

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS E NATURAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA DA MATÉRIA
CONDENSADA

**TERMOMETRIA ÓPTICA BASEADA EM VIDROS FOSFATOS
DOPADOS COM Er³⁺**

RICARDO MOMBERG ROMÃO

Maceió

Fevereiro de 2011

RICARDO MOMBERG ROMÃO

**TERMOMETRIA ÓPTICA BASEADA EM VIDROS FOSFATOS
DOPADOS COM Er³**

Ricardo Momberg Romão

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Matéria Condensada da Universidade Federal de Alagoas como requisito para a obtenção do título de Mestre em Ciências.

Área de Concentração: Física da Matéria Condensada.

Linha de Pesquisa: Sistemas vítreos dopados com íons terras-raras.

Orientador: Márcio André Rodrigues Cavalcanti de Alencar.

Maceió

Fevereiro de 2011

Catálogo na fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central
Divisão de Tratamento Técnico

Bibliotecária Responsável: Helena Cristina Pimentel do Vale

R761t Romão, Ricardo Momberg.
Termometria óptica baseada em vidros fosfatos dopados Com Er^{3+} / Ricardo Momberg Romão. – 2011.
97 f. : il., grafs.

Orientador: Márcio André Rodrigues Cavalcanti de Alencar.
Dissertação (mestrado em Física da Matéria Condensada) – Universidade Federal de Alagoas. Instituto de Física. Maceió, 2011.

Inclui bibliografia.

1. Óptica. 2. Vidros fosfatados. 3. Conversão ascendente de frequência.
4. Razão da intensidade de fluorescência. I. Título.

CDU: 535.37



Universidade Federal de Alagoas
Instituto de Física
Programa de Pós Graduação em Física

BR 104 km 14. Campus A.C. Simões
Cidade Universitária
Tabuleiro dos Martins
57072-970 Maceió - AL. Brasil

**PARECER DA BANCA EXAMINADORA DE DEFESA DE
DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

“Termometria óptica baseada em vidros fosfatos dopados com érbio”

por

Ricardo Momberg Romão

A Banca Examinadora composta pelos professores Márcio André Rodrigues Cavalcanti de Alencar (Orientador), do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas, Fábica Castro Cassanjes, da Universidade Federal de Alfenas e Eduardo Jorge da Silva Fonseca, do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas, consideram o candidato aprovado com grau A.

Maceió, 22 de fevereiro de 2011


Prof. Márcio André Rodrigues Cavalcanti de Alencar


Prof. Fábica Castro Cassanjes


Prof. Eduardo Jorge da Silva Fonseca

AGRADECIMENTOS

À minha mãe.

À Jacke, pela compreensão.

Ao professor Márcio Alencar pela dedicação e, principalmente, pela paciência, sem as quais tornariam inviável a realização da minha Dissertação de Mestrado.

Aos demais professores e aos colegas do Grupo de Óptica e Materiais do Instituto de Física da UFAL.

Aos professores Gaël Poirier e Fabia Cassanjes e ao Roger, pelas amostras estudadas neste trabalho.

Aos meus colegas de turma.

Ao Gilson e ao Dan pelos momentos de descontração.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

A todos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

“A compreensão humana não é um exame desinteressado, mas recebe infusões da vontade e dos afetos; disso se originam ciências que podem ser chamadas ‘ciências conforme a nossa vontade’. Pois um homem acredita mais facilmente no que gostaria que fosse verdade. Assim, ele rejeita coisas difíceis, pela impaciência de pesquisar; coisas sensatas, porque diminuem a esperança; as coisas mais profundas da natureza, por superstição; a luz da experiência, por orgulho; coisas que não são comumente aceitas, por deferência à opinião do vulgo. Em suma, inúmeras são as maneiras, e, às vezes imperceptíveis, pelas quais os afetos coloreem e contaminam o pensamento”.

Trecho retirado do livro *“O Mundo Assombrado pelos Demônios – A Ciência Vista como uma Vela no Escuro”*, de Carl Sagan, Ed. Companhia das Letras, 1996.

RESUMO

Neste trabalho, estudamos as propriedades luminescentes dos vidros metafosfafos de tungstênio e metafosfafos de sódio dopados com íons de Er^{3+} , tais como o espectro de absorção óptica, energia de fônon, espectro de excitação e o espectro de emissão. Em particular, conversão ascendente de frequências (upconversion emission - UC) do infravermelho para o visível foi observada quando excitamos estes materiais utilizando um laser de Ti:Safira sintonizado em 810 nm.

