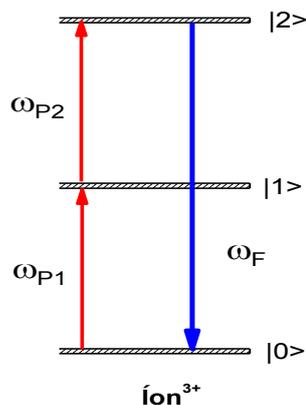
onde n é o número de fótons absorvidos necessários para criar um fóton por processo de CAE.

Os diferentes processos de geração de CAE são estabelecidos pelas formas com que os fótons podem ser absorvidos e os quanta de energia emitidos. As diversas etapas em que os fótons são absorvidos, envolvendo um ou mais íons, tipo de interação e transferência de energia entre eles, bem como a forma em que os quanta de energia são emitidos, fótons ou fônons, estabelecem os diferentes processos de geração de CAE em sólidos dopados com íons TRs. Basicamente, os principais processos de geração de CAE, os quais falaremos brevemente a seguir, são: CAE por absorção sequencial de fótons; CAE por absorção simultânea de dois fótons; CAE por transferência de energia; CAE por luminescência cooperativa; CAE por sensibilização cooperativa.

2.4.1. CAE por absorção sequencial de fótons

No processo de CAE por absorção sequencial de fótons temos apenas um único íon envolvido. Este processo foi primeiro demonstrado por Bloembergen [45] com o intuito de detectar radiação infravermelha em um contador quântico. Na Figura 2.6, é ilustrado o processo de CAE por absorção sequencial de fótons, em que, para simplificar a descrição do processo, apenas três níveis de energia são mostrados considerando apenas absorção ressonante. Apesar de considerarmos apenas absorção ressonante, é importante salientar que o mecanismo mais comum é o caso de excitação Stokes ou anti-Stokes, em que há participação de fônons da rede cristalina [46].

Figura 2.6: Absorção sequencial de dois fótons.



Fonte: Autor, 2015.

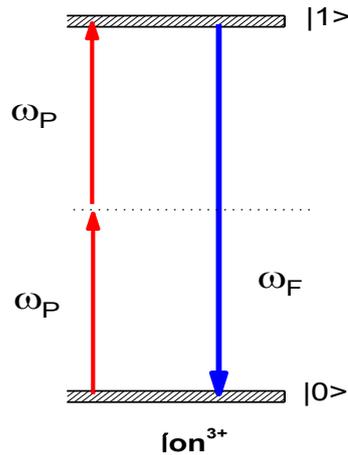
Ao absorver um fóton com frequência ω_1 , o íon que inicialmente encontra-se em seu estado fundamental $|0\rangle$ é promovido para o estado intermediário $|1\rangle$. Posteriormente, através de uma absorção de estado excitado na frequência ω_2 , o íon é promovido para o nível $|2\rangle$ de onde decai para seu estado fundamental, emitindo, assim, um fóton com frequência ω_F . Ao final do processo, da absorção sequencial dos fótons, temos fluorescência por CAE em uma frequência ω_F maior que ω_1 e ω_2 .

Neste processo, existe um nível real intermediário entre o estado fundamental e o nível emissor, o qual na Figura 2.6 corresponde ao nível $|1\rangle$. Como dito anteriormente, o íon é levado inicialmente para este estado intermediário e deste para seu nível emissor. Desta forma, uma das exigências para geração eficiente de CAE por absorção sequencial de fótons, é que o nível intermediário seja metaestável. Em outras palavras, que este nível intermediário possua um tempo de vida relativamente longo, de modo que permita popular eficientemente o nível emissor. Esta exigência é satisfeita pela maioria dos íons TRs trivalentes, os quais possuem tempo de vida na ordem de ms [47]. Este processo apresenta grande eficiência em vários materiais dopados com íons TRs, como SrF₂ dopado com Er³⁺, por exemplo, material em que F. Auzel observou CAE com uma eficiência na ordem de 10⁻⁵cm²/W [48]. Esta eficiência relativamente grande tem conferido muitas aplicações a este processo, indo desde aplicações em laser à mostradores coloridos tridimensionais de estado sólido. Em 1987, A. J. Silversmith *et al.* desenvolveram o primeiro laser baseado neste processo, em um cristal de YAlO₃ dopado com Er³⁺ operando em modo cw em 550 nm a 77 K [49].

2.4.2. CAE por absorção simultânea de dois fótons

No processo de CAE por absorção simultânea de dois fótons também temos apenas um único íon envolvido. A absorção simultânea de dois fótons foi proposta por M. Goppert-Mayer [50] ao calcular a probabilidade de popular o estado excitado de um átomo por absorção de dois fótons de diferentes energias, cuja soma é igual ao *gap* de energia entre o estado inicial e o estado excitado que deseja-se popular. Na Figura 2.7 é ilustrado o processo de CAE por absorção simultânea de dois fótons. Novamente, para simplificar a descrição do processo, apenas três níveis de energia são mostrados e será considerada apenas absorção ressonante.

Figura 2.7: Absorção simultânea de dois fótons.



Fonte: Autor, 2015.

Ao absorver simultaneamente dois fótons com frequência ω_P , o íon que inicialmente encontra-se em seu estado fundamental $|0\rangle$ é promovido para o estado excitado $|1\rangle$, de onde decai para seu estado fundamental, emitindo assim, um único fóton com frequência ω_F . Ao final do processo temos fluorescência por CAE em uma frequência ω_F duas vezes maior ω_P . Este processo tem como característica fundamental o fato de que cada fóton de bombeio não tem energia suficiente para completar a transição, de modo que a ligação entre o estado fundamental e o estado excitado é realizada por uma série de transições envolvendo estados virtuais intermediários.

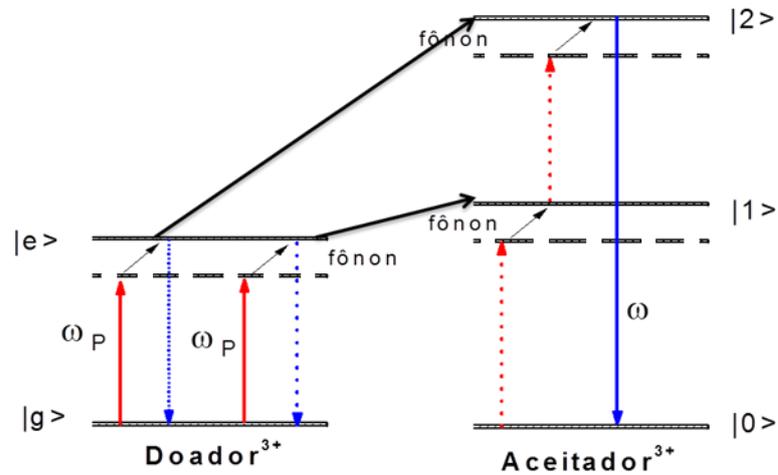
A CAE por absorção simultânea de dois fótons é um processo não linear de terceira ordem descrito por uma susceptibilidade de terceira ordem [51]. Essa característica dificulta a observação experimental deste processo, visto que requer campos ópticos de altas intensidades. Com o surgimento do laser, este processo pode ser demonstrado em laboratório 30 anos após sua previsão, em 1961, por Garret e Kaiser [52].

2.4.3. CAE por transferência de energia

Ao contrário dos processos de CAE por absorção sequencial de fótons e por absorção simultânea de dois fótons, no processo de CAE por transferência de energia

temos a participação de dois ou mais íons. Na Figura 2.8 é ilustrado o processo de CAE por transferência de energia com a participação de fônons.

Figura 2.8: CAE através de excitação e transferência de energia assistidas por fônons.



Fonte: Autor, 2015.

Um íon denominado doador, ou sensibilizador, inicialmente no estado $|g\rangle$, é promovido para seu estado excitado $|e\rangle$ ao absorver fótons do bombeio. A energia de excitação do íon sensibilizador é transferida para outro íon vizinho denominado de aceitador. Este, por sua vez, pode ser promovido para o estado excitado $|1\rangle$, caso esteja no estado fundamental $|0\rangle$, ou para outro estado de maior energia $|2\rangle$, caso já esteja no estado excitado. Ao final do processo, ao decair radiativamente do nível $|1\rangle$ ou $|2\rangle$, temos fluorescência por CAE em uma frequência ω_F . As transferências de energia podem ocorrer entre íons da mesma espécie ou entre íons de espécies diferentes, podendo haver também migrações de energia para outros íons vizinhos. Evidentemente, como este processo resulta da interação de dois ou mais íons, ele depende fortemente das distâncias entre os íons, ou seja, de suas concentrações. Na Figura 2.8, tanto a excitação quanto as transferências de energias são tratados por processos anti-Stokes assistidos por fônons. No entanto, pode haver CAE de forma análoga por processos Stokes assistidos por fônons.

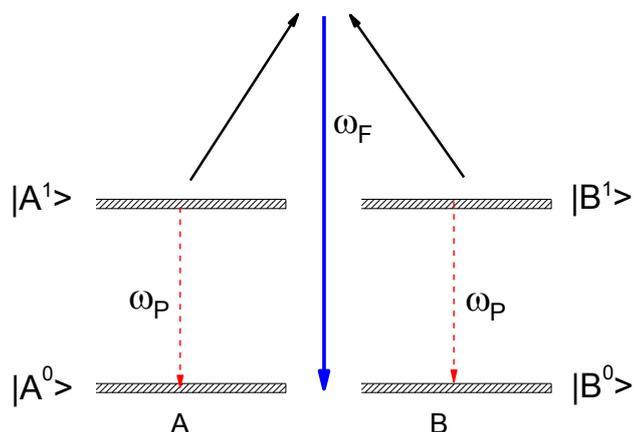
Para que ocorra o processo de transferência de energia de forma eficiente, faz-se necessário que haja um nível metaestável no íon sensibilizador, analogamente ao caso

de CAE por absorção sequencial. Desta forma, muitos íons que apresentam alta eficiência de CAE por absorção sequencial, também apresenta grande eficiência de CAE por transferência de energia. Em 1966, Auzel [53], estudando vidros co-dopados com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$, demonstrou que este processo pode ocorrer entre estados excitados, diminuindo, assim, a população do nível laser emissor. Com o trabalho de Auzel [53], surgiram vários estudos sobre CAE por transferência de energia. Em 1971, Johnson e Guggenheim [54] observaram pela primeira vez emissão estimulada via este processo. As aplicações deste processo vão desde laser operando em vários comprimentos de onda, mostradores coloridos de estado sólido e em sensores de temperatura [18, 55].

2.4.4. CAE por luminescência cooperativa

No processo de CAE por luminescência cooperativa (LC), temos a participação de dois íons interagentes, A e B, inicialmente no estado excitado, no qual decaem simultaneamente para o estado fundamental, emitindo um único fóton com o dobro da energia da transição de um único íon. Este processo foi observado pela primeira vez em 1970 por Nakazawa e Shionoya [56] em cristais de YbPO_4 dopados com íons de Yb^{3+} . Neste trabalho, Nakazawa e Shionoya [56] geraram LC em 497 nm a partir da excitação do Yb^{3+} em 1 μm . O grande *gap* de energia entre os estados fundamental e metaestável do Yb^{3+} reduz os processos de emissão não radiativos, tais como relaxação multifônon e perdas devido a troca com grupos OH^- . Neste âmbito, o íon de Yb^{3+} apresenta uma característica bastante favorável para geração de CAE por LC ao apresentar um único estado excitado em torno de 1 μm na configuração $4f^n$, que é uma separação de energia relativamente alta. Este processo resulta da interação Coulombiana entre os íons. Com isso, sua eficiência tem uma forte dependência com as distâncias interatômicas entre os íons, logo, com suas concentrações.

Figura 2.9: CAE por processos cooperativos (Luminescência cooperativa).



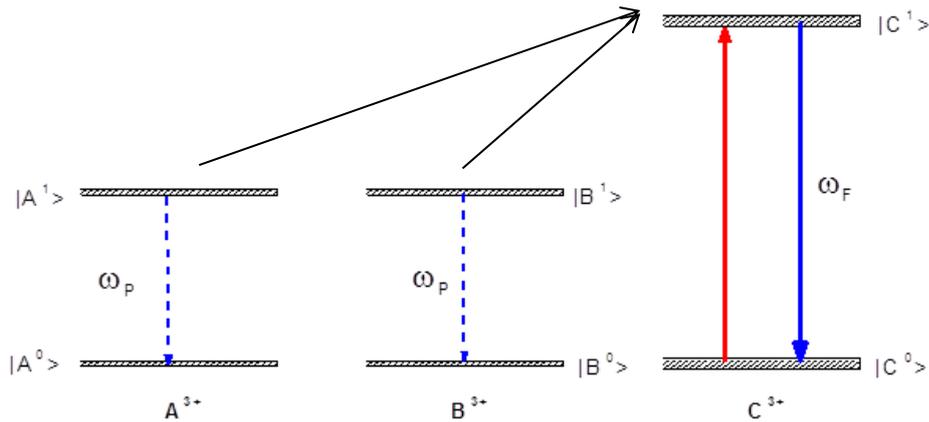
Fonte: Autor, 2015.

Na Figura 2.9, é ilustrado CAE por processo cooperativo, onde, por questão de simplicidade, apenas dois níveis de energia de cada íon são mostrados. É importante salientar que não há nível de energia a partir do qual a LC é gerada. A eficiência de geração de CAE por LC é relativamente baixa quando comparada a processos de CAE envolvendo um nível de energia intermediário, como absorção de estado excitado ou transferência de energia, por exemplo, os quais são aproximadamente duas ordens de grandeza mais eficientes. Nos resultados obtidos por Nakazawa e Shionoya, por exemplo, a eficiência encontrada é em torno de 10^{-6} e 10^{-8} cm^2/W [56]. Entre as possíveis aplicações deste processo, destacam-se displays planos tridimensionais e laser planos para dispositivos em telecomunicação [57, 58].

2.4.5. CAE por sensibilização cooperativa.

No processo de CAE por sensibilização cooperativa, ou CAE por transferência de energia cooperativa, temos a participação de dois íons A e B no estado excitado, em que a energia de excitação armazenada nestes dois íons excitados é transferida para um terceiro íon C, sendo este promovido para um estado excitado mais energético de onde pode decair radiativamente emitindo luminescência por CAE. Existe a possibilidade deste terceiro íons, C, interagir com outro íon vizinho com mesma configuração energética, gerando luminescência cooperativa reemitindo um único fóton. Na Figura 2.10 é ilustrado este processo de forma simplificada.

Figura 2.10: CAE por sensibilização cooperativa.



Fonte: Autor, 2015.

Este processo foi primeiramente observado por Livanova *et.al.* [59], Ostermayer e Van Uitert [60], trabalhando independentemente. Eles observaram CAE por transferência de energia cooperativa em sistemas co-dopados com $\text{Yb}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$, onde dois íons de Yb^{3+} atuavam como sensibilizador e, cooperativamente, transferiam energia para um íon de Tb^{3+} . Apesar de apresentar eficiência relativamente baixa, como exemplo de cristais de YF_3 co-dopados com $\text{Tb}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ em que Auzel obteve CAE por este processo com eficiência de $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{W}$ [48], sensibilização cooperativa apresenta grandes vantagens quando se deseja excitar um íon indiretamente por transferência de energia.

2.5. Sensor óptico de Temperatura

Com o avanço das pesquisas em óptica, sobretudo com a criação do laser, as técnicas e princípios ópticos permitiram a construção de sensores baseados em grandezas ópticas. O sensoriamento remoto baseado em parâmetros ópticos passou a ser aplicado em várias áreas da ciência e tecnologia e, com o surgimento e aperfeiçoamento das fibras ópticas, bem como dos materiais fotônicos, estas aplicações foram se tornando ainda mais sofisticadas.

Basicamente, um sensor óptico é um dispositivo que determina alguma grandeza física (temperatura, pressão, por exemplo) baseado em algum parâmetro óptico (padrão de interferência, intensidade de luminescência, etc). As principais vantagens em

sensoriamento óptico, quando comparado aos sensores elétricos, eletrônico e microeletrônico, por exemplo, são: sensoriamento remoto (maior distância entre o sensor e o objeto), menor tempo de resposta, opera com baixos níveis de ruído, menor influência do ambiente, não apresenta interferência eletromagnética, ampla faixa de trabalho, facilidade de *design* de múltiplos sensores simultâneos sem interferência eletrônica, baixíssimo custo de produção, permite medições em sistemas extremamente pequenos, medidas sob pressão e/ou temperatura extrema, etc. Estas características conferem aos sensores ópticos grandes vantagens sobre os sensores elétricos e microeletrônicos, inclusive sob influência externa de campos elétricos e magnéticos.

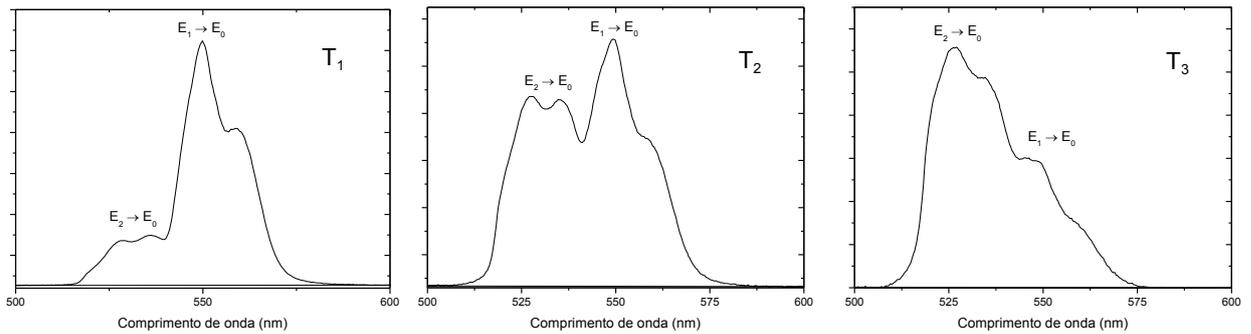
Quando tratamos de sensores ópticos, existe na literatura um grande número de aplicações e diversos tipos de sensores. Aplicados em monitoramento de chuva, pressão, vibrações, deslocamento e temperatura, estes sensores têm grandes aplicações em várias áreas da ciência e tecnologia. Uma das aplicações mais exploradas é na obtenção da temperatura. De forma geral, qualquer parâmetro físico sensível a uma variação de temperatura pode ser usado como um indicador de temperatura. Para o caso do sensor óptico de temperatura, os principais parâmetros ópticos empregados, são: mudança do tempo de vida de luminescência; *Shift* espectral e mudança na intensidade de fluorescência. Nesta seção, será feita uma rápida abordagem sobre sensores ópticos de temperatura baseados na mudança da intensidade de fluorescência com a temperatura, em que a informação da temperatura é obtida a partir da Razão de Intensidades de Fluorescência (RIF) de dois níveis de energia termicamente acoplados de um íon TR.

2.5.1. Razão de Intensidades de Fluorescência

Quando temos níveis de energia suficientemente próximos entre si, de modo que estejam em quase equilíbrio-térmico, ou termicamente acoplados, suas populações podem ser descritas em termos de uma distribuição de população de Boltzmann. Desta forma, a emissão de dois níveis de um íon TR, termicamente acoplados, pode fornecer informação sobre a temperatura na qual o sistema está em equilíbrio térmico. Esta técnica é chamada de Razão de Intensidades de Fluorescência (RIF), onde a informação da temperatura é obtida através da razão das intensidades das emissões dos dois níveis termicamente acoplados, e foi apresentada em 1990 por Berthou e Jorgensen [61] utilizando uma fibra óptica de vidro fluoreto co-dopado com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$.

Com o aumento da temperatura, ocorre uma redistribuição de população dos níveis emissores, gerando assim uma mudança nas intensidades de emissão dos mesmos, como ilustrado na Figura 2.11. Nesta figura, a mudança na intensidade de fluorescência está atribuída à redistribuição da população com o aumento da temperatura ($T_3 > T_2 > T_1$). Por simplicidade, é apresentado apenas dois níveis de energia termicamente acoplados, E_1 e E_2 , onde $E_2 > E_1$.

Figura 2.11: Mudança na intensidade de emissão devido à redistribuição de população com o aumento da temperatura.



Fonte: Autor, 2015.

Para dois níveis de energia suficientemente próximos e, portanto, termicamente acoplados, a população de íons que podem ser promovidos para o nível superior, por meio da energia térmica, pode ser descrita pela Lei de distribuição de população de Boltzmann [18, 62]:

$$N_2 = N_1 e^{\left(\frac{-\Delta E_{21}}{K_B T}\right)} \quad (2.32)$$

onde N_1 e N_2 são as populações de íons nos estados 1 e 2, respectivamente. ΔE_{21} é o *gap* de energia entre os níveis E_1 e E_2 , K_B a constante de Boltzmann e T a temperatura absoluta. Ou ainda, a razão das populações pode ser descrita como,

$$\frac{N_2}{N_1} = e^{\left(\frac{-\Delta E_{21}}{K_B T}\right)}. \quad (2.33)$$

Sabemos que a intensidade de fluorescência (I_i) de um dado estado excitado (i) pode ser descrita em termos do número de íons neste estado (N_i), a energia dos fótons associados a esta transição ($h\nu_{ij}$), a probabilidade de emissão (A_{ij}), a razão de ramificação (β_{ij}) e a degenerescência (g_i) do nível ($2j+1$),

$$I_i = N_i h\nu_{ij} \beta_{ij} A_{ij} g_i \quad (2.34)$$

ou, pela área integrada sob a curva de luminescência deste nível ($A_{E_{ij}}$), uma vez que $I_i \propto A_{E_{ij}}$. Tomando a razão das áreas integradas das duas transições, ou seja, das intensidades de fluorescência dos níveis E_1 e E_2 , temos:

$$RIF = R = \frac{A_{E_{20}}}{A_{E_{10}}} = \frac{N_2 h\nu_{20} \beta_{20} A_{20} g_2}{N_1 h\nu_{10} \beta_{10} A_{10} g_1}. \quad (2.35)$$

Lembrando que $\frac{N_2}{N_1} = e^{\left(\frac{-\Delta E_{21}}{K_B T}\right)}$, logo

$$R = \frac{h\nu_{20} \beta_{20} A_{20} g_2}{h\nu_{10} \beta_{10} A_{10} g_1} e^{\left(\frac{-\Delta E_{21}}{K_B T}\right)}. \quad (2.36)$$

Ou ainda,

$$R = C e^{\left(\frac{-\Delta E_{21}}{K_B T}\right)} \quad (2.37)$$

onde $C = \frac{h\nu_{20}\beta_{20}A_{20}g_2}{h\nu_{10}\beta_{10}A_{10}g_1}$.

Desta forma, tomando a razão das intensidades de fluorescências das duas bandas de emissão E_1 e E_2 , pode-se obter de forma direta a temperatura absoluta na qual o sistema se encontra. Como pode ser facilmente observado, tomando o $\ln(R)$ na Eq.(2.27) temos uma equação linear com o inverso da temperatura. Ou seja, $\ln(R) = a + b \frac{1}{T}$ ($a = \ln(C)$ e $b = \frac{-\Delta E_{21}}{K_B}$) que é de grande interesse em aplicações em sensores de temperatura.

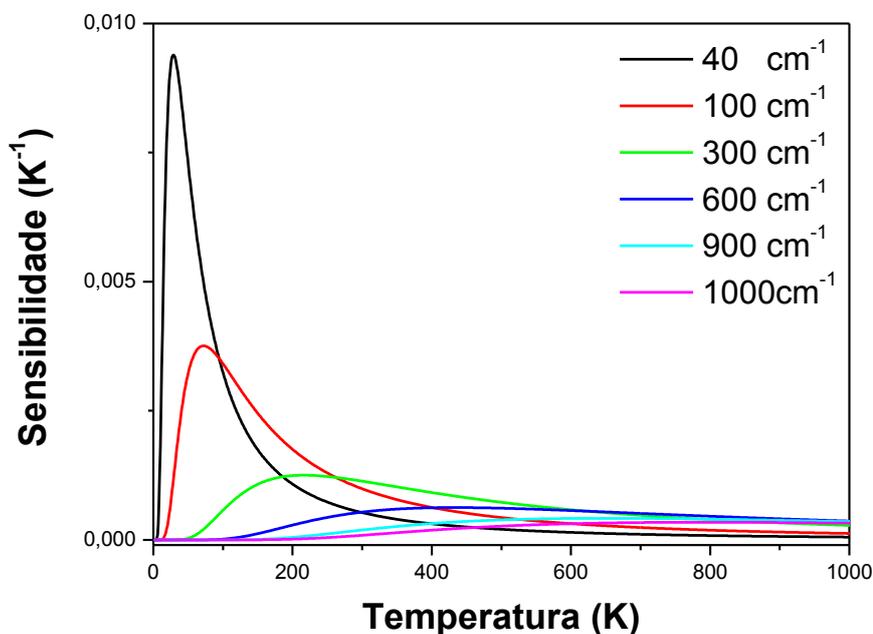
Outro parâmetro importante em sensores de temperatura é o quanto sensível ele é em uma dada variação de temperatura, que é a sensibilidade térmica do sistema. A sensibilidade (S) é um parâmetro que indica a velocidade da resposta de um material para uma mudança de temperatura e é definida como a derivada da razão de emissão FIR com respeito à temperatura ($S = \frac{dR}{dT}$). Logo,

$$S = R \left(\frac{\Delta E_{21}}{K_B T^2} \right).$$

(2.38)

Na Figura 2.12, temos uma simulação da sensibilidade térmica em função da temperatura para vários valores de ΔE_{21} . Como pode ser observado nesta figura, quanto menor for o *gap* de energia entre os níveis empregados, ou quanto menor for a energia de fônons do material utilizado, o pico da sensibilidade se encontra em regiões de menor temperatura. E quanto maior for o *gap* de energia, o pico da sensibilidade encontra-se em região de maior temperatura.

Figura 2.12: Simulação da sensibilidade térmica em função da temperatura para vários valores de ΔE_{21} .



Fonte: Autor, 2015.

Desta forma, a depender da região de temperatura em que se deseja trabalhar pode-se escolher o material com base em sua energia de fônons. Em cristais, por exemplo, o *gap* de energia entre os níveis é da ordem de dezenas de cm^{-1} , sendo excelentes sensores de temperatura para região de baixas temperaturas. Já os vidros, com energia de fônons bem maior, na ordem de centenas de cm^{-1} , são ótimos sensores para região de maiores temperaturas.

REFERÊNCIAS

- [1] Moeler, T., *The Chemistry of the Lanthanides*. Reinhold Publ. Corp., New York, 1963.
- [2] Chen, D., Xia, J., Peng, M., Yang, L., Meng, X., Da, N., Qiu, J., Zhu, C., *Fluorescence properties and laser demonstrations of Nd-doped high silica glasses prepared by sintering nanoporous glass*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2008. **354**: p. 1226-1229.
- [3] Abrão, A., em: *Química e Tecnologia das Terras-Raras*. Série Tecnologia Mineral 66, CETEM/ CNPq, 1994.
- [4] Hüfner, S., *Optical Spectra of Transparent Rare Earth Compounds*. 1978, New York: Academic Press.

- [5] P. Urquhart, IEE Proc. J. Optoelect. 133 (1988) 385.
- [6] B. G. Wybourne, *em: Spectroscopic Properties of Rare Earths. Interscience Publ., New York: Wiley and Sons, Int., 1965.*
- [7] Jacinto, C., *Caracterização termo-óptica de materiais lasers usando a técnica de lente térmica.* 2006, IFSC/USP: São Carlos. p. 2006.
- [8] Vermelho, M.V.D., *Tese de Doutorado: A Study on the Feasibility of a Silicon-Silicon Blue Upconversion Laser Fabricated by Flame Hydrolysis Deposition,* in *Faculty of Engineering.* 1999, University of Glasgow: Glasgow. p. 208.
- [9] Vleck, J.H.V., *The Puzzle of Rare-earth Spectra in Solids.* J. Phys. Chem, 1937. **41** (1).
- [10] Judd, B.R., *Optical Absorption Intensities of Rare-Earth Ions.* Physical Review, 1962. **127**(3): p. 750.
- [11] Ofelt, G.S., *Intensities of Crystal Spectra of Rare-Earth Ions.* Journal of Chemical Physics, 1962. **37**(3): p. 511.
- [12] G. H. Dieke and H. M. Crosswhite, Appl. Opt. 2 (1993) 675.
- [13] Maiman, T.H., *Stimulated Optical Emission in Ruby.* Journal of the Optical Society of America, 1960. **50**(11): p. 1134-1134.
- [14] L. F. Johnson and K. Nassau, *Infrared Fluorescence and Stimulated Emission of Nd³⁺ in CaWO₄,* Proc. I.R.E. 49, 1704 (1961).
- [15] Dignonnet, M.J.F., *Rare Earth Doped Fiber Laser and Amplifiers. 2 ed., New York, Marcel Dekker, (2001).*
- [16] Snitzer, E., *Laser Emission of Yb³⁺ at 1.06μm in Nd- Yb-Doped Glass.* Journal of the Optical Society of America, 1965. **55**(11): p. 1575-&.
- [17] Santos, W.Q., et al., *Cooperative Upconversion, Radiation Trapping, and Self-Quenching Effects in Highly Yb³⁺-Doped Oxyfluoride Glasses.* Science of Advanced Materials, 2013. **5**(12): p. 1948-1953.
- [18] Kumar, K.U., et al., *Two Photon Thermal Sensing in Er³⁺/Yb³⁺ Co-Doped Nanocrystalline NaNbO₃.* Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2013. **13**(10): p. 6841-6845.
- [19] dos Santos, P.V., et al., *IR-visible upconversion and thermal effects in Pr³⁺/Yb³⁺-codoped Ga₂O₃:La₂S₃ chalcogenide glasses.* Journal of Physics-Condensed Matter, 2000. **12**: p. 10003.
- [20] Auzel, F., *in Advances in nonradiative processes in solids.* New York, 1991.
- [21] Auzel, F. and Y.H. Chen, *Multiphonon Side-Band Excitation in Rare-Earth-Doped Fibers and Background Loss Limits.* Journal of Luminescence, 1994. **60-1**: p. 101-103.
- [22] Auzel, F., *Multiphonon absorption and photon avalanche criterion in erbium doped materials.* Acta Physica Polonica A, 1996. **90**(1): p. 7-19.
- [23] Basiev, T.T., et al., *Multiphonon relaxation of the energy of electronic excitation in optical crystals doped with rare-earth ions.* Laser Physics, 1997. **7**(6): p. 1139-1152.
- [24] Caird, J.A., A.J. Ramponi, and P.R. Staver, *Quantum Efficiency and Excited-State Relaxation Dynamics in Neodymium-Doped Phosphate Laser Glasses.* Journal of the Optical Society of America B-Optical Physics, 1991. **8**(7): p. 1391-1403.
- [25] J. H. Campbell and T. I. Suratwala, J. Non-Cryst. Solids 263 (2000) 318.
- [26] Binnemans, K. and C. Gorller-Walrand, *Are the Judd-Ofelt intensity parameters sensitive enough to reflect small compositional changes in lanthanide-doped glasses?* Journal of Physics-Condensed Matter, 1998. **10**(10): p. L167-L170.

- [27] Stokowski, S.E., *Laser glass: an engineered material*. 1987: Lawrence Livermore National Laboratory, Report UCRL-96331, p. 47.
- [28] de Camargo, A.S.S., et al., *Effect of Nd³⁺ concentration quenching in highly doped lead lanthanum zirconate titanate transparent ferroelectric ceramics*. Journal of Applied Physics, 2007. **101**(5).
- [29] Stokowski, S.E., *Glass Lasers*, in *Handbook of Laser Science and Technology*, M.J. Weber, Editor. 1982, CRC: Boca Raton, FL. p. 215.
- [30] Miniscalco, W.J., *Optical and Electronic Properties of Rare Earth Ions in Glasses*, in *Rare Earth Doped Fiber Lasers and Amplifiers*, M.J.F. Digonnet, Editor. 1993, Stanford University Press: Stanford. p. 19-133.
- [31] Miniscalco, W.J., 1993. Stanford University Press, Stanford, in *Rare Earth Doped Fiber Laser and Amplifiers* (M. J. F. Digonnet, ed): p. 19.
- [32] Powell, R.C., *Physics of Solid-State Laser Materials*. 1998, New York: Springer.
- [33] Artemiev, A.I., et al., *Free-electron laser without inversion: Gain optimization and implementation scheme*. Physical Review Letters, 2000. **85**(21): p. 4510-4513.
- [34] Forster, T., *Zwischenmolekularer Energieübergang in Farbstofflösungen*. Angewandte Chemie, 1948. **60**(6): p. 163-164.
- [35] Dexter, D.L., *A Theory of Sensitized Luminescence in Solids*. Journal of Chemical Physics, 1953. **21**(5): p. 836-850.
- [36] de Camargo, A.S.S., *Tese de Doutorado: Caracterização espectroscópica de possíveis meios ativos para lasers de Nd³⁺ e Tm³⁺*, in IFSC. 2003, IFSC/USP: São Carlos-SP.
- [37] de Sousa, D.F., *Tese de Doutorado: Estudo espectroscópico de vidros fluoretos e óxidos dopados com Er³⁺:Yb³⁺ e Tm³⁺:Ho³⁺*, in IFSC. 2000, IFSC/USP: São Carlos-SP.
- [38] Svelto, O., *Principles of Lasers*. fourth ed. 1998, New York: Springer.
- [39] Sakurai, J.J., *Modern Quantum Mechanics*. 1994, New York: Addison-Wesley.
- [40] B. Di Bartolo, *em: Energy Transfer Processes in Condensed Matter, Nat ASI series. Series b, Physics, Vol. 114 Ed Plenum, 1984*.
- [41] Miniscalco, W.J. and R.S. Quimby, *General Procedure for the Analysis of Er³⁺ Cross-Sections*. Optics Letters, 1991. **16**(4): p. 258-260.
- [42] Mccumber, D.E., *Einstein Relations Connecting Broadband Emission + Absorption Spectra*. Physical Review a-General Physics, 1964. **136**(4A): p. A954-&.
- [43] Jorgensen, C.K. and B.R. Judd, *Hypersensitive Pseudoquadrupole Transitions in Lanthanides*. Molecular Physics, 1964. **8**(3): p. 281.
- [44] dos Santos, P.V., *Tese de Doutorado: Efeitos Térmicos Sobre Conversão Ascendente de Energia em Vidros Especiais Dopados com Íons Terras-Raras*, in *Departamento de Física*. 2003, UFAL: Maceió.
- [45] Bloembergen, N., *Solid State Infrared Quantum Counters*. Physical Review Letters, 1959. **2**(3): p. 84-85.
- [46] Auzel, F., *Multiphonon-Assisted Anti-Stokes and Stokes Fluorescence of Triply Ionized Rare-Earth Ions*. Physical Review B, 1976. **13**(7): p. 2809-2817.
- [47] Scheps, R., *Upconversion laser processes*. Progress in Quantum Electronics, 1996. **20**(4): p. 271-358.
- [48] Auzel, F., *Upconversion Processes in Coupled Ion Systems*. Journal of Luminescence, 1990. **45**(1-6): p. 341-345.

- [49] Silversmith, A.J., W. Lenth, and R.M. Macfarlane, *Green Infrared-Pumped Erbium Upconversion Laser*. Applied Physics Letters, 1987. **51**(24): p. 1977-1979.
- [50] Goppert-Mayer, M., Ann. Phys., 1931. **9**(273).
- [51] Bechtel, J.H. and W.L. Smith, *2-Photon Absorption in Semiconductors with Picosecond Laser-Pulses*. Physical Review B, 1976. **13**(8): p. 3515-3522.
- [52] Kaiser, W. and C.G.B. Garrett, *2-Photon Excitation in CaF_2 - Eu^{2+}* . Physical Review Letters, 1961. **7**(6): p. 229.
- [53] Auzel, F.E., *Materials and Devices Using Double-Pumped Phosphors with Energy-Transfer*. Proceedings of the Ieee, 1973. **61**(6): p. 758-786.
- [54] Johnson, L.F. and Guggenhe.Hj, *Infrared-Pumped Visible Laser*. Applied Physics Letters, 1971. **19**(2): p. 44.
- [55] Silva, W.F., et al., *Color tunability with temperature and pump intensity in $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ codoped aluminosilicate glass under anti-Stokes excitation*. Journal of Chemical Physics, 2010. **133**(3).
- [56] Nakazawa, E. and S. Shionoya, *Cooperative Luminescence in YbPO_4* . Physical Review Letters, 1970. **25**(25): p. 1710.
- [57] Rakov, N., et al., *Blue upconversion enhancement by a factor of 200 in Tm^{3+} -doped tellurite glass by codoping with Nd^{3+} ions*. Journal of Applied Physics, 2002. **92**(10): p. 6337-6339.
- [58] Maciel, G.S., et al., *Blue cooperative upconversion in Yb^{3+} -doped multicomponent sol-gel-processed silica glass for three-dimensional display*. Applied Physics Letters, 2000. **76**(15): p. 1978-1980.
- [59] Livanova, L.D., Saitkulo.Ig, and A.L. Stolov, *Summation Processes for Quanta in CaF_2 and SrF_2 Single Crystals Activated with Tb^{3+} and Yb^{3+} Ions*. Soviet Physics Solid State,Ussr, 1969. **11**(4): p. 750.
- [60] Ostermay.Fw and Vanuiter.Lg, *Cooperative Energy Transfer from Yb^{3+} to Tb^{3+} in YF_3* . Physical Review B, 1970. **1**(11): p. 4208.
- [61] Berthou, H. and C.K. Jorgensen, *Optical-Fiber Temperature Sensor Based on Upconversion-Excited Fluorescence*. Optics Letters, 1990. **15**(19): p. 1100-1102.
- [62] Saidi, E., et al., *Scanning thermal imaging by near-field fluorescence spectroscopy*. Nanotechnology, 2009. **20**(11).

3. LUMINESCÊNCIA COOPERATIVA, RADIATION TRAPPING E SELF-QUENCHING EM VIDROS OXIFLUORETOS ALTAMENTE DOPADOS COM Yb^{3+}

Neste capítulo, apresentamos uma investigação detalhada dos efeitos de *self-quenching* (SQ) e *radiation trapping* (RT), e suas influências na eficiência de geração de luz azul por luminescência cooperativa (LC). Para tanto, medidas do tempo de vida e de fluorescência foram obtidas em função da concentração e volume/posição das amostras, bem como da potência de bombeio. A partir dos resultados obtidos, foi observado um efeito muito forte de RT que pode ser favoravelmente usado para gerar emissão azul altamente eficiente via processos cooperativos entre íons de Yb^{3+} .

3.1. Introdução

As características espectroscópicas do íon Yb^{3+} têm atraído bastante atenção de vários pesquisadores se tornando objeto de estudo em vários sistemas lasers. Este fato se dá por suas características espectroscópicas favoráveis, sobretudo em sistemas laser de alta potência, as quais se destacam: simples estrutura eletrônica, que como visto na subseção 2.1.4 exclui absorção de estado excitado (AEE), limitando, assim, processos de perdas de energia para níveis mais energéticos; baixo defeito quântico, que permite boa eficiência quântica em laser de altíssima potência e reduz efeitos térmicos em laser de alta potência; tempo de vida do estado excitado relativamente longo, na ordem de ms; e por fim, mas não menos importante, bandas de emissão (linhas de emissão) com largura suficiente para gerar pulsos lasers ultracurtos [1-3]. Além destas características, o Yb^{3+} apresenta grandes vantagens em sistemas sensibilizadores, sobretudo em sistemas em que se deseja conversão ascendente de energia do infravermelho para o visível.

Ao se tratar de materiais dopados com íons terras-raras (TRs), existem dois efeitos espectroscópicos extremamente relevantes à ação laser, os quais devem ser rigorosamente analisados ao almejar sistemas lasers eficientes. Estes efeitos espectroscópicos ocorrem principalmente no primeiro estado excitado dos íons TR ativos, e são: aprisionamento de radiação (*radiation trapping* - RT) e *quenching* devido à concentração (*concentration quenching*) ou, como também é conhecido, *self-quenching* (SQ). A ocorrência simultânea desses dois processos, em conjunto com a

dificuldade em evitá-los, pode transformar a determinação do tempo de vida do estado excitado, bem como da eficiência quântica de fluorescência, em uma tarefa árdua e bastante desafiadora. Isso porque esses efeitos têm consequências diretas no tempo de vida do nível laser emissor e na eficiência quântica de fluorescência, induzindo, assim, resultados e previsões errôneos dos mesmos. Seção de choque de emissão e sua forma de linha espectral, bem como o tempo de vida, são fatores importantíssimos no *designer* de sistemas laser e na eficiência de ação laser. Isso nos leva a compreender, de forma direta, que efeitos de RT e SQ não podem ser, de forma alguma, negligenciados ao projetar sistemas laser, sobretudo em sistemas laser de alta potência.

Apesar da dificuldade de evitá-los, as origens destes dois processos são muito bem compreendidas na literatura. *Radiation Trapping*, ou aprisionamento de fótons, resultam do fato de que a radiação emitida por um íon TR em seu estado excitado pode ser imediatamente reabsorvida por íons vizinhos no estado fundamental. Em outras palavras, fótons emitidos espontaneamente do nível metaestável são “aprisionados” pela reabsorção dos íons vizinhos no estado fundamental [4-7]. Como consequências diretas do efeito de aprisionamento da radiação, temos: cálculos errôneos da seção de choque de emissão; superestimação dos valores do tempo de vida; deformação da forma de linha do espectro de fluorescência, etc [8-11]. Já o processo de *self-quenching*, ao contrário do processo de aprisionamento de fótons, origina-se de mecanismos não-radiativos, tais como relaxação cruzada e migração de energia entre os íons TRs, seguido por transferência para “armadilhas”, sítios favoráveis à perda de energia [12-14]. Como pode ser observado, tanto RT, quanto SQ, estão diretamente relacionados com reabsorção e transferência de energia, ou seja, com a sobreposição espectral da banda de emissão e absorção.

Em materiais dopados com itérbio trivalentes, a ocorrência de tais processos é altamente provável. Isto porque os íons Yb^{3+} têm um único estado excitado com largo *gap* de energia em torno de 10.200 cm^{-1} . Se, por um lado, esta é uma característica favorável, que implica numa diminuição dos processos multifônicos, e conseqüentemente, em uma maior eficiência quântica de fluorescência, sobretudo na região do infravermelho, por outro lado, existe uma larga e significativa sobreposição dos espectros de absorção e emissão que é o requisito essencial para que os processos acima mencionados ocorram. Desta forma, os efeitos de RT e SQ são extremamente

prováveis em materiais e sistemas lasers dopados com Yb^{3+} e, dada a importância científica e tecnológica do Yb^{3+} , sobretudo na geração de pulso laser ultra-curto e de alta potência, estes efeitos são substancialmente importantes a serem abordados na busca por materiais e sistemas lasers mais eficientes.

Nesse âmbito, tem crescido o interesse por vidros oxifluoreto, que possui estabilidade térmica e mecânica superior aos vidros fosfato usualmente empregados para tais fins [15-18]. Além de combinar os méritos do flúor, como baixa energia de fônons, baixo índice de refração, e larga janela de transparência óptica, e os méritos dos vidros óxido, como maior estabilidade química, maior resistência mecânica e maior solubilidade dos íons TRs, os vidros oxifluoretos apresentam um coeficiente térmico do índice de refração (dn/dT) negativo que compensa parcialmente o efeito de auto-focalização. Tais características, aliadas as propriedades desejáveis dos íons Yb^{3+} , têm apresentado grandes perspectivas deste material, dopado com Yb^{3+} para aplicação como laser de alta potência, tanto na região espectral do infravermelho quanto do visível.

É importante salientar que a primeira observação do efeito de RT foi em um tipo de vidro dopado com Yb^{3+} , que também foi proposto pela primeira vez como um novo material hospedeiro para íons de Er, Yb, e Nd [19, 20]. Além das aplicações na região do infravermelho, materiais dopados com Yb^{3+} podem ser interessantes para a geração de luz azul através de conversão ascendente de energia por luminescência cooperativa, com aplicações em displays planos 3-D e lasers planos para dispositivos ópticos [21-29]. Como discutido no capítulo 2, seção 2.4, os íons Yb^{3+} apresentam grande eficiência de conversão ascendente de energia por processos cooperativos. Vale ressaltar que outros processos que poderiam, em princípio, afetar a eficiência do processo de LC, como decaimento por multifônons e transferência de energia para grupos OH^- , são de menor preocupação neste caso devido ao grande *gap* de energia entre os níveis $^2\text{F}_{5/2}$ e $^2\text{F}_{7/2}$ ($\sim 10.200 \text{ cm}^{-1}$).

A Luminescência Cooperativa é um processo de *upconversion* baseado na interação de dois íons no estado excitado, que decaem simultaneamente para seus respectivos estados fundamentais, estados fundamentais em comum, tendo como resultado a emissão de um único fóton com energia duas vezes maior que as transições individuais de cada íon [19, 20, 29, 30]. Para o caso do Yb^{3+} , o íon mais estudado para este efeito, a de-excitação de dois íons nos estado $^2\text{F}_{5/2}$ resulta na emissão de um fóton

com energia na região de 480-500 nm. Uma vez que a LC depende fortemente da população de íons no estado $^2F_{5/2}$, e que este seja um nível metaestável, a eficiência desse processo está intimamente relacionada com a presença dos processos de RT e SQ, sobretudo no que se refere ao tempo de vida do nível excitado e nas perdas de energia, visto que RT e SQ têm influências diretas no estado excitado $^2F_{5/2}$. Em outras palavras, os efeitos de RT e SQ afetam diretamente a eficiência de geração de luz azul por LC. Como LC, RT e SQ todos possuem uma dependência com a concentração de íons TRs, é intuitivo pensar em uma relação entre a concentração iônica e as perdas intrínsecas ao se almejar um material otimizado. Além disso, como será mostrado neste capítulo, o efeito de RT desloca o espectro de emissão para a região de maiores comprimento de onda, favorecendo assim, emissão na região do infravermelho, o que pode influenciar a LC em sistemas dopados com Yb^{3+} . Desta forma, a investigação de tais processos, avaliando seus efeitos e suas influências na eficiência de geração de luz (neste caso, luz azul por luminescência cooperativa), é de fundamental importância na busca por materiais mais eficientes.

3.2. Amostras estudadas e técnicas experimentais de caracterização óptica

Nesta seção será feita uma breve apresentação da matriz vítrea utilizada como hospedeiro para o íon TR estudado, Yb^{3+} , bem como uma breve apresentação do aparato experimental utilizado em nossas medidas.

3.2.1. Amostra Oxifluoreto

As amostras estudadas foram fornecidas pela Professora Dra. Andrea de Camargo (Laboratório de Espectroscopia de Materiais Funcionais, Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, 13566-590, São Carlos – SP, Brasil) e sintetizadas pelo Dr. D. Wu (Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Science, 201800, Shanghai, China). As amostras vítreas, com composição $20Al(PO_3)_3-10AlF_3-25BaF_2-25SrF_2-(20-x)YbF_3-xYbF_3$ ($x = 0, 0,1, 0,25, 0,5, 2, 5, 10, 15$ e 20 mol%), conforme Tabela 3.2.1, foram preparadas por meio da técnica convencional de fusão, *melt-quenching*. Após pesagem e mistura homogênea em um almofariz, os compostos precursores foram colocados em cadinhos de platina, fundidos em duas etapas, de 1100 para 1300 °C em 10 minutos, e mantido em 1300 °C durante

mais 10 minutos. Desta forma, a perda de flúor por estes vidros pode ser controlada e, de fato, foram desprezíveis.

Tabela 3.1: Descrição das quantidades de Yb³⁺ em mol% utilizados nas amostras de oxifluoreto.

Amostra	x (mol% de Yb ³⁺)
1	0,0
2	0,1
3	0,25
4	0,5
5	2
6	5
7	10
8	15
9	20

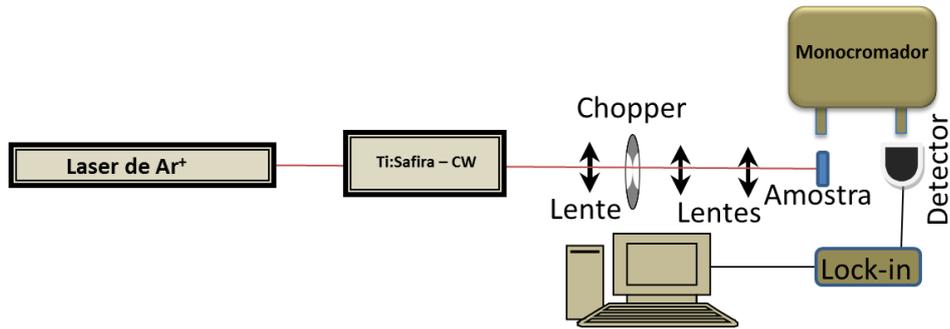
Fonte: Autor 2015.

Como resultado do processo de preparo das amostras em atmosfera controlada (ambiente de vácuo), foram obtidas matrizes livres de radicais OH⁻, o que reduz as perdas por multifônons, as quais reduzem drasticamente as transições radiativas. Todas as amostras foram cortadas e polidas nas mesmas condições experimentais, resultando em blocos com as dimensões em torno de 3 mm x 4 mm x 4 mm, e com todas as faces polidas opticamente.

3.2.2. Aparatos e medidas experimentais

As medidas de luminescência foram realizadas nas regiões de 800-1100 nm e 440-530 nm. Um laser de Ti:Safira, bombeado por um laser de Ar⁺, foi utilizado como fonte de excitação sintonizado em 920 e 976 nm. Os sinais luminescentes foram dispersos por um monocromador Sciencetech de única grade modelo 9057, com resolução de 0,1 nm, detectado por uma foto-multiplicadora modelo S-20 e amplificado por um lock-in Stanford Research modelo SR530. Na Figura 3.1 é apresentado o *setup* experimental utilizado nas medidas de fluorescência. As medidas de absorção foram realizadas em um espectrofotômetro Perkin Elmer modelo LAMBDA 1050. Os valores do tempo de vida do nível ²F_{5/2} foram determinados através da análise das curvas de decaimento de emissão detectados por um detector de Ge com tempo de subida < 3 μs, comparável ao tempo de corte da modulação.

Figura 3.1: Setup experimental utilizado nas medidas de fluorescência.

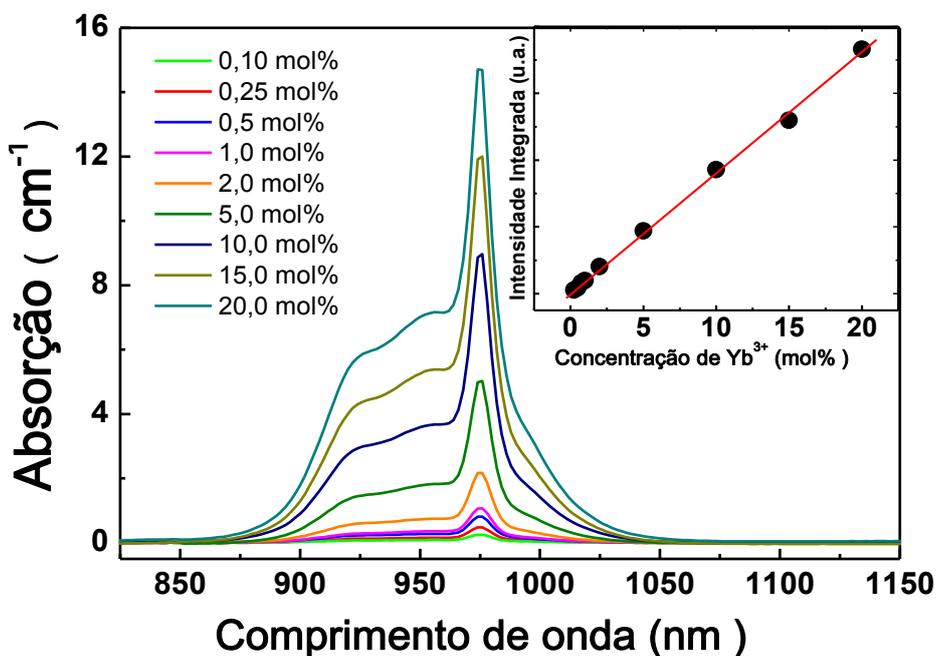


Fonte: Autor, 2015.

3.3. Resultados e discussões

Na Figura 3.2, apresentamos os espectros de absorção do estado fundamental do nível $^2F_{7/2}$ dos vidros oxifluoretos dopados com Yb^{3+} em quantidades crescentes de concentração. Para uma justa comparação das intensidades de emissão e de absorção, as espessuras de todas as amostras são rigorosamente iguais. No *inset* da Figura 3.2, temos a área integrada das curvas de absorção em função da concentração de Yb^{3+} . A dependência linear da intensidade de emissão integrada com a concentração de Yb^{3+} evidencia a incorporação total dos dopantes, o que era desejado. O pico estimado da seção de choque de absorção é de aproximadamente $1,0 \text{ pm}^2$, que é da mesma ordem dos obtidos para os vidros fluorofosfatos [18, 31] e fosfatos [32] encontrados na literatura.

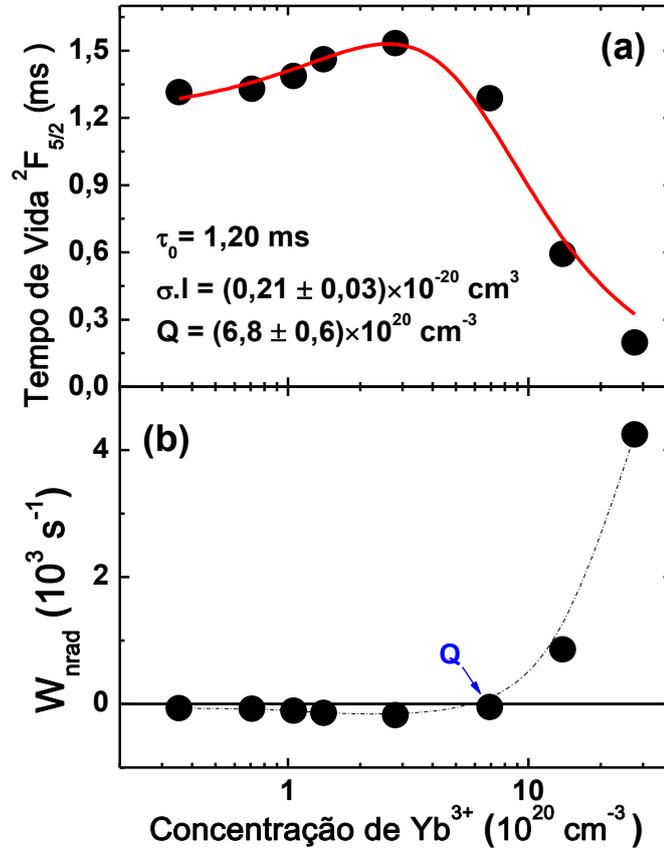
Figura 3.2: Espectros de absorção do estado fundamental $^2F_{7/2}$ dos vidros oxifluoreto dopados com concentrações crescentes de Yb^{3+} . O *insert* mostra a área integrada da banda de absorção em função da concentração de Yb^{3+} .



Fonte: Autor, 2015.

Na Figura 3.3(a), apresentamos o valor do tempo de vida de fluorescência do nível $^2F_{5/2}$ como função da concentração de Yb^{3+} . É importante salientar que os dados do tempo de vida de fluorescência foram obtidos no regime de baixa potência de excitação, com o objetivo de evitar LC. Trabalhamos com potência de bombeio na ordem 80 mW para amostra dopada com 10 mol% de Yb^{3+} , por exemplo, e potências ainda menores para maiores concentrações de Yb^{3+} . De fato, não foi detectada emissão no azul em nenhuma das amostras estudadas com o regime de potência de bombeio utilizado. Como podemos observar na Figura 3.3(a), para concentrações de até 2,0 mol% ($2,8 \times 10^{20}$ Yb^{3+} íons/cm³), existe um aumento dos valores do tempo de vida de luminescência, enquanto que para valores de concentrações mais elevadas, acima de 2,0 mol%, observamos uma diminuição acentuada e significativa do tempo de vida. Este aumento do tempo de vida é atribuído à presença dos efeitos de RT e sua diminuição é devido à presença dos efeitos de SQ. Apesar de ser menos provável para concentrações mais baixas, o efeito de SQ encontra-se presente em toda a gama de concentração de Yb^{3+} . No entanto, SQ torna-se significativa para altas concentrações e é determinante no valor do tempo de vida, gerando depreciação do mesmo, para maiores concentrações.

Figura 3.3: (a) Tempo de vida do nível ${}^2F_{5/2}$ do Yb^{3+} em função da concentração de Yb^{3+} . A linha sólida é um ajuste teórico usando a Eq. (3.1); (b) Dependência da taxa de decaimento não radiativa ($W_{\text{nrad}} = \frac{1}{\tau_{\text{exp}}} - \frac{1}{\tau_0}$) com a concentração de Yb^{3+} . A linha sólida em (b) é apenas um guia.



Fonte: Autor, 2015.

De acordo com Auzel *et al.* [4, 10], o tempo de vida na presença de RT, mas na ausência de LC, é dada pela seguinte equação:

$$\tau = \frac{\tau_0(1 + \sigma LN)}{1 + \left(\frac{9}{2\pi}\right)\left(\frac{N}{Q}\right)^2}$$

(3.1)

onde τ_0 e Q são, respectivamente, o tempo de vida no limite da concentração zero e a concentração crítica, isto é, a concentração de dopantes correspondente a distância

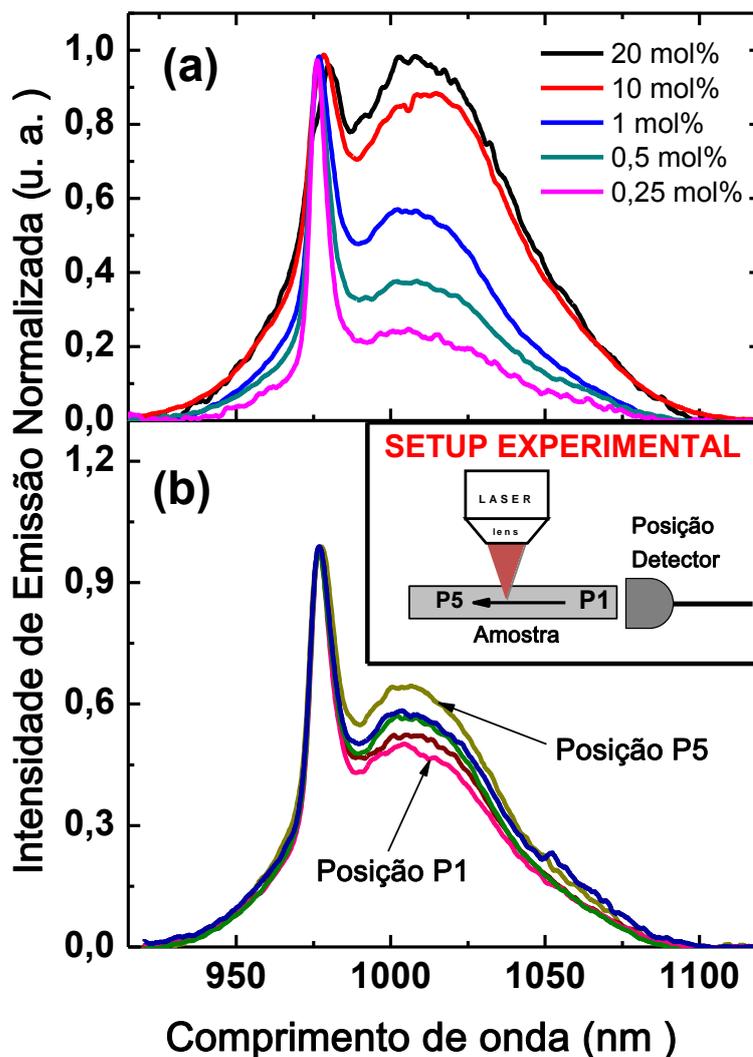
crítica $R_0 = \left(\frac{3}{4\pi Q}\right)^{1/3}$ para a qual a transferência de energia não radiativa é tão provável quanto a emissão de fótons (ou para o qual $\tau = \tau_0/2$). Em outras palavras, a concentração de íons dopantes na qual os processos não radiativos são tão prováveis quanto a emissão de fótons e, a partir da concentração Q , a taxa não radiativa se torna mais significativa do que a taxa radiativa, de modo que os processos não radiativos passam a ser dominantes sobre os processos radiativos. σ é a seção de choque de absorção linear no comprimento de onda de excitação, L é a espessura da amostra, e N é a densidade de íons Yb^{3+} em cm^{-3} . Na Figura 3.3(a), a linha sólida é o melhor ajuste teórico obtido utilizando a Eq. (3.1), onde obtivemos $Q = (6,8 \pm 0,6) \times 10^{20} cm^{-3}$ e $\tau_0 = (1,20 \pm 0,03)$ ms. Os valores obtidos de Q e τ_0 são valores tipicamente obtidos para vidros fluorofosfatatos dopados com Yb^{3+} , bem como outras matrizes [18, 31, 33].

Na Figura 3.3(b), apresentamos as taxas de decaimento não radiativo ($W_{nrad} = \frac{1}{\tau_{exp}} - \frac{1}{\tau_0}$) associadas às amostras com diferentes concentrações de Yb^{3+} . Como podemos observar, de acordo com os dados na Figura 3.3(a), a taxa de decaimento não radiativo torna-se mais efetiva para valores de concentrações acima de Q . Considerando-se a dependência não linear da curva de W_{nrad} versus a concentração, acreditamos que as contribuições para decaimentos não radiativos são principalmente devido à SQ (que deve ser favorecido por RT), contrário a transferência direta para OH [32, 34]. Esta hipótese é corroborada pelos espectros de FT-IR (Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier) que exibem uma banda correspondente aos modos de vibração de OH⁻ muito baixa, o que nos leva a acreditar que as contribuições para decaimentos não radiativos são, de fato, devido à SQ. Outro resultado bastante significativo sobre a influência dos efeitos de SQ e RT nos cálculos de tempo de vida, e consequentemente, nas taxas radiativas e não radiativas, é apresentada na Figura 3.3(b). Nesta figura é apresentada a taxa de decaimento não radiativo como função da concentração de Yb^{3+} . Nota-se que a Figura 3.3(b) apresenta uma parte negativa para W_{nrad} , que é um resultado errôneo induzido pela presença de RT, indicando a forte presença do mesmo nos dados de W_{nrad} . Todavia, sabemos que não deve existir $W_{nrad} < 0$ ($\tau_0 < \tau_{exp}$), sendo estes resultados errôneos induzidos pela superestimação do tempo de vida, oriundo da presença dos efeitos de RT. No que diz respeito ao SQ, o valor da concentração crítica Q relativamente elevada, reforça a afirmação de que as

amostras investigadas são livres de defeitos e radicais OH^\cdot que favorecem a redução de tempos de vida [14].

Na Figura 3.4 são apresentados os espectros de emissão no infravermelho próximo das amostras estudadas e dão uma prova clara da presença de efeito de RT. Com o aumento da concentração de Yb^{3+} , Figura 3.4(a), uma diminuição significativa na intensidade da banda de maior energia (cerca de 980 nm) é observada. Nota-se que o efeito é percebido mesmo para amostras com concentrações relativamente baixas, menores que 1,0 mol%. Na Figura 3.4(b) apresentamos a dependência espectral da amostra dopada com 1,0 mol% em função da posição da excitação na mesma em relação ao fotodetector, tal como esquematizado na montagem experimental mostrada no *inset* da Figura 3.4(b). Quando a posição da excitação na amostra é transladada se afastando do detector, a radiação emitida percorre um caminho mais longo através da amostra e, portanto, a probabilidade de ocorrência do efeito RT aumenta, uma vez que o número de íons Yb^{3+} aumenta ao longo do percurso até o detector. Podemos observar que tanto o aumento da concentração de dopante, quanto o aumento do caminho percorrido pela radiação emitida pela amostra, incrementam a reabsorção, favorecendo o RT. Desta forma, uma maneira de evitar este efeito é utilizar amostras com caminho/volume óptico reduzido.

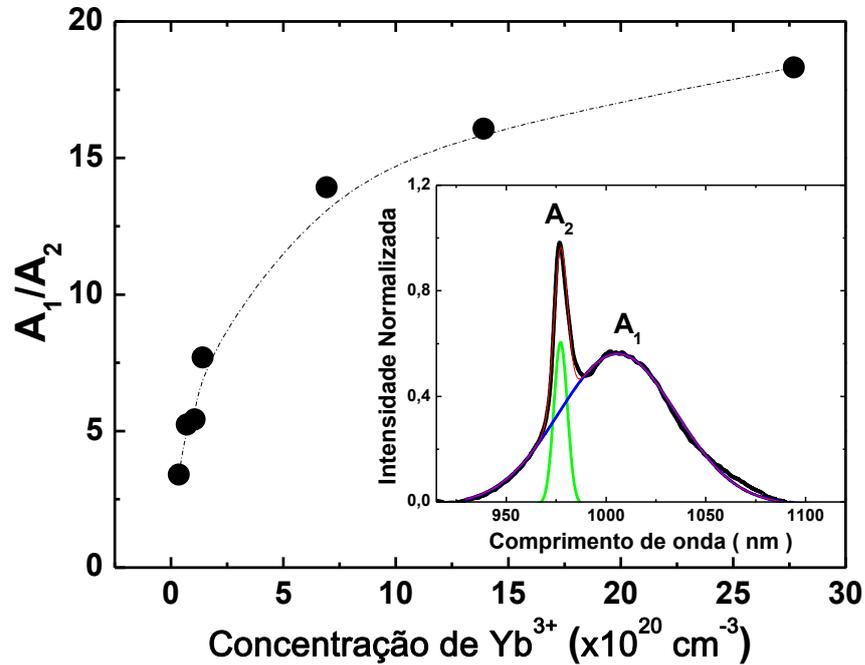
Figura 3.4: (a) Intensidade de luminescência normalizada dos vidros oxifluoreto dopados com Yb^{3+} para várias concentrações de Yb^{3+} . (b) Intensidade de luminescência normalizada versus a posição da excitação na amostra dopada com 1,0 mol%.



Fonte: Autor, 2015.

O efeito do RT pode ser melhor quantificado em nossas amostras analisando a deconvolução dos picos de luminescência centrados em 1007 e 977 nm. Fazendo a razão entre as áreas integradas das bandas deconvoluídas dos picos centrados em 1007 nm (área 1 - A1) e 977 nm (área 2 - A2), conforme apresentado na Figura 3.5, podemos melhor observar como a região de maior comprimento de onda, em torno de 1007 nm, cresce em proporção à região em torno de 977 nm.

Figura 3.5: Razão da área integrada dos picos centrados em 1007 nm (A_1) e 975 nm (A_2) obtidos por deconvolução Gaussiana do espectro de emissão para várias concentrações de Yb^{3+} . O *inset* mostra um espectro de emissão com as duas bandas deconvoluídas.



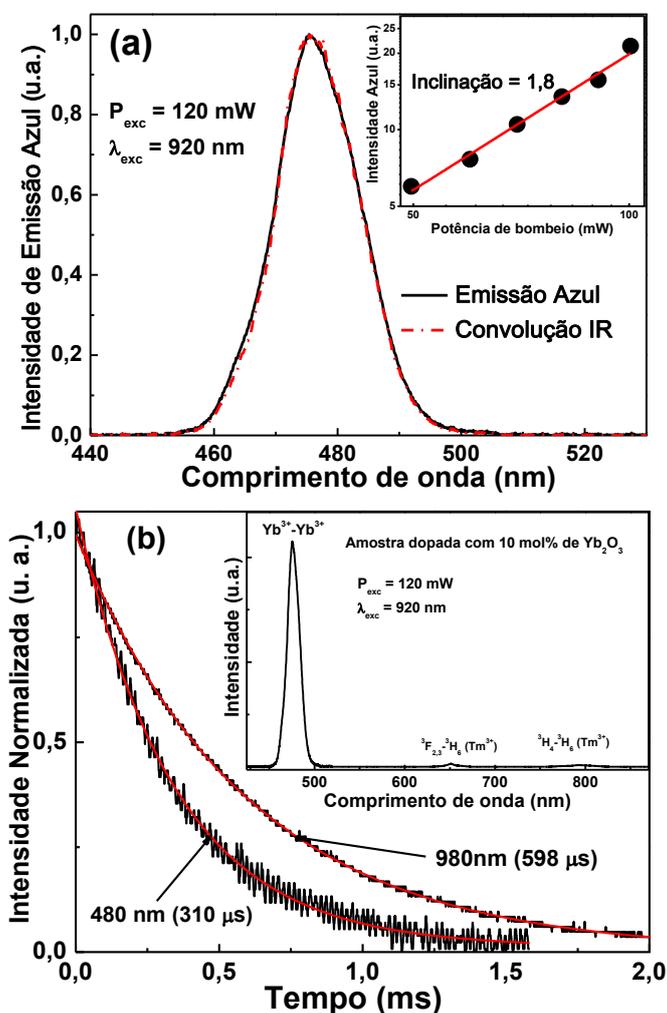
Fonte: Autor, 2015.

As deconvoluções foram realizadas utilizando dois picos Gaussianos, como mostrado no *inset* da Figura 3.5. Na Figura 3.5, a linha tracejada é apenas uma linha guia. De fato, um aumento de aproximadamente uma ordem de grandeza é observado. É interessante notar que, devido às mudanças espectrais causadas pela presença do RT, os valores da seção de choque de emissão podem ser muitas vezes mal calculados. Este fato, aliado a possibilidade de cálculos errôneos no tempo de vida, podem ter implicações severas e negativas nos projetos de sistemas lasers com Yb^{3+} , devido à utilização de seções de choque incorretas, bem como valores de tempo de vida incorretos. Uma forma de verificar se RT tem influência importante em um sistema é obter a seção de choque de emissão a partir do espectro de absorção da amostra, por meio do método de reciprocidade [35], e então comparar este resultado com os dados experimentais.

Até agora, discutimos apenas os resultados obtidos com baixa potência de excitação. Com o intuito de explorar o potencial da geração de luz visível através de processos cooperativos, para isto, nós investigamos o tempo de vida e a fluorescência em função da energia de excitação para a amostra dopada com 20 mol%.

Na Figura 3.6(a), é apresentado o espectro de emissão por luminescência cooperativa na região do azul, obtido à temperatura ambiente (22 °C), para a amostra dopada com 20 mol%. Nestes espectros, foi utilizado uma potência de bombeio de 120 mW de um laser de Ti: Safira sintonizado em torno de 920 nm. Na Figura 3.6(a), a linha tracejada em vermelho é o espectro teórico da LC obtido pela convolução do espectro de emissão no infravermelho. No *inset* da Figura 3.6(a), temos a intensidade de emissão do azul, em escala logarítmica, como função da potência de bombeio para a amostra dopada com 20 mol% de Yb^{3+} .

Figura 3.6: (a) Emissão azul por luminescência cooperativa do Yb^{3+} e convolução da emissão infravermelha para amostra dopada com 20 mol% de Yb^{3+} . *Inset*: intensidade de emissão integrada, em escala logarítmica, em função da potência de bombeio. (b) Decaimentos da luminescência do sinal azul e infravermelho para a amostra dopada com 10 mol% de Yb^{3+} . *Inset*: Espectro de emissão das regiões visível e infravermelho da amostra com 10 mol%.



Fonte: Autor, 2015.

Tanto o espectro de emissão do azul, quanto o espectro teórico obtido por convolução da emissão no infravermelho, possuem pico centrados em torno de 480 nm e apresentam uma largura a meia altura de cerca de 16,5 nm, a qual é muito grande em relação aos espectros de outras amostras estudadas na literatura [29].

Como podemos observar na Figura 3.6(a), a LC apresenta apenas um único pico, simétrico, e exatamente centrado na metade do comprimento de onda da emissão no

infravermelho. Apesar desta amostra com maior concentração ter apresentado forte efeito de RT, conforme mostrado na Figura 3.4(a), que favorece a transferência de energia para “armadilhas” (impurezas de terras-raras não controladas, defeitos estruturais, grupos OH⁻, etc.), este resultado é exatamente igual a sistemas cerâmicos dopados com Yb³⁺, bem como para nanocristais e vidros oxifluoreto dopados com Yb³⁺ (oxifluoreto com composição diferente do nosso vidro), e opostos aos vidros fosfato dopados com Yb³⁺ [32].

Para certificar de que estamos realmente tratando de LC oriunda da interação Yb-Yb, bem como garantir que não há contaminação de outros íons TR, alguns cuidados foram tomados. Um espectro teórico obtido da convolução do infravermelho com a emissão no azul se sobrepôs perfeitamente ao espectro de LC. Realizamos, em todas as amostras, medidas de luminescência indo muito além da região do visível (300-900 nm) no intuito de procurar a presença de sinais de emissão de conversão ascendente provenientes de impurezas, como por exemplo, de íons de Er³⁺ e/ou Tm³⁺. Estes dois íons produzem emissões por *upconversion* no verde e azul, respectivamente, bem como emissões no vermelho (em torno de 660 nm) e no infravermelho (em torno de 800 nm). Além disso, analisamos o número de fótons envolvidos no processo. A dependência da área integrada da LC com a energia de excitação, em escala logarítmica, é mostrada no *inset* da Figura 3.6(a) e, como pode ser observado, apresenta um valor de inclinação de aproximadamente 2, o que evidencia a participação de dois fótons com energia na região do infravermelho, o que é esperado em LC envolvendo interação Yb-Yb. Como conhecido na literatura, a emissão azul do Tm³⁺ é gerado por três fótons infravermelhos [36]. O *inset* da Figura 3.6(b) mostra o espectro de emissão das regiões visível e infravermelho para a amostra de 10 mol%, onde na verdade são observados vestígios de dopagem com quantidade desprezíveis de íons de Tm³⁺ e/ou Er³⁺. No entanto, é importante ressaltar que, em geral, a emissão em torno de 800 nm é bem mais intensa que a no visível para esses dois íons na maioria dos materiais hospedeiros. Outra evidência de que a emissão azul é de fato LC é obtida a partir dos tempos de vida da luminescência de ambos os sinais, azul e infravermelho. Na Figura 3.6(b), temos os decaimentos de luminescência do sinal azul e do nível ²F_{5/2} (infravermelho) para a amostra dopada com 10 mol%. Os resultados encontrados para os tempos de vida de emissão no azul e infravermelho foram de 310 e 598 μs, respectivamente. Como podemos observar, o tempo de vida do sinal azul é metade do infravermelho, o que

corroborar para certificar que de fato se trata de LC proveniente de fótons no infravermelho. É importante salientar que os resultados da Figura 3.6(b) foram obtidos utilizando uma amostra muito pequena para evitar o efeito de RT, o qual superestima o tempo de vida.

A fim de quantificar a eficiência do processo de LC nas amostras estudadas, investigamos o tempo de vida de luminescência do nível ${}^2F_{5/2}$, ou seja, emissão no infravermelho, como função da intensidade de excitação na amostra dopada com 20 mol%. Na Figura 3.7, temos o tempo de vida do nível ${}^2F_{5/2}$ em função do parâmetro de saturação ($S = I/I_S$) na amostra dopada com 20 mol%. Como podemos ver na Figura 3.7 os valores do tempo de vida do nível ${}^2F_{5/2}$ decrescem com o aumento da intensidade de excitação. Essa diminuição é atribuída à transferência de energia por processos cooperativos entre os íons Yb^{3+} que resultam em emissão intensa no azul. Este comportamento pode ser descrito teoricamente de acordo com a seguinte equação de taxa [21, 29], a qual é semelhante à equação de taxa utilizada para quantificar o processo de *upconversion* Auger (conversão ascendente por TE) em materiais dopados com Nd^{3+} [37-39]:

$$\frac{dN_e}{dt} = \frac{\sigma I}{h\nu_{ex}} N_g - \frac{N_e}{\tau} - kN_e^2 \quad (3.2)$$

onde N_i ($i = g,e$) representa a população dos níveis fundamental e excitado que correspondem aos níveis ${}^2F_{7/2}$ e ${}^2F_{5/2}$ do Yb^{3+} , respectivamente, e k (cm^3/s) é o parâmetro de LC, o qual é definido na literatura como uma constante de taxa cooperativa, mas não é uma taxa [21, 32].

Com o aumento da intensidade de bombeio e, conseqüentemente, da população do estado excitado (N_e), a LC torna-se significativa e a taxa total pode ser escrita como

$$W_{Total} = \frac{1}{\tau_{Total}} = W_0 + kN_e, \quad (3.3)$$

onde $W_0 = 1/\tau$ é a taxa no regime de baixa intensidade de bombeio para o qual a presença de LC é desprezível, ou seja, na ausência de LC. Após alguns cálculos algébricos, a seguinte equação é obtida para o tempo de vida em função da intensidade de bombeio.

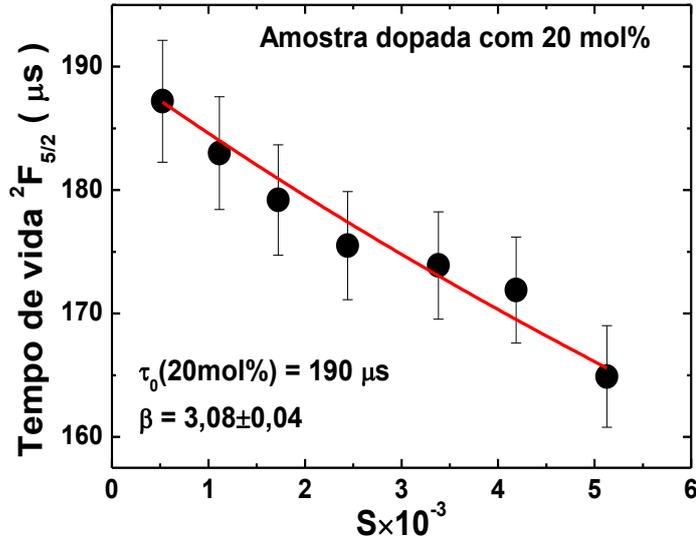
$$\tau_{\text{total}} = \frac{\tau}{1 + \beta \cdot n_e}. \quad (3.4)$$

Nesta equação, $\beta = \kappa\tau N$ é um parâmetro adimensional relacionado com a intensidade dos processos de LC, $n_e = N_e/N$ é a fração de íons no estado excitado ${}^2F_{5/2}$, N é a concentração total de Yb^{3+} e τ é o tempo de vida na ausência de LC (mas contendo RT e SQ) definido na Eq. (3.1). A equação resultante para n_e é obtida resolvendo, em regime estacionário, a Eq. (3.2). O resultado obtido é:

$$n_e = \frac{-(1 + S) + \sqrt{(1 + S)^2 + 4\beta S}}{2\beta}, \quad (3.5)$$

onde $S = I/I_S$ é o parâmetro de saturação, I é a intensidade média do bombeio, uma vez que no cálculo de S é necessário considerar a média ao longo das direções axial e radial da amostra, isto é, $I = (1 - R)I_0 L_{\text{eff}}/2L$. R é a reflectividade de Fresnel, $I_0 = 2P_{\text{ex}}/\pi w_{\text{ex}}^2$ é a intensidade de bombeio e $L_{\text{eff}} = [1 - \exp(-\alpha L)]/\alpha$ é a espessura efetiva da amostra. P_{ex} é a potência de excitação, w_{ex} é o raio do feixe na posição da amostra, L é a espessura da amostra e α é o coeficiente de absorção linear no comprimento de onda de excitação. $I_S = h\nu_{\text{ex}}/\sigma_{\text{abs}}\tau$ é a intensidade de saturação na energia de excitação ($h\nu_{\text{ex}}$) e $\sigma_{\text{abs}} = \alpha/N$ é a seção de choque de absorção do Yb^{3+} em $h\nu_{\text{ex}}$. Para a amostra dopada com 20 mol%, foi utilizado $I_S(976 \text{ nm}) = 153 \text{ kW/cm}^2$ e $\alpha(976 \text{ nm}) \cong 19 \text{ cm}^{-1}$.

Figura 3.7: Tempo de vida do nível $^2F_{5/2}$ do Yb^{3+} em função do parâmetro de saturação ($S = I/I_S$) para a amostra dopada com 20 mol% de Yb^{3+} .



Fonte: Autor, 2015.

A linha sólida na Figura 3.7 é o ajuste obtido utilizando as Eqs. (3.3) e (3.4), a partir do qual foi obtido $\beta = (3,08 \pm 0,04)$ e, portanto, $k = (5,85 \pm 0,08) \times 10^{-18} \text{ cm}^3/\text{s}$. Para o cálculo do coeficiente k , usamos $\tau = 190 \mu\text{s}$ e $N = 27,7 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ (amostra de 20 mol%). É importante salientar que algumas referências erroneamente apresentam e usam s^{-1} como unidade de k e ainda afirmam que a taxa de LC é uma constante [26, 32]. Como mostrado na Eq. (3.2), k é uma constante e a taxa de LC, $W_{LC} = k \cdot N_e \text{ s}^{-1}$, depende da potência de bombeio por meio de N_e , uma vez que a população de íons no estado excitado depende da potência de bombeio. Ou seja, a taxa de LC não é constante, mas depende da potência de bombeio. Por não encontrarmos nenhum valor de k na literatura, a fim de ter um parâmetro de comparação, utilizando o valor de β obtido calculamos um valor típico para $n_e = \frac{N_e}{N} = 0,002$ (para uma potência de excitação de aproximadamente 100 mW), resultando em $W_{LC} = 32 \text{ s}^{-1}$. Comparando este valor encontrado para W_{LC} com os encontrados na literatura, podemos concluir que nossos vidros oxifluoreto apresentam emissão cooperativa no azul altamente eficiente. Assim, podemos propor que o sistema investigado pode ser muito interessante para aplicação envolvendo geração de luz visível (azul) por meio de efeito cooperativo.

3.4. Conclusões do capítulo

Neste capítulo, investigamos as características espectroscópicas do vidro oxifluoreto, em uma nova composição $20\text{Al}(\text{PO}_3)_3-10\text{AlF}_3-25\text{BaF}_2-25\text{SrF}_2-(20-x)\text{YF}_3-x\text{YbF}_3$ com x variando de 0 a 20 mol%. Analisamos três importantes efeitos presentes em sistemas dopados com Yb^{3+} : *Radiation Trapping* (RT), *Self-Quenching* (SQ) e *Luminescência Cooperativa* (LC).

Os vidros estudados apresentam menor energia de fônons e melhor resistência mecânica que vidros fosfatos, por exemplo, boa qualidade óptica e quantidades desprezíveis de grupos OH^- , que implica em menor decaimento não radiativo, resultando em um longo valor do tempo de vida do nível $^2\text{F}_{5/2}$ ($\tau_0 = 1,2$ ms) e alta concentração crítica de Yb^{3+} ($Q = 6,8 \times 10^{20}$ íons/cm³). O valor alto encontrado de Q , $6,8 \times 10^{20}$ íons/cm³, indica um fraco efeito de SQ. Foi observada uma forte presença do RT, inclusive para baixas concentrações de Yb^{3+} . Mostramos que o efeito de RT induz superestimação do valor do tempo de vida e, portanto, cálculos errôneos na taxa de decaimento não radiativo. Uma vez que estes parâmetros são de suma importância no desenvolvimento de sistemas lasers, a presença de RT não pode ser negligenciada. No entanto, este forte efeito de RT constitui uma característica vantajosa para a geração de luz azul via processos de conversão ascendente cooperativa entre Yb-Yb, especialmente em amostras altamente dopadas. Na investigação dos processos cooperativos, foi encontrado um valor alto do parâmetro de LC [$k = (5,85 \pm 0,08) \times 10^{-18}$ cm³/s], que está associado a uma taxa de 32 s^{-1} para um bombeio de ~ 100 mW.

A análise simultânea destes processos, bem como sua influência na geração de LC, é, sem sombras de dúvidas, um grande diferencial neste trabalho. São encontrados na literatura muitos trabalhos sobre RT, SQ e LC separadamente. Suas consequências danosas, bem como suas origens, já haviam sido muito bem estudadas separadamente na literatura. No entanto, até então, não havia sido realizado nenhuma pesquisa analisando a influência dos processos de RT e SQ na eficiência de LC. Em resumo, estas características evidenciam o potencial de aplicação do vidro oxifluoreto em sistemas lasers emissores no azul e infravermelho, e com base nestes resultados, podemos concluir que estes vidros apresentam grande potencial para aplicações nas faixas espectrais do visível e do infravermelho.

REFERÊNCIAS

- [1] Schulz, M., et al., *Pulsed operation of a high average power Yb:YAG thin-disk multipass amplifier*. Optics Express, 2012. **20**(5): p. 5038-5043.
- [2] Kuleshov, N.V., et al., *Pulsed laser operation of Yb-doped KY(WO₄)₂ and KGd(WO₄)₂*. Optics Letters, 1997. **22**(17): p. 1317-1319.
- [3] Dong, J., et al., *Laser-diode pumped heavy-doped Yb : YAG ceramic lasers*. Optics Letters, 2007. **32**(13): p. 1890-1892.
- [4] Auzel, F., et al., *The interplay of self-trapping and self-quenching for resonant transitions in solids; role of a cavity*. Journal of Luminescence, 2001. **94**: p. 293-297.
- [5] Ramirez, M.O., D. Jaque, and L.E. Bausa, *Intracavity thermal loading measurements and evaluation of the intrinsic fluorescence quantum efficiency in Yb³⁺: LiNbO₃ : MgO lasers*. Applied Physics Letters, 2006. **89**(9).
- [6] Brenier, A., et al., *Growth, spectroscopic, and laser properties of Yb(3+-)doped Lu₃Al₅O₁₂ garnet crystal*. Journal of the Optical Society of America B-Optical Physics, 2006. **23**(4): p. 676-683.
- [7] Boulon, G., *Why so deep research on Yb³⁺-doped optical inorganic materials?* Journal of Alloys and Compounds, 2008. **451**(1-2): p. 1-11.
- [8] Dai, S.X., et al., *Effect of radiative trapping on measurement of the spectroscopic properties of Yb³⁺: phosphate glasses*. Journal of Luminescence, 2003. **104**(1-2): p. 55-63.
- [9] Sumida, D.S. and T.Y. Fan, *Effect of Radiation Trapping on Fluorescence Lifetime and Emission Cross-Section Measurements in Solid-State Laser Media*. Optics Letters, 1994. **19**(17): p. 1343-1345.
- [10] Auzel, F., et al., *Radiation trapping and self-quenching analysis in Yb³⁺, Er³⁺, and Ho³⁺ doped Y₂O₃*. Optical Materials, 2003. **24**: p. 103-109.
- [11] Caird, J.A., A.J. Ramponi, and P.R. Staver, *Quantum Efficiency and Excited-State Relaxation Dynamics in Neodymium-Doped Phosphate Laser Glasses*. Journal of the Optical Society of America B-Optical Physics, 1991. **8**(7): p. 1391-1403.
- [12] Jacinto, C., et al., *Thermal lens and Z-scan measurements: Thermal and optical properties of laser glasses - A review*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2006. **352**(32-35): p. 3582-3597.
- [13] Jacinto, C., et al., *Normalized lifetimes thermal lens method for the determination of luminescence quantum efficiency and thermo-optical coefficients: Application to Nd³⁺-doped glasses*. Physical Review B, 2006. **73**(12): p. 125107.
- [14] Jacinto, C., et al., *Thermal lens study of the OH- influence on the fluorescence efficiency of Yb³⁺-doped phosphate glasses*. Applied Physics Letters, 2005. **86**(7): p. 071911.
- [15] Wang, P.F., et al., *Yb³⁺ doped fluorophosphate laser glasses with high gain coefficient and improved laser property*. Solid State Sciences, 2012. **14**(4): p. 550-553.
- [16] Zhang, L.Y., et al., *Yb³⁺-doped Fluorophosphate Glass with High Cross Section and Lifetime*. Journal of Materials Science & Technology, 2010. **26**(10): p. 921-924.

- [17] Zhang, L.Y., et al., *Effects of PbF₂ on the spectroscopic, lasing and structural properties of Yb³⁺-doped fluorophosphate glass*. Solid State Communications, 2005. **135**(1-2): p. 150-154.
- [18] Choi, J.H., et al., *Spectroscopic properties of Yb³⁺ in heavy metal contained fluorophosphate glasses*. Materials Research Bulletin, 2005. **40**(12): p. 2189-2197.
- [19] Auzel, F., *Spectroscopy of Glass Doped with Er³⁺ to Obtain a Laser Effect*. Annales Des Telecommunications, 1969. **24**(5-6): p. 199.
- [20] Auzel, F., *Application of Resonating Energy Transfers to Glass Lasers Doped with Er³⁺*. Annales Des Telecommunications, 1969. **24**(9-10): p. 363-&.
- [21] Schaudel, B., et al., *Cooperative luminescence as a probe of clustering in Yb³⁺ doped glasses*. Journal of Alloys and Compounds, 2000. **300**: p. 443-449.
- [22] Dwivedi, Y., S.N. Thakur, and S.B. Rai, *Study of frequency upconversion in Yb³⁺/Eu³⁺ by cooperative energy transfer in oxyfluoroborate glass matrix*. Applied Physics B-Lasers and Optics, 2007. **89**(1): p. 45-51.
- [23] Benayas, A., et al., *Ultrafast laser writing of optical waveguides in ceramic Yb:YAG: a study of thermal and non-thermal regimes*. Applied Physics a-Materials Science & Processing, 2011. **104**(1): p. 301-309.
- [24] Vermelho, M.V.D., et al., *Thermally enhanced cooperative energy-transfer frequency upconversion in terbium and ytterbium doped tellurite glass*. Journal of Luminescence, 2003. **102**: p. 762-767.
- [25] Maciel, G.S., et al., *Blue cooperative upconversion in Yb³⁺-doped multicomponent sol-gel-processed silica glass for three-dimensional display*. Applied Physics Letters, 2000. **76**(15): p. 1978-1980.
- [26] Malinowski, M., et al., *Cooperative emission in Yb³⁺: YAG planar epitaxial waveguides*. Journal of Luminescence, 2001. **94**: p. 29-33.
- [27] Goldner, P., et al., *Cooperative luminescence in ytterbium-doped CsCdBr₃*. Journal of Luminescence, 1997. **71**(2): p. 137-150.
- [28] Goldner, P., F. Pelle, and F. Auzel, *Theoretical evaluation of cooperative luminescence rate in Yb³⁺:CsCdBr₃ and comparison with experiment*. Journal of Luminescence, 1997. **72-4**: p. 901-903.
- [29] dos Santos, P.V., et al., *Blue cooperative luminescence in Yb³⁺-doped tellurite glasses excited at 1.064 μ m*. Journal of Chemical Physics, 2002. **116**(15): p. 6772-6776.
- [30] Deng, D.G., et al., *Blue cooperative upconversion in Yb³⁺-doped glass ceramic containing LiYF₄ nanocrystals*. Journal of Physics D-Applied Physics, 2009. **42**(10).
- [31] Choi, J.H., et al., *Optical transition properties of Yb³⁺ in new fluorophosphate glasses with high gain coefficient*. Journal of Alloys and Compounds, 2005. **396**(1-2): p. 79-85.
- [32] Bell, M.J.V., et al., *Cooperative luminescence in Yb(3+)doped phosphate glasses*. Journal of Physics-Condensed Matter, 2003. **15**(27): p. 4877-4887.
- [33] Laversenne, L., et al., *Optimization of spectroscopic properties of Yb³⁺-doped refractory sesquioxides: cubic Y₂O₃, Lu₂O₃ and monoclinic Gd₂O₃ (vol 16, pg 475, 2001)*. Optical Materials, 2001. **17**(3): p. 443-443.
- [34] Jacinto, C., et al., *Energy transfer processes and heat generation in Yb³⁺-doped phosphate glasses*. Journal of Applied Physics, 2006. **100**: p. 113103.
- [35] Miniscalco, W.J. and R.S. Quimby, *General Procedure for the Analysis of Er³⁺ Cross-Sections*. Optics Letters, 1991. **16**(4): p. 258-260.

- [36] Silva, W.F., et al., *Color tunability with temperature and pump intensity in Yb³⁺/Tm³⁺ codoped aluminosilicate glass under anti-Stokes excitation*. Journal of Chemical Physics, 2010. **133**(3).
- [37] Jacinto, C., et al., *Upconversion effect on fluorescence quantum efficiency and heat generation in Nd³⁺-doped materials*. Optics Express, 2005. **13**(6): p. 2040-2046.
- [38] Jacinto, C., et al., *Fluorescence quantum efficiency and Auger upconversion losses of the stoichiometric laser crystal NdAl₃(BO₃)₄*. Physical Review B, 2005. **72**(23): p. 235111.
- [39] Jacinto, C., et al., *Energy transfer upconversion determination by thermal-lens and Z-scan techniques in Nd³⁺-doped laser materials*. Journal of the Optical Society of America B-Optical Physics, 2009. **26**(5): p. 1002-1007.

4. MATERIAIS DOPADOS COM Nd³⁺ PARA TERMOMETRIA ÓPTICA COM EXCITAÇÃO E EMISSÃO DENTRO DA PRIMEIRA JANELA BIOLÓGICA

4.1. Introdução

Nos últimos anos, muita atenção tem sido dada aos materiais dopados com Lantanídeos para aplicações em sensores de temperatura [1]. Como vimos no capítulo 2, subseção 2.5, de maneira geral, qualquer parâmetro físico sensível à mudança de temperatura pode ser usado como um indicador de temperatura, como, por exemplo, mudança no tempo de vida de luminescência, deslocamento espectral, mudança na intensidade de fluorescência, etc. Sensores de temperatura com alta resolução espacial, baseados na dependência de tais propriedades ópticas com a temperatura, têm sido objetos de estudos nas duas últimas décadas [1-9] e atualmente estão sendo aplicados como inovações em biomedicina, principalmente para monitorar a temperatura local de sistemas biológicos (tais como células vivas) para, assim, compreender o comportamento dinâmico de tais sistemas [10-15].

Sensoriamento óptico de temperatura apresenta grandes vantagens por proporcionar medidas de sistemas muito pequenos, de forma remota, com tempo de resposta muito curto e ampla faixa de trabalho. Por exemplo, sensores baseados em fibras ópticas podem operar em uma faixa de temperatura de 100 – 1350 °C com resolução da ordem de poucos graus Celsius [16-18]. Tais características, têm proporcionado grandes aplicações destes tipos de sensores, sobretudo em sistemas muito pequenos que requerem alta resolução e alta sensibilidade térmica.

A temperatura é um parâmetro importante em vários processos e sistemas físicos, de modo que sua determinação e monitoramento são de suma importância quando se deseja compreender e manipular esses processos. Na natureza, são vários os sistemas e processos físicos em que a temperatura é de importância extrema. Como em sistemas biológicos, por exemplo, em que o controle e as condições de temperatura são cruciais para a manutenção da vida. Devido às vantagens em se aplicar tais sensores em sistemas biológicos, aliadas as características favoráveis do Neodímio (Nd³⁺) para sistemas biológicos, a aplicação de materiais dopados com Nd³⁺ em sensores de temperatura baseados na Razão da Intensidade de Fluorescência tem se tornado objeto de grande interesse em pesquisas básicas e aplicadas [19, 20]. O principal interesse pelo

Nd^{3+} para tais aplicações está no fato de sua principal linha de absorção, e suas principais linhas de emissão, casarem com a primeira e segunda janelas biológicas. Dessa forma, pode-se obter um termo-sensor que opere com a fonte de excitação dentro da primeira janela biológica, e a coleta da emissão também dentro da primeira ou da segunda janela biológica. Neste capítulo, apresentamos um estudo sobre a possível aplicação de materiais dopados com Nd^{3+} para sensores ópticos de temperatura, baseados na técnica da Razão da Intensidade de Fluorescência (RIF), que operem com a fonte de excitação e a coleta da emissão dentro da primeira janela biológica. Como visto na seção 2.5.1, a técnica da RIF baseia-se na razão das intensidades de fluorescência de dois níveis de energia termicamente acoplados, em que suas populações podem ser descritas em termo da distribuição de população de Boltzmann, e a informação da temperatura na qual o sistema está em equilíbrio térmico é obtida a partir desta razão.

4.2. Amostra Estudada e Técnica Experimental

Nesta seção será feita uma breve apresentação da matriz vítrea hospedeira para o íon Terra-Rara aqui estudado, Nd^{3+} , bem como uma breve apresentação do aparato experimental utilizado nas medidas.

4.2.1 Amostra Q-98:Nd

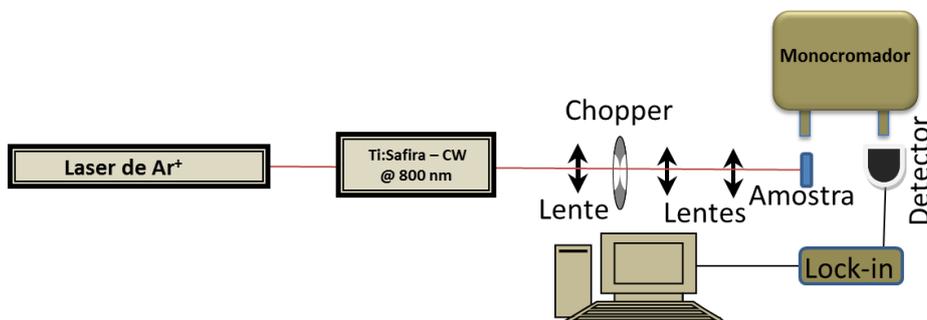
O vidro fosfato Q-98 foi fornecido pela empresa Norte Americana Kigre Inc. Bastante conhecido pela ótima qualidade óptica, este vidro vem sendo bastante aplicado em sistemas laser apresentando alto ganho de emissão. Entretanto, é conhecido que os vidros fosfatos são muito susceptíveis a contaminação por grupo OH^- durante o processo de fabricação [21]. A amostra estudada aqui tinha uma concentração de Nd^{3+} de $10,3 \times 10^{20}$ íons/cm³, o que significa 9 peso%.

4.2.2 Aparatos e medidas experimentais

As medidas de luminescência foram realizadas na região de 720-930 nm. Um laser de Ti:Safira, bombeado por um laser de Ar^+ , foi utilizado como fonte de excitação sintonizado em 801,6 nm. Os sinais da luminescência foram dispersos por um monocromador Sciencetech de única grade modelo 9057, com resolução de 0,1 nm, detectado com uma foto-multiplicadora modelo S-20 e amplificado por um lock-in Stanford Research modelo SR530. Na Figura 4.1, é apresentado o *setup* experimental

utilizado nas medidas de luminescência. Para induzir o aquecimento na amostra, de forma controlada, foi usado um forno feito com pastilhas *peltier* e um termopar acoplado a um multímetro para determinar a temperatura do sistema.

Figura 4.1: Setup experimental utilizado nas medidas de fluorescência.

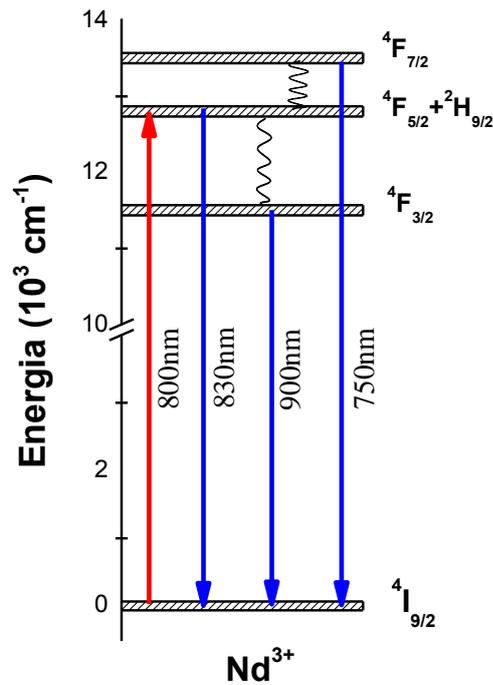


Fonte: Autor, 2015.

4.3. Resultados e Discussões

Na Figura 4.2, apresentamos o diagrama simplificado dos níveis de energia do Nd^{3+} . Os níveis de energia ${}^4\text{F}_{3/2}$, ${}^4\text{F}_{5/2}$ e ${}^4\text{F}_{7/2}$ são suficientemente próximos entre si de forma a serem tratados como níveis termicamente acoplados. Com uma fonte laser CW sintonizada em 801,6 nm foi excitado o nível ${}^4\text{F}_{5/2}$, e por agitação térmica (excitação fonônica), os níveis ${}^4\text{F}_{3/2}$ e ${}^4\text{F}_{7/2}$ são excitados. Desta forma, estudamos as bandas de emissões com picos centrados em 900 nm (oriunda do nível ${}^4\text{F}_{3/2}$), 830 nm (devido aos níveis ${}^4\text{F}_{5/2} + {}^2\text{H}_{9/2}$) e 750 nm (oriunda do nível ${}^4\text{F}_{7/2}$). Avaliamos a dependência linear de $\ln(R)$ com o inverso da temperatura para as razões das intensidades de luminescência das bandas centradas em 750 e 900 nm ($R=I_{750\text{nm}}/I_{900\text{nm}}$), 830 e 900 nm ($R=I_{830\text{nm}}/I_{900\text{nm}}$), bem como 750 e 830 nm ($R=I_{750\text{nm}}/I_{830\text{nm}}$).

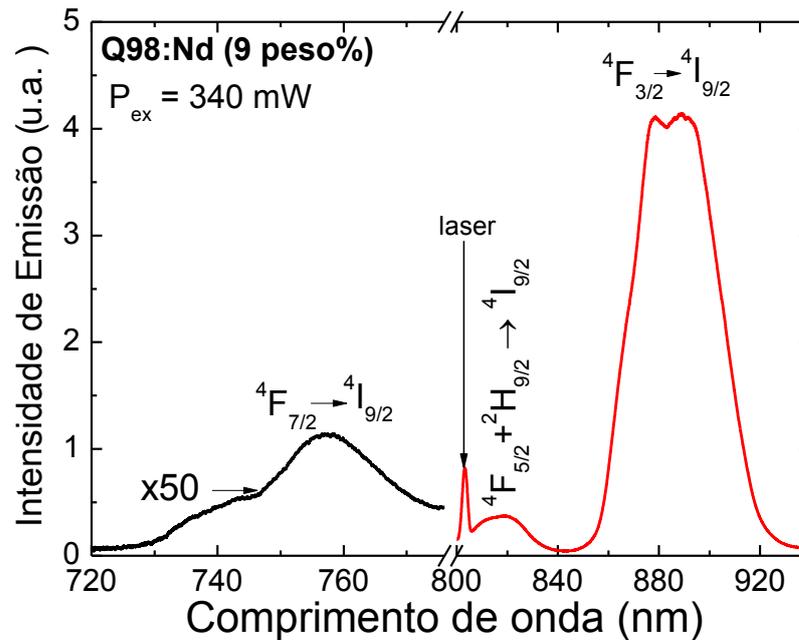
Figura 4.2: Diagrama simplificado de níveis de energia do Nd³⁺.



Fonte: Autor, 2015.

Na Figura 4.3, apresentamos o espectro de emissão do vidro Q-98 dopado com 9 peso% de Nd³⁺. Nesta figura são mostradas as três bandas de emissão estudadas, oriundas das transições ${}^4F_{7/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$, ${}^4F_{5/2} + {}^2H_{9/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ e ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$, obtidas a temperatura ambiente sob potência de bombeio de 340 mW. Como podemos observar, tanto a fonte de excitação laser (801,6 nm) quanto as emissões centradas em 750, 830 e 900 nm estão dentro da primeira janela biológica. Essa localização pode ser mais bem visualizada na Figura 4.4, onde é apresentado o espectro de atenuação da luz em tecido fantoma que simula um tecido biológico (sangue oxigenado).

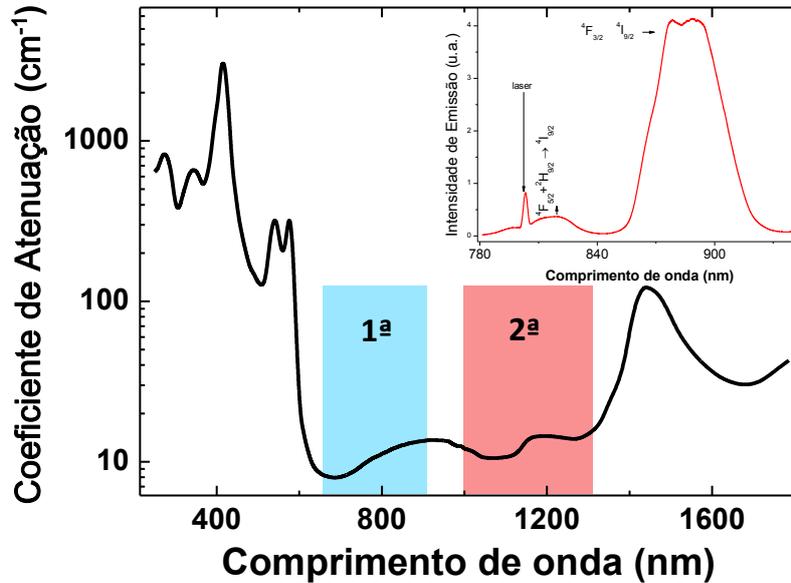
Figura 4.3: Espectro de emissão do vidro Q98 dopado com 9 peso% de Nd^{3+} obtido a temperatura ambiente com $\lambda_{\text{ex}} = 801,6 \text{ nm}$ e $P_{\text{ex}} = 340 \text{ mW}$.



Fonte: Autor, 2015.

Na Figura 4.4, apresentamos o espectro de atenuação da luz em um tecido biológico (sangue humano oxigenado). No *inset* da Figura 4.4, temos o espectro de emissão do Nd^{3+} onde são apresentadas as bandas de emissão devido às transições ${}^4\text{F}_{5/2} + {}^2\text{H}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$ e ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$. A grande vantagem em trabalhar com sistemas dopados com Nd^{3+} em sensores termo-ópticos aplicados em sistemas biológicos está no fato de poder operar com a fonte de excitação, e a coleta da emissão, dentro da primeira janela biológica. Esta característica confere aos sistemas dopados com Nd^{3+} grandes vantagens quando comparados a sistemas dopados, ou co-dopados, com Yb^{3+} , por exemplo, por operar com excitação direta, sem que seja necessário uso de fontes de excitação fora da janela biológica nem excitação por transferência de energia.

Figura 4.4: Coeficiente de atenuação da luz em tecido biológico (sangue humano oxigenado).



Fonte: Autor, 2015.

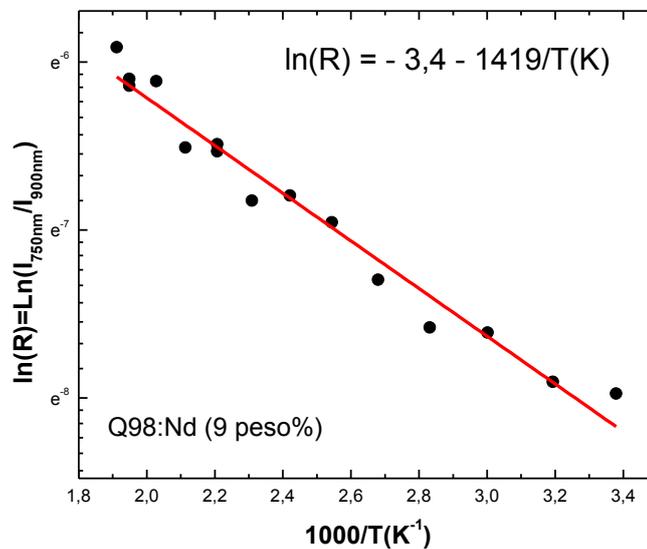
Com o objetivo de analisar a dependência com a temperatura da razão das intensidades de fluorescências das emissões estudadas, medidas de luminescência variando a temperatura de 300 K a ~525 K foram feitas. Para isso, utilizamos um forno peltier para aquecer a amostra de forma controlada e utilizamos um termopar para medi-la. Tomando a RIF das bandas termicamente acopladas, sob condições de baixa potência de bombeio para evitar aquecimento induzido pela absorção laser, obtivemos R com a temperatura na qual o sistema está em equilíbrio térmico. Na Figura 4.5 é apresentado o $\ln(R=I_{750\text{nm}}/I_{900\text{nm}})$ da RIF das bandas centradas em 750 e 900 nm em função do inverso da temperatura. A linha sólida na Figura 4.5 é um ajuste linear. Como podemos observar, obtivemos um comportamento linear de $\ln(R=I_{750\text{nm}}/I_{900\text{nm}})$ versus $1/T$. Este comportamento linear é de grande importância para aplicações em sensores de temperatura e já era esperado. Com o ajuste linear, encontramos uma equação que relaciona o $\ln(R)$, e assim R, com a temperatura do sistema, que foi

$$\ln(R=I_{750\text{nm}}/I_{900\text{nm}}) = -3,4 - 1419/T.$$

(4.1)

Uma vez encontrada essa relação, pode-se obter a temperatura na qual o sistema se encontra em equilíbrio térmico diretamente da RIF, R.

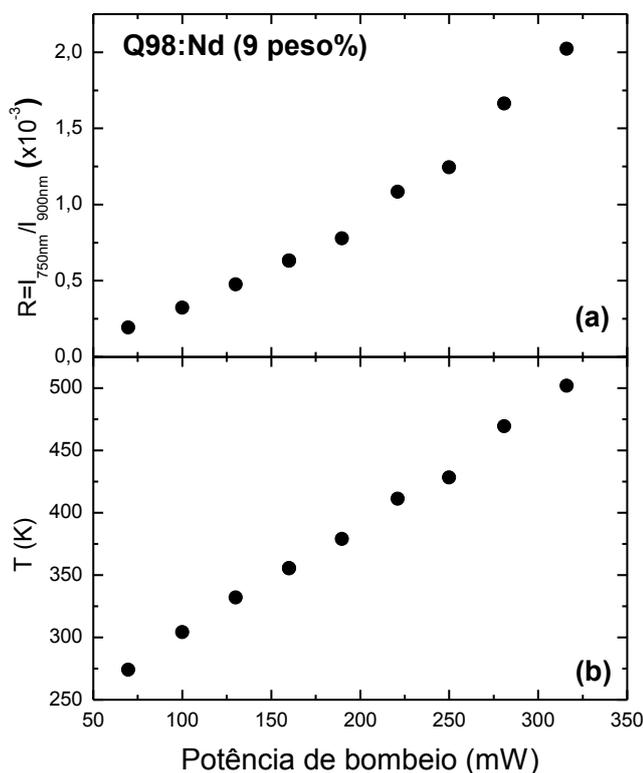
Figura 4.5: $\ln(R=I_{750\text{nm}}/I_{900\text{nm}})$ da RIF das bandas centradas em 750 e 900 nm em função do inverso de T.



Fonte: Autor, 2015.

Na Figura 4.6(a), temos a RIF das bandas centradas em 750 e 900 nm ($R=I_{750\text{nm}}/I_{900\text{nm}}$) em função da potência de bombeio com a amostra em temperatura ambiente. Com a excitação laser, temos um aquecimento local induzido pela absorção laser. Este aquecimento local pode ser observado na RIF devido à redistribuição populacional. Com o aumento da potência de excitação ocorre uma redistribuição populacional dos níveis de energia termicamente acoplados. A absorção laser induz aquecimento local na amostra e esta temperatura local pode ser determinada diretamente pela RIF. Uma vez determinada a equação que relaciona R com a temperatura T do sistema para baixa potência de excitação (Figura 4.5), e com os dados de R em função da potência de bombeio (Figura 4.6(a)), pode-se obter uma relação da temperatura local induzida pela absorção laser com a potência de bombeio.

Figura 4.6: (a) RIF das bandas centradas em 750 e 900 nm, $R=I_{750\text{nm}}/I_{900\text{nm}}$, em função da potência de bombeio. (b) Temperatura local induzida pela absorção laser, em função da potência de bombeio.



Fonte: Autor, 2015.

Na Figura 4.6(b), apresentamos a temperatura local induzida pela absorção laser em função da potência de bombeio. Como podemos observar, um comportamento linear da temperatura local induzida pela absorção laser com respeito à potência de bombeio foi observado. Este comportamento linear é de grande interesse para aplicações práticas com sensores ópticos. É importante salientar que apesar de fazer uso da informação de $\ln(R=I_{750\text{nm}}/I_{900\text{nm}})$ versus $1/T$, e de $R=I_{750\text{nm}}/I_{900\text{nm}}$ versus a potência de bombeio para obter a relação entre T e a potência de bombeio, uma vez encontrado tais relações, ou seja, calibrado o sistema, T pode ser obtido diretamente de $R=I_{750\text{nm}}/I_{900\text{nm}}$. Desta forma, as Figuras 4.5 e 4.6(b) nos remetem a duas aplicações: determinar a temperatura local T na qual o sistema se encontra em equilíbrio térmico e aquecê-lo pontualmente de forma controlada mantendo a temperatura desejada. Estas aplicações são de grande valia quando se deseja estudar comportamento termodinâmico de sistemas biológicos, por exemplo.

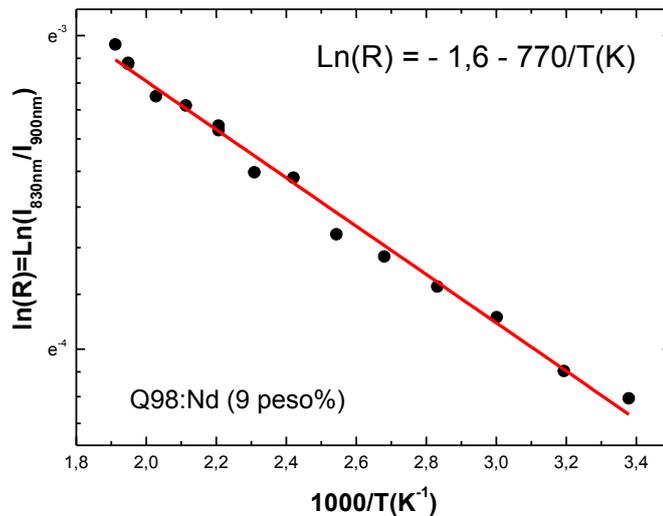
Além da RIF das bandas centradas em 750 e 900 nm ($R=I_{750\text{nm}}/I_{900\text{nm}}$), também estudamos as razões das bandas centradas em 830 e 900 nm ($R=I_{830\text{nm}}/I_{900\text{nm}}$), e 750 e 830 nm ($R=I_{750\text{nm}}/I_{830\text{nm}}$). A mesma abordagem aplicada na RIF das bandas centradas em 750 e 900 nm foram tomadas usando $R=I_{830\text{nm}}/I_{900\text{nm}}$ e $R=I_{750\text{nm}}/I_{830\text{nm}}$, obtendo assim $\ln(R)$ versus $1/T$ no regime de baixa potência de excitação, R em função da potência de bombeio para temperatura ambiente, e assim, com as informações de $R \times T^{-1}$ e $R \times P_{\text{exc}}$, foi relacionado T com a P_{exc} .

Na Figura 4.7, apresentamos o $\ln(R=I_{830\text{nm}}/I_{900\text{nm}})$ em função do inverso da temperatura. A linha sólida na Figura 4.7 é um ajuste linear. Novamente, obtivemos um comportamento linear de $\ln(R=I_{830\text{nm}}/I_{900\text{nm}})$ em função do inverso da temperatura, o que é desejado para aplicações biológicas, como discutido acima. Com o ajuste linear obtivemos uma equação que relaciona $\ln(R=I_{830\text{nm}}/I_{900\text{nm}})$ com o T^{-1} , que foi

$$\ln(R=I_{830\text{nm}}/I_{900\text{nm}}) = -1,6 - 770/T.$$

(4.2)

Figura 4.7: $\ln(R=I_{830\text{nm}}/I_{900\text{nm}})$ em função do inverso da temperatura.

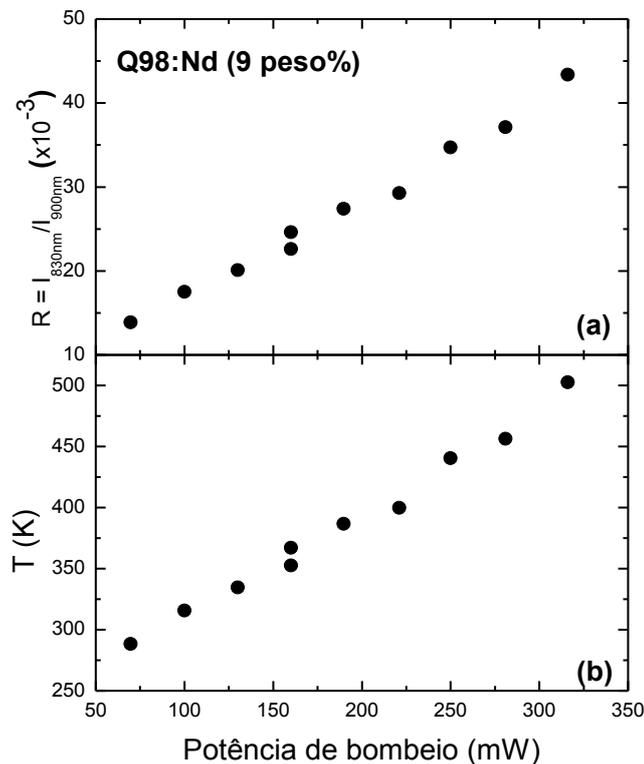


Fonte: Autor, 2015.

Na Figura 4.8(a), temos a RIF das bandas centradas em 830 e 900 nm ($R=I_{830\text{nm}}/I_{900\text{nm}}$) em função da potência de bombeio para temperatura ambiente. Com os

dados de $R=I_{830\text{nm}}/I_{900\text{nm}}$ em função da potência de bombeio, e fazendo uso da equação que relaciona $\ln(R=I_{830\text{nm}}/I_{900\text{nm}})$ com o T^{-1} , $\ln(R=I_{830\text{nm}}/I_{900\text{nm}}) = - 1,6 - 770/T$, obtivemos uma relação de T com a potência de bombeio. Na Figura 4.8(b), apresentamos a temperatura T induzida pela absorção laser em função da potência de bombeio. Novamente, como pode ser observado na Figura 4.8(b), temos um comportamento linear da temperatura induzida pela excitação laser em função da P_{exc} .

Figura 4.8: (a) RIF das bandas centradas em 830 e 900 nm ($R=I_{830\text{nm}}/I_{900\text{nm}}$) em função da potência de bombeio. (b) Temperatura induzida pela absorção laser em função da potência de bombeio.



Fonte: Autor, 2015.

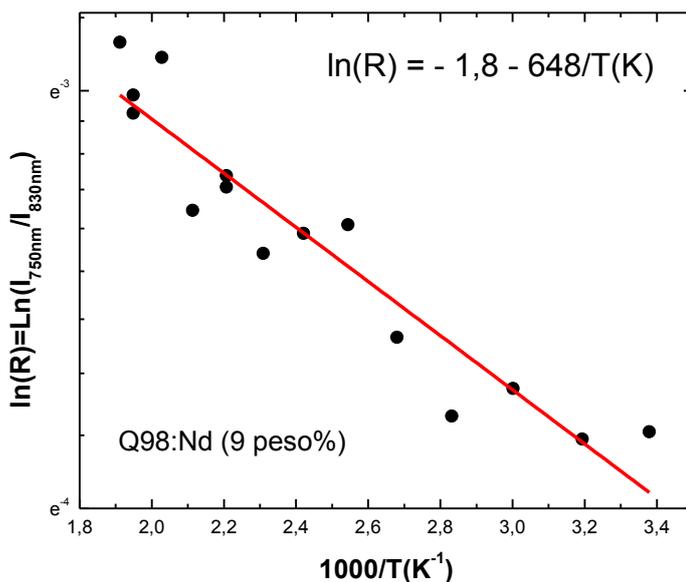
Para a RIF das bandas centradas em 750 e 830 nm ($R=I_{750\text{nm}}/I_{830\text{nm}}$), foram obtidos comportamentos lineares tanto de $\ln(R=I_{750\text{nm}}/I_{830\text{nm}})$ versus T^{-1} quanto de T versus P_{exc} . Na Figura 4.9, apresentamos o $\ln(R=I_{750\text{nm}}/I_{830\text{nm}})$ em função de T^{-1} , onde a linha sólida é um ajuste linear. De forma análoga aos resultados acima, obtivemos um comportamento linear de $\ln(R=I_{750\text{nm}}/I_{830\text{nm}})$ em função do inverso da temperatura. Com

o ajuste linear obtivemos uma equação que relaciona $\ln(R=I_{750\text{nm}}/I_{830\text{nm}})$ com o T^{-1} , que foi

$$\ln(R=I_{750\text{nm}}/I_{830\text{nm}}) = - 1,8 - 648/T. \quad (4.3)$$

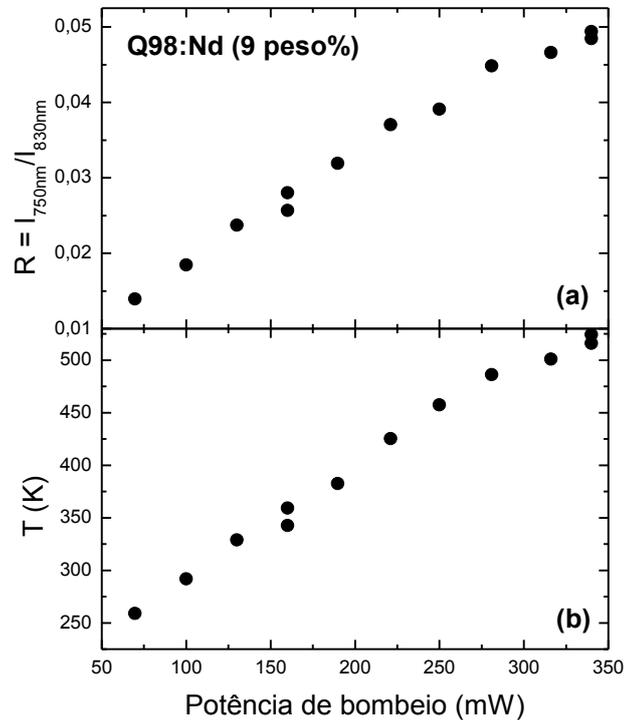
Na Figura 4.10(a) temos a RIF das bandas centradas em 750 e 830 nm ($R=I_{750\text{nm}}/I_{830\text{nm}}$) em função da P_{exc} para temperatura ambiente. Com os dados de $R=I_{750\text{nm}}/I_{830\text{nm}}$ em função da P_{exc} , e fazendo uso da relação de $\ln(R=I_{750\text{nm}}/I_{830\text{nm}})$ com T^{-1} , $\ln(R=I_{750\text{nm}}/I_{830\text{nm}}) = - 1,8 - 648/T$, obtivemos a relação entre T e P_{exc} . Na Figura 4.10(b) apresentamos a temperatura induzida pela absorção laser em função da P_{exc} . Como podemos observar na Figura 4.10(b), um comportamento linear da temperatura induzida pela excitação laser com o aumento da potência de bombeio foi obtido.

Figura 4.9: $\ln(R=I_{750\text{nm}}/I_{830\text{nm}})$ em função do inverso da temperatura. A linha sólida é um ajuste linear.



Fonte: Autor, 2015.

Figura 4.10: (a) RIF das bandas centradas em 750 e 830 nm, $R=I_{750\text{nm}}/I_{830\text{nm}}$, em função da P_{exc} . (b) temperatura induzida pela absorção laser em função da potência de bombeio.



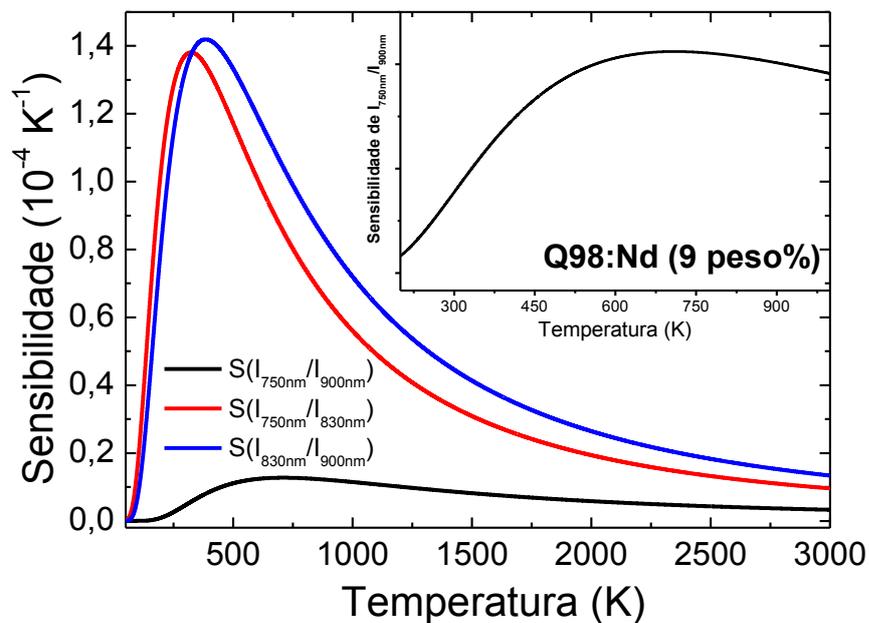
Fonte: Autor, 2015.

Os resultados obtidos mostram que as razões das intensidades de luminescência das bandas centradas em 750 e 900 nm ($R=I_{750\text{nm}}/I_{900\text{nm}}$), 830 e 900 nm ($R=I_{830\text{nm}}/I_{900\text{nm}}$), bem como 750 e 830 nm ($R=I_{750\text{nm}}/I_{830\text{nm}}$) podem ser aplicados como sensores ópticos de temperatura. A grande diferença entre as três razões está no *gap* de energia entre seus respectivos níveis de energia. Como o *gap* de energia (ΔE_{21}) entre as transições determina diretamente a sensibilidade térmica do sistema, as razões possuem sensibilidades térmicas distintas. Com isso, a depender da aplicação desejada pode-se escolher as transições mais apropriadas para a faixa de temperatura que se deseja operar.

A sensibilidade térmica pode ser obtida pela Eq. (2.38), $S = R \left(\frac{\Delta E_{21}}{k_B T^2} \right)$, que é a derivada da equação de $R(T)$ com respeito a temperatura, obtida a partir dos dados

experimentais, $S = \frac{dR(T)}{dT}$. Por questão de simplicidade, optamos por obter S isolando R nas equações obtidas por ajuste linear dos dados experimentais, Eqs. (4.1), (4.2) e (4.3), calculando a derivada de R com respeito a T. Na Figura 4.11, apresentamos a sensibilidade térmica em função da temperatura para as RIF $R=I_{750nm}/I_{900nm}$, $R=I_{750nm}/I_{830nm}$ e $R=I_{830nm}/I_{900nm}$.

Figura 4.11: Sensibilidade térmica em função da temperatura para as RIF $R=I_{750nm}/I_{900nm}$, $R=I_{750nm}/I_{830nm}$ e $R=I_{830nm}/I_{900nm}$. No inset, temos a região de máximo da sensibilidade, $S(I_{750nm}/I_{900nm})$, da razão $R=I_{750nm}/I_{900nm}$.



Fonte: Autor, 2015.

Como podemos observar na Figura 4.11, o pico da sensibilidade térmica das razões $R=I_{750nm}/I_{830nm}$ e $R=I_{830nm}/I_{900nm}$ encontram-se em região de menor temperatura. A razão $R=I_{750nm}/I_{830nm}$, apresenta o pico da sensibilidade $S(I_{750nm}/I_{830nm})$ em torno de 330 K, e $R=I_{830nm}/I_{900nm}$ possui o pico da sensibilidade $S(I_{830nm}/I_{900nm})$ em torno de 387 K. Já a razão $R=I_{750nm}/I_{900nm}$, apresenta o pico da sensibilidade $S(I_{750nm}/I_{900nm})$ em região de temperaturas mais elevadas do que as razões $R=I_{750nm}/I_{830nm}$ e $R=I_{830nm}/I_{900nm}$, em torno de 710 K. Isso porque o *gap* de energia entre os níveis $^4F_{7/2}$ e $^4F_{3/2}$ ($\Delta E_{750nm,900nm}$) é maior do que o *gap* de energia entre os níveis $^4F_{7/2}$ e $^4F_{5/2}$

($\Delta E_{750nm,830nm}$), e ${}^4F_{5/2}$ e ${}^4F_{3/2}$ ($\Delta E_{830nm,900nm}$). Além disso, $C = \frac{h\nu_{20}\beta_{20}A_{20}g_2}{h\nu_{10}\beta_{10}A_{10}g_1}$ e, portanto, $R = Ce^{\left(\frac{-\Delta E_{21}}{k_B T}\right)}$, dependem dos parâmetros do nível, como da energia dos fótons associados a esta transição ($h\nu_{ij}$), da razão de ramificação (β_{ij}), da probabilidade de emissão (A_{ij}) e da degenerescência (g_i). No *inset* da Figura 4.11, é apresentada a região de máximo da sensibilidade, $S(I_{750nm}/I_{900nm})$, da razão $R=I_{750nm}/I_{900nm}$. Como podemos observar no *inset* da Figura 4.11, apesar de $R=I_{750nm}/I_{900nm}$ apresentar menor sensibilidade, quando comparado às sensibilidades $S(I_{750nm}/I_{830nm})$ e $S(I_{830nm}/I_{900nm})$, a razão $R=I_{750nm}/I_{900nm}$ possui o pico de $S(I_{750nm}/I_{900nm})$ bem mais suave, o que pode ser favorável em aplicações que se deseja sensibilidade mais estável em maior intervalo de temperatura. Uma vez conhecendo as regiões de temperatura de maior sensibilidade térmica das RIF, podem-se escolher as transições mais apropriadas para a região de temperatura em que se deseja trabalhar.

4.4. Conclusões do Capítulo

Em resumo, neste capítulo realizamos um estudo sobre a aplicação de materiais dopados com Nd^{3+} como sensores ópticos de temperatura, baseados na Razão das Intensidades de Fluorescência dos níveis de energia ${}^4F_{3/2}$, ${}^4F_{5/2}$ e ${}^4F_{7/2}$ do Nd^{3+} , analisando as emissões com picos centrados em 750, 830 e 900 nm, oriundas das transições ${}^4F_{7/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$, ${}^4F_{5/2} + {}^2H_{9/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ e ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$, respectivamente. Foi observada uma dependência linear de $\ln(R)$ com o inverso da temperatura para as razões $R=I_{750nm}/I_{830nm}$, $R=I_{830nm}/I_{900nm}$ e $R=I_{750nm}/I_{900nm}$. Além do comportamento linear de $\ln(R)$ com a temperatura para todas as três razões, foi observado também um comportamento linear da temperatura local induzida pela absorção laser com respeito à potência de bombeio. O vidro fosfato Q-98 dopado com Nd^{3+} investigado apresentou boas perspectivas para aplicações em termometria óptica. Foi observada dependência da sensibilidade térmica, bem como do intervalo de temperatura de máxima sensibilidade, com os níveis de energia considerados.

Com o fato das emissões dos níveis de energia ${}^4F_{3/2}$, ${}^4F_{5/2}$ e ${}^4F_{7/2}$ do Nd^{3+} casarem com a primeira janela biológica, colaborando com o fato da principal banda de absorção do Nd^{3+} (~800 nm) também casar com a primeira janela biológica, mostramos que materiais dopados com Nd^{3+} são sistemas promissores para sensores ópticos de temperatura baseados na RIF com grande potencial para aplicações em sistemas

biológicos, devido à vantagem de poder operar com a excitação laser, bem como a emissão, dentro da primeira janela biológica. A partir destes resultados, podemos concluir que materiais dopados com Nd^{3+} apresentam grande potencial para aplicações como sensores ópticos de temperatura, possibilitando determinar a temperatura do sistema e aquecê-los de forma controlada.

REFERÊNCIAS

- [1] dos Santos, P.V., et al., *Optical thermometry through infrared excited upconversion fluorescence emission in Er^{3+} - and Er^{3+} - Yb^{3+} -doped chalcogenide glasses*. Ieee Journal of Quantum Electronics, 1999. **35**(3): p. 395-399.
- [2] P. V. dos Santos, M.T.d.A., A. S. Gouveia-Neto, J. A. M. Neto, and A. S. B. Sombra, *Appl. Phys. Lett.*, 1998. **73**: p. 578
- [3] Alencar, M.A.R.C., et al., *Er^{3+} -doped BaTiO_3 nanocrystals for thermometry: Influence of nanoenvironment on the sensitivity of a fluorescence based temperature sensor*. Applied Physics Letters, 2004. **84**(23): p. 4753-4755.
- [4] Wang, S.P., S. Westcott, and W. Chen, *Nanoparticle luminescence thermometry*. Journal of Physical Chemistry B, 2002. **106**(43): p. 11203-11209.
- [5] Gota, C., et al., *Hydrophilic Fluorescent Nanogel Thermometer for Intracellular Thermometry*. Journal of the American Chemical Society, 2009. **131**(8): p. 2766.
- [6] Lan, Y.C., et al., *Nanothermometer Using Single Crystal Silver Nanospheres*. Advanced Materials, 2009. **21**(47): p. 4839.
- [7] Lee, J. and N.A. Kotov, *Thermometer design at the nanoscale*. Nano Today, 2007. **2**(1): p. 48-51.
- [8] Han, B., et al., *Development of Quantum Dot-Mediated Fluorescence Thermometry for Thermal Therapies*. Annals of Biomedical Engineering, 2009. **37**(6): p. 1230-1239.
- [9] Singh, S.K., K. Kumar, and S.B. Rai, *Er^{3+} / Yb^{3+} codoped Gd_2O_3 nanophosphor for optical thermometry*. Sensors and Actuators a-Physical, 2009. **149**(1): p. 16-20.
- [10] Maestro, L.M., et al., *CdSe Quantum Dots for Two-Photon Fluorescence Thermal Imaging*. Nano Letters, 2010. **10**(12): p. 5109-5115.
- [11] Vetrone, F., et al., *Temperature Sensing Using Fluorescent Nanothermometers*. Acs Nano, 2010. **4**(6): p. 3254-3258.
- [12] Maestro, L.M., et al., *CdTe Quantum Dots as Nanothermometers: Towards Highly Sensitive Thermal Imaging*. Small, 2011. **7**(13): p. 1774-1778.
- [13] Jaque, D. and F. Vetrone, *Luminescence nanothermometry*. Nanoscale, 2012. **4**(15): p. 4301-4326.
- [14] Brites, C.D.S., et al., *Thermometry at the nanoscale*. Nanoscale, 2012. **4**(16): p. 4799-4829.
- [15] Rocha, U., et al., *Subtissue Thermal Sensing Based on Neodymium-Doped LaF_3 Nanoparticles*. Acs Nano, 2013. **7**(2): p. 1188-1199.

- [16] Zhang, Z.Y., et al., *Temperature-Dependence of the Yag-Cr³⁺ Fluorescence Lifetime over the Range 77 to 900k*. Physical Review B, 1995. **51**(5): p. 2656-2660.
- [17] Zhang, Z.Y., et al., *Erbium-doped intrinsic fiber sensor for cryogenic temperature measurement*. Sensors and Actuators a-Physical, 1998. **71**(3): p. 183-186.
- [18] Sun, T., et al., *Ytterbium-based fluorescence decay time fiber optic temperature sensor systems*. Review of Scientific Instruments, 1998. **69**(12): p. 4179-4185.
- [19] Rocha, U., et al., *Neodymium-Doped LaF₃ Nanoparticles for Fluorescence Bioimaging in the Second Biological Window*. Small, 2014. **10**(6): p. 1141-1154.
- [20] Wawrzynczyk, D., et al., *Neodymium(III) doped fluoride nanoparticles as non-contact optical temperature sensors*. Nanoscale, 2012. **4**(22): p. 6959-6961.
- [21] Jacinto, C., *Caracterização termo-óptica de materiais lasers usando a técnica de lente térmica*. 2006, IFSC/USP: São Carlos. p. 2006.

5. NANOTERMOMETRIA ÓPTICA POR TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA ENTRE Nd^{3+} E Yb^{3+} EM ESTRUTURAS CORE E CORE-SHELL DE NANOCRISTAIS DE LaF_3

5.1. Introdução

Atualmente, materiais co-dopados com terras-raras (TRs), formando sistema sensibilizador e ativador, têm sido amplamente explorados devido ao grande potencial de aplicações em sistemas biológicos, sobretudo em biosensores e bioimagens [1-5]. De forma geral, nesses sistemas os íons sensibilizadores absorvem fótons no infravermelho próximo (NIR) e, posteriormente, transferem esta energia para os íons ativadores [5-7]. Devido à transferência de energia os íons ativadores são promovidos para estados mais energéticos, de onde podem decair radiativamente emitindo fótons de maior energia localizados nas regiões do ultravioleta, visível, ou infravermelho próximo (NIR). Tais processos têm sido amplamente explorados em nanopartículas co-dopadas com íons TRs para aplicações em biosensores ópticos de temperatura e bioimagens [8-11].

Dentre os íons TRs usados em sistemas sensibilizadores ativadores, o Yb^{3+} é um dos mais aplicados como sensibilizador, sendo na maioria dos casos combinado com Er^{3+} , Tm^{3+} ou Nd^{3+} . Entretanto, o Yb^{3+} possui um único estado excitado ($^2\text{F}_{5/2}$) com uma banda de absorção com pico centrado em 980 nm ($^2\text{F}_{7/2} \rightarrow ^2\text{F}_{5/2}$) que casam com a região de forte absorção da água (950 - 1000 nm), o que gera certos desafios para aplicá-lo em sistemas biológicos.

No intuito de evitar tais danos, têm sido propostos sistemas co-dopados com $\text{Yb}^{3+}/\text{Nd}^{3+}$ aplicando o Nd^{3+} como sensibilizador. Assim, explorando a transferência de energia eficiente entre os íons de Nd^{3+} e Yb^{3+} , pode-se trabalhar com comprimentos de onda fora da região de alta absorção da água sem comprometer a eficiência da excitação laser [12, 13]. O Nd^{3+} possui bandas de absorção no NIR com picos centrados em 750, 808 e 900 nm, correspondentes às transições do nível $^4\text{I}_{9/6}$ para os níveis $^4\text{F}_{7/2}$, $^4\text{F}_{5/2}$, e $^4\text{F}_{3/2}$, respectivamente. Estes comprimentos de onda estão fora da região de alta absorção da água e casam com a primeira janela biológica, o que evita os efeitos danosos devido ao aquecimento indesejado oriundo da excitação laser e aumenta a penetração da excitação no tecido biológico. No entanto, apesar da larga seção de choque de absorção do Nd^{3+} , e da alta eficiência de transferência de energia do Nd^{3+}

para o Yb^{3+} , a introdução de Nd^{3+} como sensibilizador pode suprimir a emissão, devido à transferência de energia do Yb^{3+} para o Nd^{3+} (*back transfer*) [14]. A eficiência da transferência de energia direta e reversa (*back transfer*) pode ser controlada separando espacialmente o íon ativador (Yb^{3+}) do sensibilizador (Nd^{3+}) fazendo uso de estrutura núcleo@casca (*Core@shell*) [15]. Estruturas *Core@Shell* têm sido amplamente estudadas com o intuito de aprimorar/controlar a transferência de energia entre sensibilizador e ativador, evitando o efeito indesejado de *back transfer*, otimizando assim a eficiência de fluorescência. Recentemente, estudos em materiais com estrutura *Core@Shell* usando o Nd^{3+} como íon sensibilizador têm mostrado alta eficiência de luminescência com excitação laser em 800 nm [5, 16-19]. Desta forma, por evitar tais efeitos indesejados, aliado ao fato das principais bandas de absorção do Nd^{3+} casarem com a primeira e segunda janelas biológicas, e a alta eficiência de transferência de energia entre íons de Yb^{3+} - Nd^{3+} , sistemas em estruturas *Core@Shell* co-dopados com $\text{Yb}^{3+}/\text{Nd}^{3+}$ apresentam grandes vantagens em aplicações biológicas.

Neste capítulo, apresentaremos um estudo sobre a eficiência de transferência de energia entre íons de Nd^{3+} e Yb^{3+} , em nanopartículas LaF_3 (Fluoreto de Lântano) com estrutura *Core@Shell* co-dopadas com $\text{Yb}^{3+}/\text{Nd}^{3+}$, avaliando o comportamento da razão das intensidades de emissão do Yb^{3+} (${}^2\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2}$) e do Nd^{3+} (${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$) com a temperatura, tendo como objetivo explorar sua possível aplicação como sensor óptico de temperatura aplicáveis em sistemas biológicos.

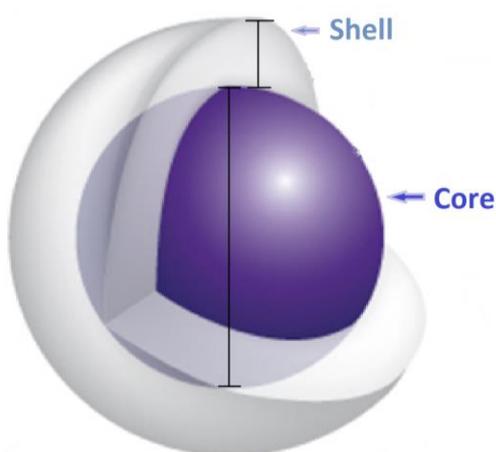
5.2. Amostra e aparato experimental

5.2.1. Amostra de LaF_3 co-dopadas com Nd^{3+} e Yb^{3+} em estrutura *Core@Shell*

De forma geral, materiais com estrutura *Core@Shell* consistem de um núcleo formado por um tipo de material, envolvido por uma casca formada por outro. A configuração *Core@Shell* confere novas características e funcionalidades a materiais com tal estrutura. Com o controle do tamanho do núcleo e da espessura da casca da estrutura *Core@Shell*, por exemplo, pode-se ajustar propriedades físicas e químicas desses materiais, como propriedades óticas, magnéticas e catalíticas. Partículas em estrutura *Core@Shell* têm sido amplamente aplicadas em várias áreas da ciência e tecnologia devido sua versatilidade de aplicações, sendo empregado em gravação magnética, liberadores inteligentes de fármacos, contraste de imagem por ressonância magnética e cristais fotônicos [20-22].

Em nosso trabalho estudamos um conjunto de amostras de LaF_3 co-dopadas com Nd^{3+} e Yb^{3+} em estrutura *Core@Shell*. As nanopartículas de LaF_3 foram sintetizadas pelo método de co-precipitação de química húmida, a partir de Cloreto de Lantânio (III) (LaCl_3 , 99,9%), Cloreto de Neodímio (NdCl_3 , 99,9%) e Fluoreto de Amônio (NH_4F , 99,9%), adquiridos em alta pureza da Sigma-Aldrich. Após a síntese as nanopartículas foram tratadas termicamente a 400°C . Esse tratamento foi realizado para que fosse possível melhorar a cristalinidade e reduzir os defeitos superficiais das mesmas.

Figura 5.1: Estrutura *Core@Shell* das amostras estudadas.



Fonte: Autor, 2015.

Tabela 5.1: Descrição de amostras de LaF_3 co-dopadas com Nd^{3+} e Yb^{3+} em estrutura *Core@Shell*.

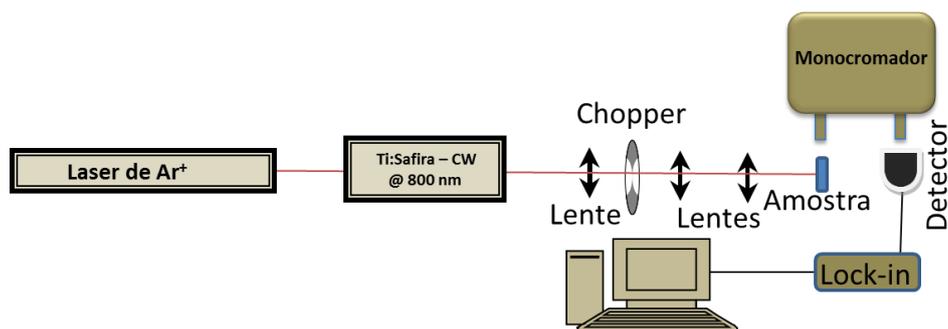
Amostra	Core	Shell
$\text{LaF}_3:10\text{Nd}$	$\text{LaF}_3:10\% \text{Nd}$	--
$\text{LaF}_3:10\text{Nd} - 5 \text{ Yb}$	$\text{LaF}_3:10\% \text{Nd} - 5\% \text{Yb}$	--
$\text{LaF}_3:10\text{Nd} - 10\text{Yb}$	$\text{LaF}_3:10\% \text{Nd} - 10\% \text{Yb}$	--
$\text{LaF}_3:10\text{Nd} - 20\text{Yb}$	$\text{LaF}_3:10\% \text{Nd} - 20\% \text{Yb}$	--
$\text{LaF}_3:10\text{Nd} - 30\text{Yb}$	$\text{LaF}_3:10\% \text{Nd} - 30\% \text{Yb}$	--
$\text{LaF}_3:10\text{Nd}@ \text{LaF}_3:10\text{Yb}$	$\text{LaF}_3:10\% \text{Nd}$	$\text{LaF}_3:10\% \text{Yb}$
$\text{LaF}_3:10\text{Yb}@ \text{LaF}_3:10\text{Nd}$	$\text{LaF}_3:10\% \text{Yb}$	$\text{LaF}_3:10\% \text{Nd}$

Fonte: Autor 2015.

5.2.2. Aparatos e medidas experimentais

As medidas de luminescência foram realizadas nas regiões de 840-1400 nm. Um laser de Ti:Saphire, bombeado por um laser de Ar⁺, foi utilizado como fonte de excitação sintonizado em 800 nm. Os sinais luminescentes foram dispersos por um monocromador iHR320 da Horiba, detectado com um detector InGaAs (IAG-030-TE2-H) da Electro-Optical Systems Inc e amplificado por um lock-in da Stanford Research modelo SR530. Na Figura 5.2 é apresentado o *setup* experimental utilizado nas medidas de fluorescência.

Figura 5.2: Setup experimental utilizado nas medidas de fluorescência.



Fonte: Autor, 2015.

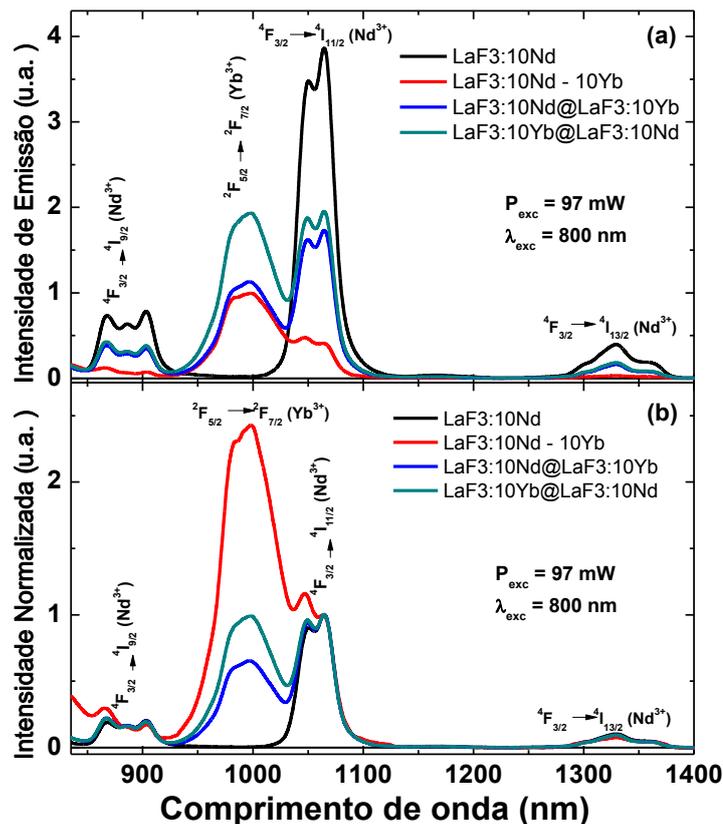
5.3. Resultados e discussões

5.3.1. Intensidade de emissão comparativas dos nanocristais de Fluoreto de Lantânio LaF₃:Nd³⁺/Yb³⁺

Na Figura 5.3(a), apresentamos os espectros de emissão dos nanocristais de Fluoreto de Lantânio LaF₃ dopados com íons de Nd³⁺ e Yb³⁺, obtidos em mesmas condições experimentais sob potência de bombeio de 97 mW e comprimento onda de excitação de 799,3 nm. Nesta figura, são apresentadas as emissões centradas em 890, 1064 e 1330 nm, oriundas das transições ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$, ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ e ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ do Nd³⁺, respectivamente, e a emissão centrada em 990 nm devido à transição ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$ do Yb³⁺. Como podemos observar na Figura 5.3(a), a amostra LaF₃:10Nd, contendo apenas Nd³⁺ na estrutura *Core*, possui maior intensidade de emissão quando comparada as demais amostras estudadas. Este resultado já era esperado por não haver perdas por transferência de energia do Nd³⁺ para o Yb³⁺. Ainda na Figura 5.3(a), a transferência de

energia do Nd^{3+} para o Yb^{3+} pode ser observada nas emissões das amostras $\text{LaF}_3:10\text{Nd}-10\text{Yb}$, contendo Nd^{3+} e Yb^{3+} na estrutura *Core*, $\text{LaF}_3:10\text{Nd}@LaF_3:10\text{Yb}$, contendo Nd^{3+} no *Core* e Yb^{3+} no *Shell*, e $\text{LaF}_3:10\text{Yb}@LaF_3:10\text{Nd}$, com Yb^{3+} no *Core* e Nd^{3+} no *Shell*. Como podemos observar, a configuração $\text{LaF}_3:10\text{Nd}-10\text{Yb}$ apresenta maior transferência de energia para os íons de Yb, no entanto, possui menor intensidade de emissão. Ou seja, apesar de apresentar maior transferência de energia entre Nd-Yb, possui maior *quenching* da luminescência devido à probabilidade maior de TE entre íons do mesmo tipo e também transferência reversa de energia (*back transfer*), pois os íons devem estar mais próximos um do outro. Já as configurações $\text{LaF}_3:10\text{Nd}@LaF_3:10\text{Yb}$ e $\text{LaF}_3:10\text{Yb}@LaF_3:10\text{Nd}$, como pode ser observado na Figura 5.3(a), apresentam menor *quenching* de luminescência devido à estrutura *Core@Shell* e um controle maior da transferência de energia.

Figura 5.3: (a) Espectros de emissão dos nanocristais de Fluoreto de Lantânio LaF_3 dopados com íons de Nd^{3+} e Yb^{3+} , obtidos em mesmas condições experimentais sob potência de bombeio de 97 mW e comprimento de onda de excitação de 799,3 nm. (b) Intensidade de emissão normalizada em 1064 nm.

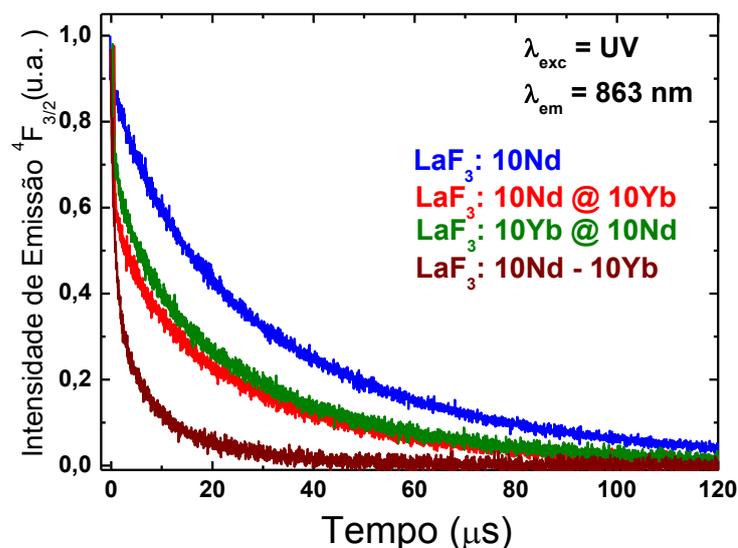


Fonte: Autor, 2015.

Uma forma de melhor visualizar a transferência de energia entre os íons de Nd e Yb é normalizando os espectros de emissão pela intensidade de emissão em 1064 nm, oriunda da transição ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ do Nd^{3+} . Na Figura 5.3(b), apresentamos a intensidade de emissão normalizada pela intensidade de emissão em 1064 nm. Como podemos ver na Figura 5.3(b), a configuração $LaF_3:10Nd-10Yb$ apresenta uma maior transferência de energia do Nd^{3+} para o Yb^{3+} . Já no sistema *Core@Shell*, a configuração com o Yb^{3+} no *Core* e Nd^{3+} no *Shell* ($LaF_3:10Yb@LaF_3:10Nd$) confere maior transferência de energia do Nd^{3+} para o Yb^{3+} , quando comparado a configuração com o Nd^{3+} no *Core* e Yb^{3+} no *Shell* ($LaF_3:10Nd@LaF_3:10Yb$). Além da maior transferência de energia entre Nd-Yb, na configuração $LaF_3:10Yb@LaF_3:10Nd$, ela também apresenta maior intensidade de emissão.

Na Figura 5.4, apresentamos o tempo de vida de fluorescência do nível ${}^4F_{3/2}$ dos íons de Nd^{3+} presentes nos nanocristais de Fluoreto de Lantânio LaF_3 estudados. Como podemos observar, a amostra $LaF_3:10Nd$, contendo apenas Nd^{3+} na estrutura *Core*, apresenta maior tempo de vida de emissão do nível ${}^4F_{3/2}$. Com a presença dos íons de Yb^{3+} , passa-se a existir transferência de energia do Nd^{3+} para o Yb^{3+} , evidentemente, diminuindo o tempo de vida do nível ${}^4F_{3/2}$ do Nd^{3+} . A amostra com configuração $LaF_3:10Nd-10Yb$ apresenta o menor tempo de vida do nível ${}^4F_{3/2}$ dentre todas as amostras. Isso porque, nesta configuração, existe uma maior transferência de energia dos íons de Nd^{3+} para os íons de Yb^{3+} já que não existe nenhuma blindagem entre eles, ou seja, os íons devem inclusive estar mais próximos do que nos demais casos. Já nas configurações *Core@Shell*, observamos o quanto tal configuração melhora a duração do tempo de vida do nível ${}^4F_{3/2}$ devido à separação especial entre Nd^{3+} e Yb^{3+} , sobretudo na configuração com Yb^{3+} no *Core*.

Figura 5.4: Tempo de vida de emissão do nível $^4F_{3/2}$ do Nd^{3+} .

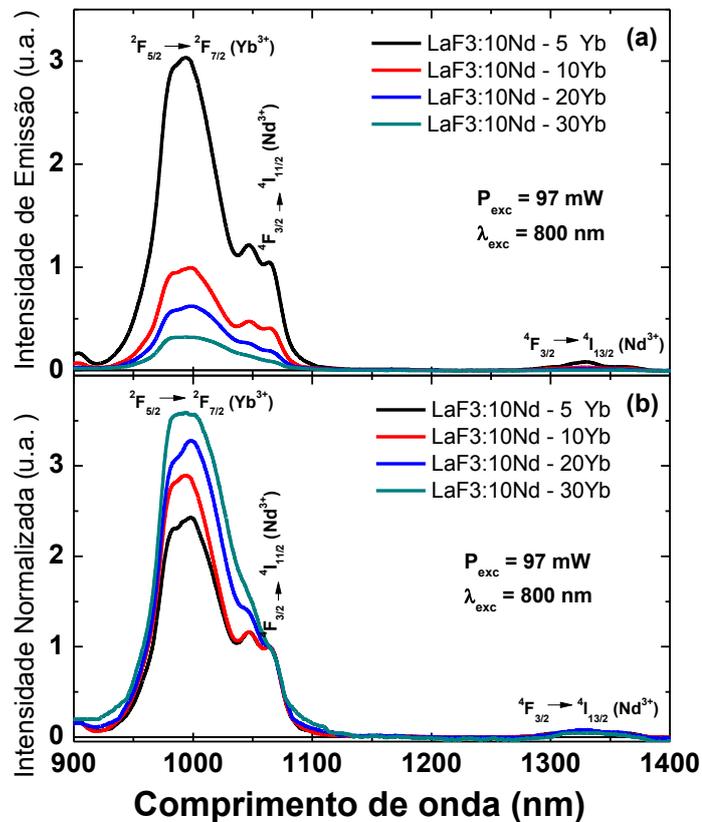


Fonte: Autor, 2015.

A menor eficiência de luminescência da amostra $LaF_3:10Nd-10Yb$, em comparação com as amostras em estrutura *Core@Shell* na Figura 5.3(a), é atribuída ao processo de *self-quenching* que origina-se de mecanismos não-radiativos, tais como relaxação cruzada e migração de energia nos íons de Nd^{3+} e também transferência de energia para o Yb^{3+} , bem como transferência de energia para “armadilhas”, sítios favoráveis à perda de energia, e radicais de OH [23-26]. Uma vez que estes processos não radiativos dependem fortemente da distância entre os íons e da presença de impurezas, a blindagem *Shell* faz reduzir as perdas. Também pode-se ver o efeito de *self-quenching* aumentando a concentração de íons, ou seja, reduzindo a distância entre os íons. Os efeitos danosos destes mecanismos não radiativos na intensidade de luminescência podem ser observados na Figura 5.5(a), em que é apresentado a intensidade de luminescência da amostra $LaF_3:10Nd-xYb$ para várias concentrações de Yb^{3+} ($x = 5, 10, 20$ e 30 % mol). Como podemos observar, à medida que se aumenta a concentração de Yb^{3+} tem-se uma diminuição acentuada da intensidade de fluorescência. Por outro lado, o aumento da concentração de Yb^{3+} ocasiona um aumento da transferência de energia $Nd^{3+} \rightarrow Yb^{3+}$.

O aumento da transferência de energia do Nd^{3+} para o Yb^{3+} com o aumento da concentração de Yb^{3+} pode ser melhor visualizado normalizando os espectros de emissão pela intensidade de emissão em 1064 nm. Na Figura 5.5(b), apresentamos a intensidade de emissão da amostra $\text{LaF}_3:10\text{Nd}-x\text{Yb}$ ($x = 5, 10, 20$ e 30 % mol) normalizada. Como podemos observar, com o aumento da concentração de Yb^{3+} , temos um aumento da transferência de energia do Nd^{3+} para o Yb^{3+} , o que resulta em uma maior emissão do nível $^2\text{F}_{5/2}$ do Yb^{3+} . Este aumento da transferência de energia entre $\text{Nd}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$ pode ser favorável em certas aplicações em que se deseja maior população no nível emissor do Yb^{3+} .

Figura 5.5: (a) Intensidade de luminescência da amostra $\text{LaF}_3:10\text{Nd}-x\text{Yb}$ para várias concentrações de Yb^{3+} ($x = 5, 10, 20$ e 30 % mol). (b) Intensidade de emissão da amostra $\text{LaF}_3:10\text{Nd}-x\text{Yb}$ normalizada pela intensidade de emissão em 1064 nm.

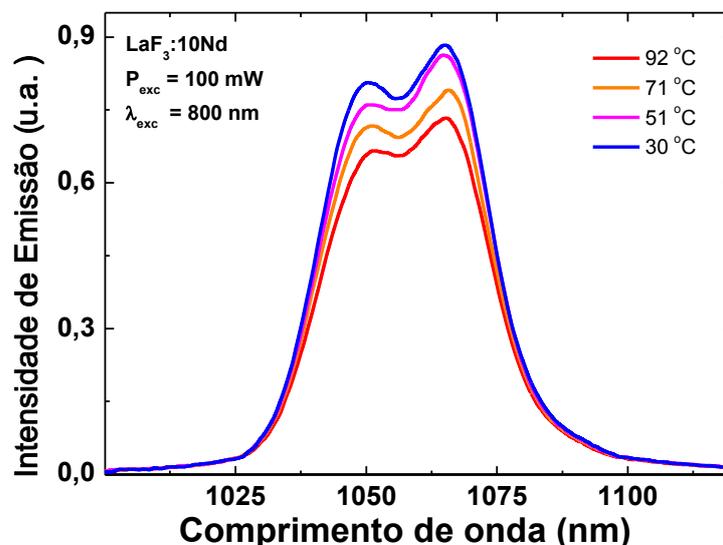


Fonte: Autor, 2015.

Em sistemas co-dopados com Nd^{3+} e Yb^{3+} a eficiência da transferência de energia entre Nd-Yb é de extrema importância na eficiência de emissão de sistemas. No entanto, o efeito de *back transfer* aliado aos processos não radiativos de migração de energia e relaxação cruzada, os quais dependem fortemente da distância entre os íons, provocam substancial supressão da luminescência (*quenching* da luminescência). Como pode ser observada na Figura 5.3(a), a estrutura *Core/Shell* apresenta maior intensidade de emissão por minimizar a ocorrência de tais processos, uma vez que separa espacialmente os íons ativadores (Yb^{3+}) e sensibilizadores (Nd^{3+}).

Em geral, sistemas dopados com Nd^{3+} , ou com Yb^{3+} , apresentam uma diminuição das intensidades de emissão do nível $^4\text{F}_{3/2}$ do Nd^{3+} , e do nível $^2\text{F}_{5/2}$ do Yb^{3+} , com o aumento da temperatura. Essa diminuição das intensidades de emissão com a temperatura é atribuída ao aumento da taxa de decaimento por multifônons (W_{mf}), a qual, como discutido na seção 2.2.2, depende fortemente da temperatura. Desta forma, com o aumento da temperatura, temos um aumento da taxa total de decaimento não radiativa devido ao aumento acentuado das transições por multifônons, resultando em uma diminuição na intensidade de emissão [27, 28]. Na Figura 5.6, apresentamos a intensidade de luminescência da amostra $\text{LaF}_3:10\text{Nd}$ para várias temperaturas onde observamos uma diminuição da intensidade de emissão com o aumento da temperatura. Como abordado acima, esta diminuição da intensidade com a temperatura é atribuída ao aumento acentuado das transições por multifônons, as quais dependem fortemente da temperatura. Como serão mostradas ao longo do capítulo, todas as amostras apresentaram uma diminuição da intensidade de emissão com o aumento da temperatura.

Figura 5.6: Intensidade de luminescência da amostra LaF₃:10Nd para várias temperaturas.



Fonte: Autor, 2015.

A temperatura também pode exercer forte influência na transferência de energia entre os íons de Nd-Yb, de modo que sua dependência com a temperatura pode ser explorada em aplicações de termometria. Como será apresentado a seguir, medidas de luminescência mostraram um comportamento linear da Razão das Intensidades de Florescência (RIF) do Yb³⁺ ($^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$) e do Nd³⁺ ($^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$) com a temperatura em todas as amostras estudadas.

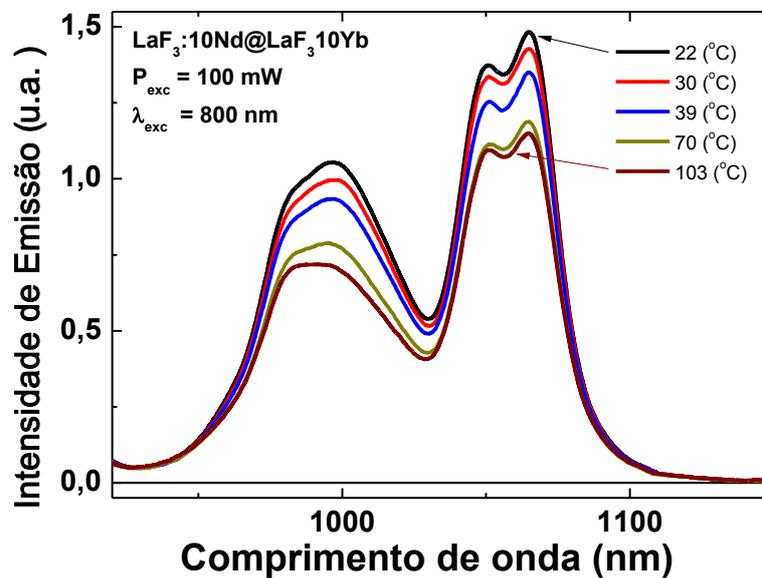
No Capítulo 4, apresentamos um estudo sobre a RIF de dois níveis de energia termicamente acoplados, em que suas populações podem ser descritas em termos da distribuição de população de Boltzmann, sendo a informação da temperatura na qual o sistema está em equilíbrio térmico obtida a partir desta razão [29]. Ao contrário da abordagem realizada no Capítulo 4, em que os níveis estudados do Nd³⁺ eram termicamente acoplados, os níveis de energia $^2F_{5/2}$ e $^4F_{3/2}$ do Yb³⁺ e do Nd³⁺, respectivamente, não são termicamente acoplados entre si, de modo que, neste caso, suas populações não podem ser descritas em termos da distribuição de população de Boltzmann. Desta forma, é importante salientar que, apesar da Razão das Intensidades de Florescência do Yb³⁺ ($^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$) e do Nd³⁺ ($^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$) ter apresentado um

comportamento linear com a temperatura, a mesma não pode ser equacionada pela Eq. (2.37) do Capítulo 2.

5.3.2. RIF das bandas centradas em 990 e 1064 nm da amostra LaF₃:10Nd@LaF₃:10Yb.

Na Figura 5.7, apresentamos o espectro de emissão da amostra LaF₃:10Nd@LaF₃:10Yb, obtido no regime de baixa intensidade de bombeio (100 mW) com excitação em 800,5 nm, para várias temperaturas. Como podemos observar, com o aumento da temperatura temos um decréscimo da intensidade de emissão do Nd³⁺, bem como do Yb³⁺.

Figura 5.7: Intensidade de luminescência da amostra LaF₃:10Nd@LaF₃:10Yb, para variás temperaturas.



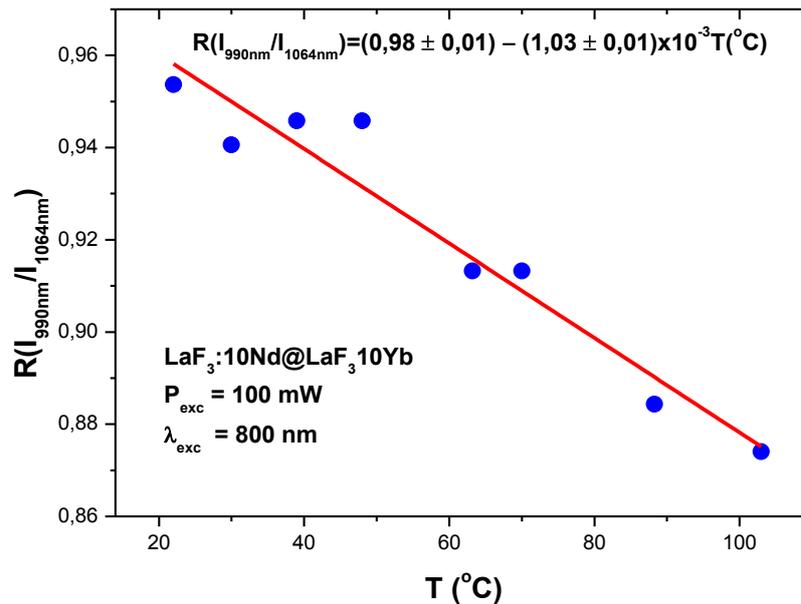
Fonte: Autor, 2015.

Na Figura 5.8, apresentamos a RIF das bandas centradas em 990 nm (²F_{5/2} → ²F_{7/2} do Yb³⁺) e 1064 nm (⁴F_{3/2} → ⁴I_{11/2} do Nd³⁺) em função da temperatura, onde a linha sólida é um ajuste linear. Como podemos observar, na medida em que se aumenta a temperatura do sistema, a emissão oriunda da transição ²F_{5/2} → ²F_{7/2} do Yb³⁺ (990 nm) diminui de forma mais acentuada que a emissão oriunda da transição ⁴F_{3/2} → ⁴I_{11/2} do

Nd^{3+} (1064 nm). Dessa forma, pode-se concluir que: a transferência de energia do Nd^{3+} para o Yb^{3+} , na configuração $\text{LaF}_3:10\text{Nd}@ \text{LaF}_3:10\text{Yb}$, diminui com a temperatura e/ou existe um aumento da transferência de energia reversa $\text{Yb} \rightarrow \text{Nd}$ com a temperatura. No entanto, a RIF das bandas centradas em 990 e 1064 nm apresenta um comportamento linear com o aumento da temperatura, como pode ser observado na Figura 5.8. Este comportamento linear da RIF com a temperatura é de grande interesse de aplicações em termo-sensores em geral. Com o ajuste linear dos dados de R versus T, encontramos uma equação que relaciona a razão $R(I_{990\text{nm}}/I_{1064\text{nm}})$ com a temperatura T na qual o sistema encontra-se em equilíbrio térmico, dada por:

$$R(I_{990\text{nm}}/I_{1064\text{nm}}) = (0,98 \pm 0,01) - (1,03 \pm 0,01) \times 10^{-3}T (\text{°C}). \quad (5.1)$$

Figura 5.8: RIF entre as bandas centradas em 990 nm e 1064 nm em função da temperatura, onde a linha sólida é um ajuste linear.



Fonte: Autor, 2015.

Um parâmetro muito importante em sensores-térmicos é a sua sensibilidade, ou seja, o quanto a grandeza física é sensível a temperatura. A sensibilidade térmica é matematicamente definida como a derivada da razão R com respeito à temperatura,

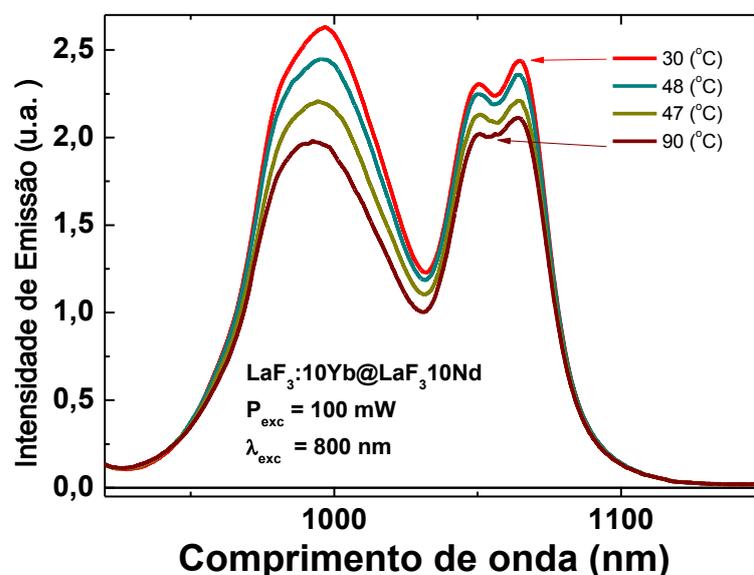
$S = \frac{dR}{dT}$, o que indica a rapidez da resposta do sistema a uma mudança de temperatura. Portanto, a sensibilidade S é dada, neste caso, pelo coeficiente angular da Eq. (5.1). Logo,

$$S_{R(I_{990nm}/I_{1064nm})} = -(1,03 \pm 0,01) \times 10^{-3} (\text{°C}^{-1}). \quad (5.2)$$

5.3.3. RIF das bandas centradas em 990 e 1064 nm da amostra $\text{LaF}_3:10\text{Yb}@ \text{LaF}_3:10\text{Nd}$

Na Figura 5.9, apresentamos o espectro de emissão da amostra $\text{LaF}_3:10\text{Yb}@ \text{LaF}_3:10\text{Nd}$ para várias temperaturas, obtidos com excitação laser em ~ 800 nm e potência de bombeio de 100 mW. Como podemos observar, a intensidade de emissão do Nd^{3+} , bem como do Yb^{3+} , apresentam uma diminuição com o aumento da temperatura.

Figura 5.9: Intensidade de luminescência da amostra $\text{LaF}_3:10\text{Yb}@ \text{LaF}_3:10\text{Nd}$, para várias temperaturas.



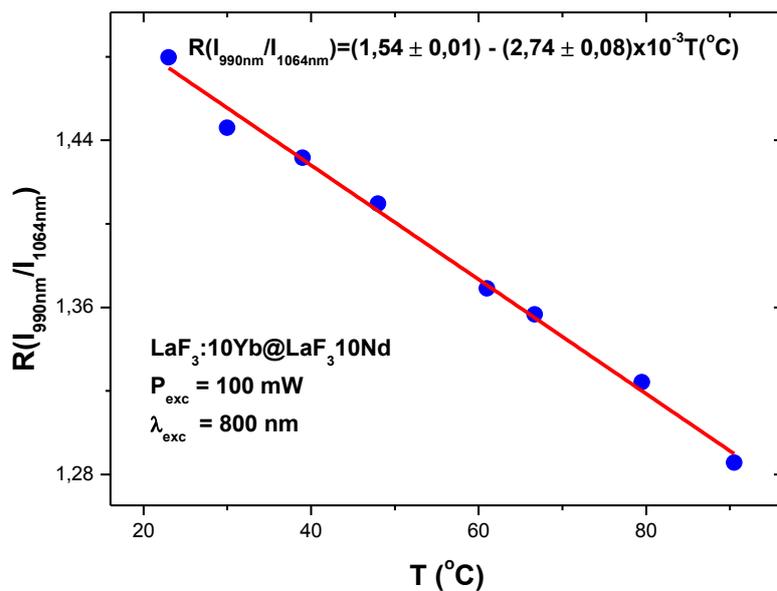
Fonte: Autor, 2015.

Na Figura 5.10, apresentamos a RIF das bandas centradas em 990 e 1064 nm em função da temperatura, onde a linha sólida é um ajuste linear. Como podemos observar na Figura 5.10, assim como na configuração anterior com o Nd^{3+} na estrutura *Core*, a medida que se aumenta a temperatura do sistema, a emissão em 990 nm (${}^2\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2}$) do Yb^{3+} diminui de forma mais acentuada do que a emissão em 1064 nm (${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$) do Nd^{3+} . Ou seja, a transferência de energia do Nd^{3+} para o Yb^{3+} , na configuração $\text{LaF}_3:10\text{Yb}@/\text{LaF}_3:\text{NdYb}$, também diminui com o aumento da temperatura. Como podemos observar na Figura 5.10, a RIF das bandas centradas em 990 e 1064 nm apresenta um comportamento linear com a temperatura. Com o ajuste linear dos dados de R versus T, encontramos a seguinte equação linear:

$$R(I_{990\text{nm}}/I_{1064\text{nm}}) = (1,54 \pm 0,01) - (2,74 \pm 0,08) \times 10^{-3}T \text{ (}^\circ\text{C)}.$$

(5.3)

Figura 5.10: RIF entre as bandas centradas em 990 nm e 1064 nm em função da temperatura, onde a linha sólida é um ajuste linear.



Fonte: Autor, 2015.

Tomando a derivada da Eq. (5.3) com a temperatura T, ou seja, obtendo o coeficiente angular da equação linear de $R(I_{990nm}/I_{1064nm})$ versus T, encontramos a sensibilidade térmica para a amostra $LaF_3:10Yb@LaF_3:NdYb$, dada por:

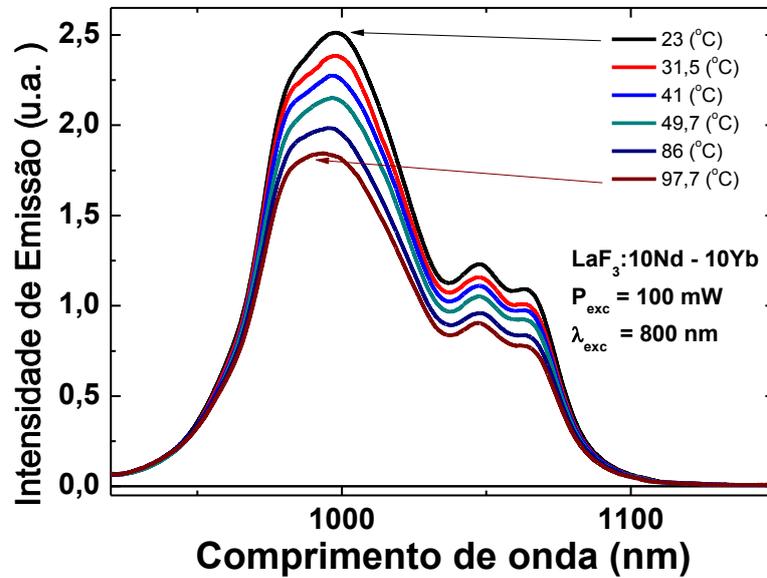
$$S_{R(I_{990nm}/I_{1064nm})} = -(2,74 \pm 0,08) \times 10^{-3} (^\circ C^{-1}). \quad (5.4)$$

A partir das Eqs. (5.2) e (5.4), podemos observar que a amostra $LaF_3:10Yb@LaF_3:NdYb$, com Yb^{3+} no *Core*, apresenta maior sensibilidade térmica quando comparada a amostra $LaF_3:10Nd@LaF_3:NdYb$, com Nd^{3+} no *Core*. Enquanto que a amostra $LaF_3:10Nd@LaF_3:NdYb$ apresenta um valor da sensibilidade térmica de $(1,03 \pm 0,01) \times 10^{-3} \text{ } ^\circ C^{-1}$, a amostra $LaF_3:10Yb@LaF_3:NdYb$ apresenta um valor da sensibilidade térmica três vezes maior, $(2,74 \pm 0,08) \times 10^{-3} (^\circ C^{-1})$. Em resumo, a configuração com Yb^{3+} na estrutura *Core* é mais indicada como sensor térmico que a amostra com Nd^{3+} no núcleo.

5.3.4. RIF das bandas centradas em 990 e 1064 nm da amostra $LaF_3:10Nd-10Yb$

Na Figura 5.11, apresentamos o espectro de emissão da amostra $LaF_3:10Nd-10Yb$ para várias temperaturas. Como podemos observar na Figura 5.11, a amostra $LaF_3:10Nd-10Yb$, assim como as amostras $LaF_3:10Nd@LaF_3:NdYb$ e $LaF_3:10Yb@LaF_3:NdYb$, também apresenta uma diminuição da intensidade de emissão com o aumento da temperatura.

Figura 5.11: Intensidade de luminescência da amostra LaF₃:10Nd-10Yb, para várias temperaturas.



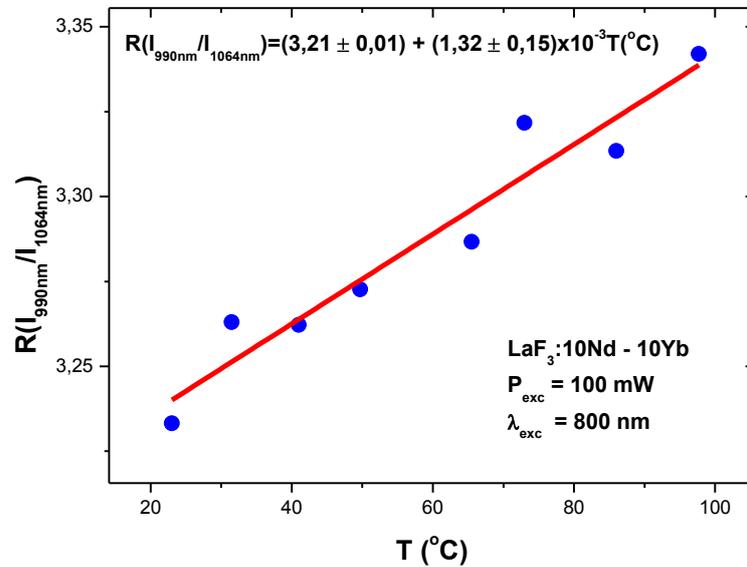
Fonte: Autor, 2015.

Na Figura 5.12, apresentamos a RIF das bandas centradas em 990 nm (${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$ do Yb^{3+}) e em 1064 nm (${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ do Nd^{3+}) versus a temperatura, onde a linha sólida é um ajuste linear. Como podemos observar, com o aumento da temperatura do sistema a emissão oriunda da transição ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$ do Yb^{3+} (990 nm) diminui menos que a emissão oriunda da transição ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ do Nd^{3+} (1064 nm). Em outras palavras, a estrutura em que se encontram os íons influencia muito na transferência de energia e principalmente em sua dependência com a temperatura. A amostra LaF₃:10Nd-10Yb apresenta maior transferência de energia do Nd^{3+} para o Yb^{3+} , resultando em um comportamento crescente de $R(I_{990nm}/I_{1064nm})$ com a temperatura. Assim como as demais amostras, a LaF₃:10Nd-10Yb também apresenta um comportamento linear de $R(I_{990nm}/I_{1064nm})$ com a temperatura, que é de grande interesse em aplicações em termo-sensores em geral. Com o ajuste linear dos dados de $R(I_{990nm}/I_{1064nm})$ versus T, encontramos uma equação linear de $R(I_{990nm}/I_{1064nm})$ na qual o sistema encontra-se em equilíbrio térmico, dada por:

$$R(I_{990nm}/I_{1064nm}) = (3,21 \pm 0,01) + (1,32 \pm 0,15) \times 10^{-3}T \text{ (}^\circ\text{C)}.$$

(5.5)

Figura 5.12: RIF entre as bandas centradas em 990 nm e 1064 nm em função da temperatura, onde a linha sólida é um ajuste linear.



Fonte: Autor, 2015.

A partir da Eq. (5.5), tomando sua derivada com T, obtivemos a sensibilidade térmica da amostra LaF₃:10Nd-10Yb:

$$S_{R(I_{990nm}/I_{1064nm})} = +(1,32 \pm 0,15) \times 10^{-3} (\text{°C}^{-1}).$$

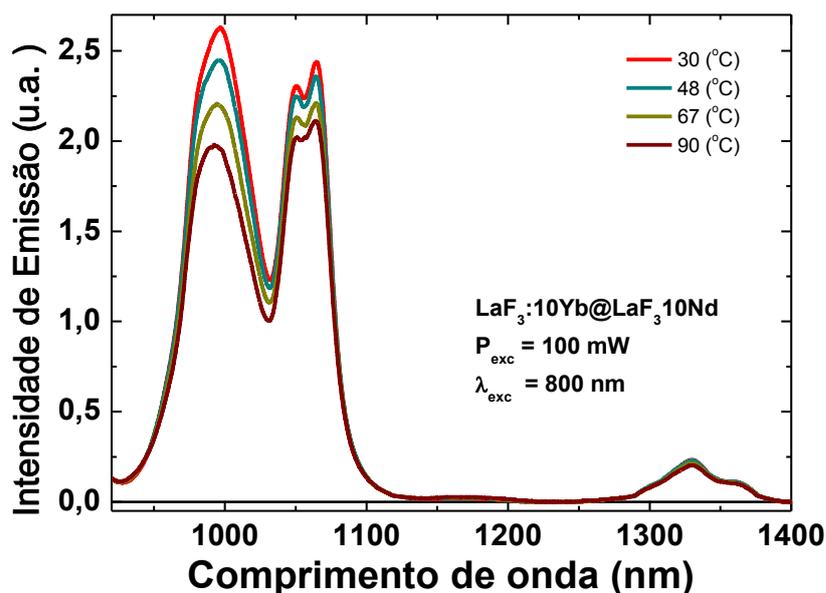
(5.6)

Comparando as Eqs. (5.2), (5.4) e (5.6), podemos observar que, apesar da amostra LaF₃:10Nd-10Yb apresentar maior transferência de energia do Nd³⁺ para o Yb³⁺ (comparada as demais amostras), LaF₃:10Nd-10Yb possui uma sensibilidade térmica equivalente a sensibilidade térmica da amostra LaF₃:10Nd@LaF₃:NdYb, $(1,03 \pm 0,01) \times 10^{-3} (\text{°C}^{-1})$, e menor sensibilidade térmica que a amostra LaF₃:10Yb@LaF₃:NdYb, a qual apresenta um valor da sensibilidade térmica três vezes maior que as demais amostras, $(2,74 \pm 0,08) \times 10^{-3} (\text{°C}^{-1})$.

5.3.5. RIF das bandas centradas em 990 e 1350 nm da amostra $\text{LaF}_3:10\text{Yb}@ \text{LaF}_3:10\text{Nd}$

Na seção 5.3.3, vimos que $R(I_{990\text{nm}}/I_{1064\text{nm}})$ apresenta maior sensibilidade térmica na amostra $\text{LaF}_3:10\text{Yb}@ \text{LaF}_3:10\text{Nd}$, na qual obtivemos $S_{R(I_{990\text{nm}}/I_{1064\text{nm}})} = (2,74 \pm 0,08) \times 10^{-3} (\text{°C}^{-1})$, conforme Eq. (5.4), o que representa uma sensibilidade térmica $S_{R(I_{990\text{nm}}/I_{1064\text{nm}})}$ três vezes maior que as demais amostras estudadas. Além da RIF das emissões em 990 e 1064 nm, também estudamos a RIF das bandas centradas em 990 e 1350 nm na amostra $\text{LaF}_3:10\text{Yb}@ \text{LaF}_3:10\text{Nd}$. Na Figura 5.13, temos os espectros de emissão da amostra $\text{LaF}_3:10\text{Yb}@ \text{LaF}_3:10\text{Nd}$ para várias temperaturas, apresentando as emissões em 990, 1064 e 1350 nm. Como podemos observar, as intensidade de emissão do Nd^{3+} (inclusive a emissão em 1350 nm), bem como do Yb^{3+} , apresentam uma diminuição com o aumento da temperatura.

Figura 5.13: Intensidade de luminescência da amostra $\text{LaF}_3:10\text{Yb}@ \text{LaF}_3:10\text{Nd}$, para várias temperaturas.



Fonte: Autor, 2015.

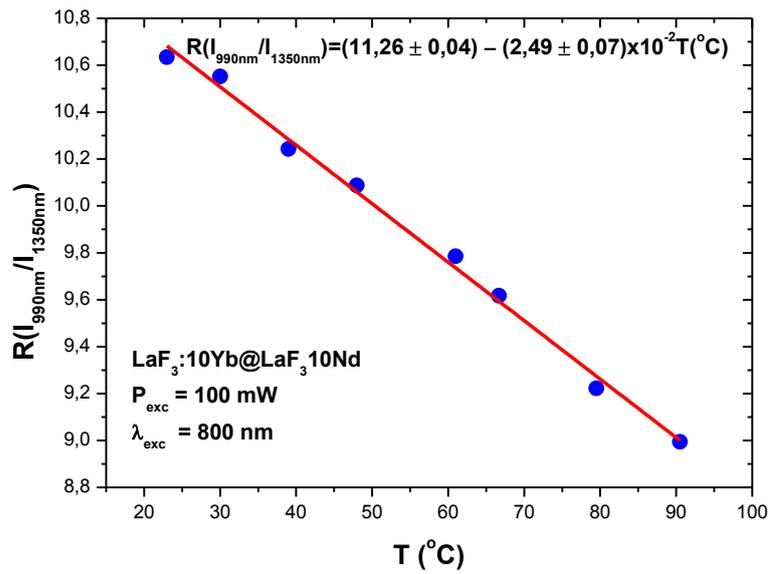
Na Figura 5.14, apresentamos a RIF das bandas centradas em 990 e 1350 nm em função da temperatura, onde a linha sólida é um ajuste linear. Como podemos observar, a emissão em 990 nm ($^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$) do Yb^{3+} diminui de forma bem mais acentuada que

a emissão em 1350 nm (${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$) do Nd^{3+} e o comportamento linear com a temperatura ainda continua. Com o ajuste linear dos dados de R versus T, encontramos:

$$R(I_{990\text{nm}}/I_{1350\text{nm}}) = (11,26 \pm 0,04) - (2,49 \pm 0,07) \times 10^{-2}T \text{ (}^\circ\text{C)}.$$

(5.7)

Figura 5.14: RIF entre as bandas centradas em 990 nm e 1350 nm em função da temperatura, onde a linha sólida é um ajuste linear.



Fonte: Autor, 2015.

Com a seguinte sensibilidade térmica:

$$S_{R(I_{990\text{nm}}/I_{1350\text{nm}})} = -(2,49 \pm 0,07) \times 10^{-2} \text{ (}^\circ\text{C}^{-1}\text{)}.$$

(5.8)

Comparando a sensibilidade térmica obtida pela RIF das bandas centradas em 990 e 1350 nm, $S_{R(I_{990\text{nm}}/I_{1350\text{nm}})}$, Eq. (5.8), com a sensibilidade térmica obtida pela RIF das bandas centradas em 990 e 1064 nm, $S_{R(I_{990\text{nm}}/I_{1064\text{nm}})}$, Eq. (5.4), ambas para a amostra $\text{LaF}_3:10\text{Yb}@LaF_3:\text{NdYb}$, podemos observar que $S_{R(I_{990\text{nm}}/I_{1350\text{nm}})}$ possui uma ordem de grandeza maior que $S_{R(I_{990\text{nm}}/I_{1064\text{nm}})}$. Além da alta sensibilidade térmica de $R(I_{990\text{nm}}/I_{1350\text{nm}})$, a emissão em 1350 nm possui uma alta penetração em tecido

biológico, uma vez que essa região espectral apresenta menor absorção em sistemas biológicos [12, 30, 31]. As vantagens da configuração LaF₃:10Yb@LaF₃:NdYb pode ser melhor visualizadas nas tabelas 3.2 e 3.3, onde são apresentados um resumo dos valores das sensibilidades aqui obtidas e uma comparação com a sensibilidade de outros nanotermômetros encontrados na literatura. Com base nesses resultados, a amostra LaF₃:10Yb@LaF₃:NdYb apresenta grandes perspectivas em aplicações em termo-sensores para sistemas biológicos.

Tabela 5.2: Sensibilidades térmicas das amostras estudadas.

Nanotermometro	Sensibilidade ($10^{-3} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$)	RIF
LaF ₃ :10Nd-10Yb	1,32	1000nm/1064nm
LaF ₃ :10Nd@LaF ₃ :10Yb	1,03	1000nm/1064nm
LaF ₃ :10Yb@LaF ₃ :10Nd	2,74	1000nm/1064nm
LaF₃:10Yb@LaF₃:10Nd	24,9	1000nm/1350nm

Fonte: Autor 2015.

Tabela 5.3: Sensibilidade térmica de alguns nanotermômetros dopados com íons terras-raras.

Nanotermometro	Sensibilidade ($10^{-3} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$)	λ_{exc} (nm)	Ref.
LaF₃:10Yb@LaF₃:10Nd	24,9	800	Nosso Trabalho
Nd:LaF ₃	2,6	800	[32]
Er/Yb:NaYF ₄	12,0	920	[33]
Tm/Yb:NaNbO ₃	0,8	940	[34]

Fonte: Autor 2015.

5.4. Conclusão do capítulo

Neste capítulo, investigamos a dependência com a temperatura da transferência de energia entre os íons de Nd^{3+} e Yb^{3+} presentes em nanocristais de Fluoreto de Lantânio LaF_3 em estrutura *Core@Shell*, avaliando o comportamento da RIF das emissões do Yb^{3+} (${}^2\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2}$) e do Nd^{3+} (${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$ e ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$) com a temperatura, tendo como objetivo explorar sua possível aplicação como sensor óptico de temperatura aplicáveis em sistemas biológicos. Medidas de luminescência das amostras estudadas e de tempo de vida do nível ${}^4\text{F}_{3/2}$ do Nd^{3+} mostraram que podemos controlar os processos de transferência de energia e sua dependência com a temperatura.

Em todas as amostras estudadas, as RIF das emissões do Yb^{3+} (${}^2\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2}$) e do Nd^{3+} (${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$ e ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$) apresentaram um comportamento linear com a temperatura, característica importantíssima para sensores de temperatura em geral. A configuração com o Yb^{3+} no *Core* e Nd^{3+} no *Shell* ($\text{LaF}_3:10\text{Yb}@/\text{LaF}_3:10\text{Nd}$), além de apresentar maior transferência de energia do Nd^{3+} para o Yb^{3+} , quando comparado a configuração com o Nd^{3+} no *Core* e Yb^{3+} no *Shell* ($\text{LaF}_3:10\text{Nd}@/\text{LaF}_3:10\text{Yb}$), apresentou maior intensidade de emissão em comparação à configuração $\text{LaF}_3:10\text{Nd}@/\text{LaF}_3:10\text{Yb}$. Resultados da RIF das transições ${}^2\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2}$ do Yb^{3+} e ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$, mostraram que a amostra $\text{LaF}_3:10\text{Yb}@/\text{LaF}_3:10\text{Nd}$ possui maior dependência da transferência de energia entre Nd-Yb com a temperatura, onde foi obtido uma sensibilidade térmica $S_{R(I_{990\text{nm}}/I_{1064\text{nm}})}$, da razão $R(I_{990\text{nm}}/I_{1064\text{nm}})$, três vezes maior que a sensibilidade térmica desta razão nas demais amostras estudadas, e uma sensibilidade térmica duas ordem de grandeza maior usando a RIF entre as bandas com picos centrados em 990 e 1350 nm, $R(I_{990\text{nm}}/I_{1350\text{nm}})$. Com base nesses resultados, podemos concluir que os nanocristais de Fluoreto de Lantânio LaF_3 em estrutura *Core@Shell*, co-dopados com íons de Nd^{3+} e Yb^{3+} , apresentam grande potencial em aplicações de termo-sensores.

REFERÊNCIAS

- [1] Wu, T.Q., et al., *A UV-Blocking Polymer Shell Prevents One-Photon Photoreactions while Allowing Multi-Photon Processes in Encapsulated Upconverting Nanoparticles*. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2013. **52**(42): p. 11106-11109.
- [2] Tu, D.T., et al., *Time-Resolved FRET Biosensor Based on Amine-Functionalized Lanthanide-Doped NaYF₄ Nanocrystals*. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2011. **50**(28): p. 6306-6310.
- [3] Idris, N.M., et al., *In vivo photodynamic therapy using upconversion nanoparticles as remote-controlled nanotransducers*. *Nature Medicine*, 2012. **18**(10): p. 1580-2190.
- [4] Mullen, T.J., et al., *Fabrication and Characterization of Rare-Earth-Doped Nanostructures on Surfaces*. *ACS Nano*, 2011. **5**(8): p. 6539-6545.
- [5] Wang, D., et al., *808 nm driven Nd³⁺-sensitized upconversion nanostructures for photodynamic therapy and simultaneous fluorescence imaging*. *Nanoscale*, 2015. **7**(1): p. 190-197.
- [6] Haase, M. and H. Schafer, *Upconverting Nanoparticles*. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2011. **50**(26): p. 5808-5829.
- [7] Chen, G.Y., et al., *Ultrasmall Monodisperse NaYF₄:Yb³⁺/Tm³⁺ Nanocrystals with Enhanced Near-Infrared to Near-Infrared Upconversion Photoluminescence*. *ACS Nano*, 2010. **4**(6): p. 3163-3168.
- [8] Mai, H.X., et al., *Highly efficient multicolor up-conversion emissions and their mechanisms of monodisperse NaYF₄ : Yb,Er core and core/shell-structured nanocrystals*. *Journal of Physical Chemistry C*, 2007. **111**(37): p. 13721-13729.
- [9] Kumar, K.U., et al., *Two Photon Thermal Sensing in Er³⁺/Yb³⁺ Co-Doped Nanocrystalline NaNbO₃*. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2013. **13**(10): p. 6841-6845.
- [10] Jayakumar, M.K.G., N.M. Idris, and Y. Zhang, *Remote activation of biomolecules in deep tissues using near-infrared-to-UV upconversion nanotransducers*. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2012. **109**(22): p. 8483-8488.
- [11] Kumar, K.U., et al., *Three- and two-photon upconversion luminescence switching in Tm³⁺/Yb³⁺-codoped sodium niobate nanophosphor*. *Journal of Nanophotonics*, 2014. **8**.
- [12] Rocha, U., et al., *Neodymium-Doped LaF₃ Nanoparticles for Fluorescence Bioimaging in the Second Biological Window*. *Small*, 2014. **10**(6): p. 1141-1154.
- [13] Rocha, U., et al., *Subtissue Thermal Sensing Based on Neodymium-Doped LaF₃ Nanoparticles*. *ACS Nano*, 2013. **7**(2): p. 1188-1199.
- [14] Wang, F., et al., *Simultaneous phase and size control of upconversion nanocrystals through lanthanide doping*. *Nature*, 2010. **463**(7284): p. 1061-1065.
- [15] Wang, F., et al., *Tuning upconversion through energy migration in core-shell nanoparticles*. *Nature Materials*, 2011. **10**(12): p. 968-973.
- [16] Wang, Y.F., et al., *Nd³⁺-Sensitized Upconversion Nanophosphors: Efficient In Vivo Bioimaging Probes with Minimized Heating Effect*. *ACS Nano*, 2013. **7**(8): p. 7200-7206.
- [17] Xie, X.J., et al., *Mechanistic Investigation of Photon Upconversion in Nd³⁺-Sensitized Core-Shell Nanoparticles*. *Journal of the American Chemical Society*, 2013. **135**(34): p. 12608-12611.

- [18] Wen, H.L., et al., *Upconverting Near-Infrared Light through Energy Management in Core-Shell-Shell Nanoparticles*. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2013. **52**(50): p. 13419-13423.
- [19] Zhong, Y.T., et al., *Elimination of Photon Quenching by a Transition Layer to Fabricate a Quenching-Shield Sandwich Structure for 800 nm Excited Upconversion Luminescence of Nd³⁺ Sensitized Nanoparticles*. *Advanced Materials*, 2014. **26**(18): p. 2831-2837.
- [20] Nogues, J., et al., *Exchange bias in nanostructures*. *Physics Reports-Review Section of Physics Letters*, 2005. **422**(3): p. 65-117.
- [21] Tartaj, P., et al., *The preparation of magnetic nanoparticles for applications in biomedicine*. *Journal of Physics D-Applied Physics*, 2003. **36**(13): p. R182-R197.
- [22] Alexiou, C., et al., *Delivery of superparamagnetic nanoparticles for local chemotherapy after intraarterial infusion and magnetic drug targeting*. *Anticancer Research*, 2007. **27**(4A): p. 2019-2022.
- [23] Jacinto, C., et al., *Thermal lens and Z-scan measurements: Thermal and optical properties of laser glasses - A review*. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2006. **352**(32-35): p. 3582-3597.
- [24] Jacinto, C., et al., *Normalized lifetimes thermal lens method for determination of luminescence quantum efficiency and thermo-optical coefficients: Application to Nd³⁺-doped glasses*. *Physical Review B*, 2006. **73**(12): p. 125107.
- [25] Jacinto, C., et al., *Thermal lens study of the OH- influence on the fluorescence efficiency of Yb³⁺-doped phosphate glasses*. *Applied Physics Letters*, 2005. **86**(7): p. 071911.
- [26] Santos, D.R.S., et al., *Thermo-optical characteristics and concentration quenching effects in Nd(3+)doped yttrium calcium borate glasses*. *Journal of Chemical Physics*, 2011. **134**(12).
- [27] Jacinto, C., et al., *Thermal effect on multiphonon-assisted anti-Stokes excited upconversion fluorescence emission in Yb³⁺-sensitized Er³⁺-doped optical fiber*. *Applied Physics B-Lasers and Optics*, 2000. **70**(2): p. 185-188.
- [28] Jacinto, C., *Caracterização termo-óptica de materiais lasers usando a técnica de lente térmica*. 2006, IFSC/USP: São Carlos. p. 2006.
- [29] Berthou, H. and C.K. Jorgensen, *Optical-Fiber Temperature Sensor Based on Upconversion-Excited Fluorescence*. *Optics Letters*, 1990. **15**(19): p. 1100-1102.
- [30] Maestro, L.M., et al., *CdTe Quantum Dots as Nanothermometers: Towards Highly Sensitive Thermal Imaging*. *Small*, 2011. **7**(13): p. 1774-1778.
- [31] Rocha, U., et al., *Nd³⁺ doped LaF₃ nanoparticles as self-monitored photo-thermal agents*. *Applied Physics Letters*, 2014. **104**(5).
- [32] Carrasco, E., et al., *Intratumoral Thermal Reading During Photo-Thermal Therapy by Multifunctional Fluorescent Nanoparticles*. *Advanced Functional Materials*, 2015. **25**(4): p. 615-626.
- [33] Vetrone, F., et al., *Temperature Sensing Using Fluorescent Nanothermometers*. *ACS Nano*, 2010. **4**(6): p. 3254-3258.
- [34] Pereira, A.F., et al., *Yb³⁺/Tm³⁺ co-doped NaNbO₃ nanocrystals as three-photon-excited luminescent nanothermometers*. *Sensors and Actuators B-Chemical*, 2015. **213**: p. 65-71.

6. CONCLUSÕES FINAIS E PERSPECTIVAS

Os propósitos dessa tese foram investigar as características espectroscópicas de materiais dopados/co-dopados com os íons terras-raras Nd^{3+} e Yb^{3+} , que emitem principalmente no infravermelho, para potenciais aplicações em dispositivos fotônicos, particularmente lasers emissores no IR e visível (azul) e sensoriamento térmico operando na primeira e segunda janelas biológicas.

Inicialmente, no Capítulo 3, investigamos as características espectroscópicas do vidro oxifluoreto dopado com Yb^{3+} , analisando três importantes efeitos presentes em sistemas dopados com Yb^{3+} : *Radiation Trapping* (RT), *Self-Quenching* (SQ) e Luminescência Cooperativa (LC). Mostramos que os efeitos de RT e SQ, oriundos respectivamente dos processos de transferência de energia (TE) radiativa e não radiativa, afetam de forma substancial a forma de linha do espectro de emissão do Yb^{3+} , induzindo, assim, cálculos errôneos na seção de choque de emissão; superestimação do valor do tempo de vida do nível laser emissor, bem como erros nas taxas de decaimento não radiativas. Por outro lado, a forte presença dos efeitos de RT, o qual, de certa forma, favorece a emissão infravermelha ao deslocar o espectro de emissão para comprimentos de onda maiores, favorece o processo de LC entre íons de Yb^{3+} . Desta forma, a eficiência alta de geração de luz azul observada por processos cooperativos pôde ser atribuída ao RT. As amostras estudadas apresentaram um longo valor do tempo de vida do nível $^2\text{F}_{5/2}$ ($\tau_0 = 1,2$ ms) e uma concentração crítica de Yb^{3+} alta ($Q = 6,8 \times 10^{20}$ íons/cm³), o que indica um fraco efeito de SQ. Foi observada uma forte presença do RT, inclusive para baixas concentrações de Yb^{3+} e isto constitui uma característica vantajosa para a geração de luz azul via processo de LC entre Yb-Yb, especialmente em amostras altamente dopadas. Na investigação dos processos cooperativos, foi encontrado um valor relativamente alto para o parâmetro de LC, $k = (5,85 \pm 0,08) \times 10^{-18}$ cm³/s, associado a uma taxa de 32 s^{-1} para um bombeio de ~ 100 mW. Tais características evidenciam o potencial de aplicação do vidro oxifluoreto para sistema laser emissor no azul e infravermelho. O grande diferencial em nosso estudo, sem sombra de dúvidas, foi o fato de que, até então, não havia sido realizado nenhuma pesquisa analisando simultaneamente os processos de RT, SQ e LC. Na literatura, são encontrados muitos trabalhos sobre eles separadamente, de forma que suas origens, bem como suas consequências, já eram, separadamente, muito bem compreendidas na literatura. Os

resultados do Capítulo 3 mostraram que estes vidros apresentam grande potencial em aplicações nas faixas espectrais do visível e infravermelho.

Nossos estudos também estiveram concentrados em explorar o potencial de aplicação de materiais dopados com TR em sensores ópticos de temperatura que operem com a excitação e a emissão dentro da primeira janela biológica. No Capítulo 4, realizamos um estudo sobre a aplicação de materiais mono-dopados com Nd^{3+} em sensores ópticos de temperatura baseados na Razão da Intensidade de Fluorescência (RIF) dos níveis de energia ${}^4\text{F}_{3/2}$, ${}^4\text{F}_{5/2}$ e ${}^4\text{F}_{7/2}$ do Nd^{3+} . Para isso foram analisadas as emissões com picos centrados em 750, 830 e 900 nm, oriundas das transições ${}^4\text{F}_{7/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$, ${}^4\text{F}_{5/2} + {}^2\text{H}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$ e ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$, respectivamente. Foi observada uma dependência linear do $\ln(\text{RIF})$ com o inverso da temperatura para todas as razões estudadas, $\text{RIF}=\text{I}_{750\text{nm}}/\text{I}_{830\text{nm}}$, $\text{RIF}=\text{I}_{830\text{nm}}/\text{I}_{900\text{nm}}$ e $\text{RIF}=\text{I}_{750\text{nm}}/\text{I}_{900\text{nm}}$. Além do comportamento linear do $\ln(\text{RIF})$ com o inverso da temperatura para todas as bandas analisadas, foi observado também um comportamento linear da temperatura local induzida pela absorção laser com respeito à potência de bombeio. Esses comportamentos lineares são de grande interesse em aplicações com sensores térmicos em geral. Com base nestes resultados, o vidro fosfato Q-98 dopado com Nd^{3+} investigado, apresentou boas perspectivas para aplicações em termômetro óptico. Além de tais características, mostramos que a sensibilidade térmica, bem como o intervalo de temperatura de máxima sensibilidade, apresenta uma forte dependência com os níveis de energia considerados.

Ainda no Capítulo 4, pelo fato das emissões dos níveis de energia ${}^4\text{F}_{3/2}$, ${}^4\text{F}_{5/2}$ e ${}^4\text{F}_{7/2}$ do Nd^{3+} casarem com a primeira janela biológica, colaborando com o fato da principal banda de absorção do Nd^{3+} (~800 nm) também estar nessa janela biológica, mostramos que materiais dopados com Nd^{3+} são sistemas eficientes para sensores baseados na RIF com grande potencial de aplicações em sistemas biológicos devido à grande vantagem de poder operar com a fonte laser de excitação, bem como a emissão, dentro da primeira janela biológica. Portanto, podemos concluir que materiais dopados com Nd^{3+} apresentam grande potencial para aplicações em sensores ópticos de temperatura, possibilitando determinar a temperatura do sistema e aquecê-los de forma controlada, mantendo a temperatura desejada.

No Capítulo 5 investigamos os efeitos da estrutura *core* e *core-shell* de nanocristais de fluoreto de lantânio (LaF_3) dopados/co-dopados com Nd^{3+} e Yb^{3+} para sensoriamento térmico por TE, sob excitação óptica na primeira janela biológica, em ~ 800 nm. Para este estudo, nanocristais de LaF_3 nas configurações estruturais de $\text{LaF}_3:\text{Nd}$ (somente *core*), $\text{LaF}_3:\text{Nd}/\text{Yb}$ (somente *core*), $\text{LaF}_3:\text{Nd}@/\text{LaF}_3:\text{Yb}$ (com Nd^{3+} no *core* e Yb^{3+} no *shell*) e $\text{LaF}_3:\text{Yb}@/\text{LaF}_3:\text{Nd}$ (com Yb^{3+} no *core* e Nd^{3+} no *shell*) foram sintetizados. Foram avaliadas as RIF das emissões do Yb^{3+} (${}^2\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2}$ em ~ 990 nm) e do Nd^{3+} (${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$ em ~ 1060 nm) com a temperatura e concluímos que suas sensibilidades são fortemente dependentes das configurações estruturais, ou seja, conseguimos controlar os processos de TE e a dependência destes com a temperatura. Note que a excitação está na primeira janela biológica (650-940 nm) e as emissões na segunda (1000-1350 nm). A configuração $\text{LaF}_3:\text{Yb}@/\text{LaF}_3:\text{Nd}$, além de apresentar maior TE do Nd^{3+} para o Yb^{3+} quando comparada a configuração $\text{LaF}_3:\text{Nd}@/\text{LaF}_3:\text{Yb}$, apresentou maior intensidade de emissão. Os resultados da RIF indicam que a amostra $\text{LaF}_3:\text{Yb}@/\text{LaF}_3:\text{Nd}$ possui maior dependência da TE entre Nd-Yb com a temperatura, onde foi obtido uma sensibilidade térmica três vezes maior que a sensibilidade térmica para as demais amostras estudadas. Também investigamos a RIF considerando a transição ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$ emitindo em ~ 1300 nm, a qual foi apontada como melhor que a 1050 nm para penetração em tecidos biológicos. Com essa emissão, a sensibilidade térmica do sensor foi melhorada em uma ordem de grandeza, colocando-o como um dos sistemas mais interessantes para nanotermometria óptica. Com base nesses resultados, podemos concluir que os nanocristais de Fluoreto de Lantânio em estrutura *Core@Shell*, co-dopados com íons de Nd^{3+} e Yb^{3+} , apresentam grande potencial para aplicações como nanotermômetros para sistemas biológicos.

Em resumo, os resultados obtidos neste trabalho de doutorado permitiram uma melhor compreensão das influências dos efeitos de *radiation trapping* e *self-quenching* nas propriedades de emissão no infravermelho e no azul por luminescência cooperativa em vidros oxifluoretos, os quais juntam as vantagens de vidro óxido e fluoretos; que materiais dopados com Nd^{3+} apresentam grande potencial para aplicações em sensores ópticos de temperatura, que operem nos comprimentos de onda de excitação e emissão dentro das janelas biológicas; e também contribuíram com a engenharia de estruturas *core@shell* para uma melhor compreensão da dependência dos processos de TE entre

íons de Nd^{3+} e Yb^{3+} com a temperatura, ou seja, para nanotermômetros para sistemas biológicos.

Como perspectivas esperamos e sugerimos explorar emissão lasers no infravermelho e azul por LC em vidros oxifluoretos e desenvolvimento de experimentos *in vitro*, *ex vivo* e *in vivo* de bioimagens fluorescentes e nanotermometria óptica. Também é interessante explorar os processos de TE usando outras concentrações de íons Nd^{3+} e Yb^{3+} . Nosso trabalho, também estimula a investigação de processo de TE em estruturas *core@shell* usando outros íons terras raras. De fato, existem uma gama de possibilidades a serem exploradas como: 1) usar materiais diferente no core e *shell*; combinação de íons para aumentar ou suprimir a TE; controlar a espessura da camada *shell* e investigar sua influência na TE; etc.