Exploramos a propriedade de conversão ascendente de frequências a fim de se construir sensores ópticos de temperatura, fazendo-se uso da técnica da razão de intensidade de fluorescência (RIF), que explora o acoplamento térmico entre os níveis $^2\text{H}_{11/2}$ e $^4\text{S}_{3/2}$ dos íons de érbio. Por fim, calculamos as sensibilidades destes sensores e as comparamos com as obtidas para outros materiais dopados com íons de terra-rara, utilizados como termômetros ópticos. Nossos resultados indicam que vidros metafosfafos dopados com érbio são sistemas promissores para sensoriamento óptico de temperatura.

ABSTRACT

In this work we studied the luminescent properties of Er^{3+} -doped tungsten and sodium metaphosphate glasses, such as optical absorption spectrum, phonon energy, excitation spectrum and emission spectrum. In particular, infrared to visible upconversion emission (UC) has been observed when these media were pumped with a Ti:Sapphire laser, tuned at 810 nm.

We exploited this UC property to construct optical temperature sensors using the fluorescence intensity ratio (FIR) technique, which is based on the thermal coupling between the ${}^2\text{H}_{11/2}$ and ${}^4\text{S}_{3/2}$ levels of erbium ions. Finally, we calculated the sensors sensitivity and compared them with the obtained for other rare earth doped materials employed as optical thermometers. Our results indicate that erbium-doped metaphosphate glasses are promising systems to be used in optical temperature sensing.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Configuração eletrônica dos íons terras-raras (TR) trivalentes	23
Tabela 2 - Composições molares e concentrações molares de Er^{3+} das amostras vítreas.....	72
Tabela 3 - Forças de oscilador teórica e experimental para a amostra PbWEr05.....	76
Tabela 4 - Forças de oscilador teórica e experimental para a amostra PbNaEr05.....	76
Tabela 5 - Parâmetros experimentais para diferentes tipos de vidros metafosfatos	88
Tabela 6 - Parâmetros utilizados nas estimativas dos erros referentes às medidas de sensibilidade máxima.....	90
Tabela 7 - Sensibilidades máximas para diferentes tipos de materiais dopados com terras-raras	90

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Distribuição radial de cargas para o íon Gd^{3+} [8].....	22
Figura 2.2 - Níveis de energia dos íons terras-raras em um cristal de $LaCl_3$ para a camada 4f [13]	24
Figura 2.3 - Processo de absorção de radiação	26
Figura 2.4 - Emissão espontânea	27
Figura 2.5 - Emissão estimulada.....	27
Figura 2.6 - Processo de relaxação cruzada.....	32
Figura 2.7 - Processo de absorção seqüencial de dois fótons	33
Figura 2.8 - Processo de absorção simultânea de dois fótons.....	34
Figura 2.9 - Processo de transferência de energia entre dois íons	35
Figura 2.10 - Processo de absorção cooperativa entre dois íons.....	35
Figura 2.11 - Representação esquemática de um processo de CAF num sistema de 4 níveis.....	36
Figura 2.12 - Gráfico da intensidade de fluorescência em função da potência incidente do laser para um sistema 4 níveis sem a ocorrência de transferência de energia.....	38
Figura 2.13 - Gráfico em escala log-log da intensidade de fluorescência em função da potência do laser de excitação para um sistema de quatro níveis no qual não ocorre transferência de energia	39
Figura 2.14 - O esquema ilustra a diferença, segundo Zachariasen, entre: uma estrutura regular e periódica de um cristal (A) e uma rede aleatória de um vidro (B), ambos de mesma composição [28]	40
Figura 2.15 - Mudança de volume durante o resfriamento de um líquido [30].....	41
Figura 2.16 - Esquema da estrutura bidimensional para: a) um vidro silicato e b) um vidro fosfato [28]	42
Figura 3.1 - Elementos de um sensor óptico.....	49
Figura 3.2- Sensor de chuva. L: fonte de luz, S: sensor, W: pára-brisa, D: fotodetector. (a) Clima seco, (b) clima chuvoso [1].....	52

Figura 3.3 - Fibra de grade de Bragg. g : constante da grade, I_{in} : intensidade incidente, I_R : intensidade refletida, I_t : intensidade transmitida. Os diagramas mostram os espectros da luz incidente, refletida e transmitida [1]	54
Figura 3.4 - Rede de sensores por FGB. $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$: comprimentos de onda de Bragg para medida da tensão de stress, λ_{ref} : comprimento de onda de Bragg para a grade de referência	56
Figura 3.5 - Representação esquemática de um espectrômetro óptico	57
Figura 3.6 - Espectro de absorbância da hemoglobina oxigenada (HbO_2) e da hemoglobina reduzida (Hb)	58
Figura 3.7 - Laser interferômetro. BS: divisor de feixes, BE: expensor de feixes, R: refletor, M: espelho, L: lente, VOA: atenuador óptico variável, PhD: fotodiodo, V: intensidade do sinal, ϵ : diferença de fase, f_B : frequência da pulsação [1]	61
Figura 3.8 - Curva da RIF como função da temperatura para uma amostra de Al_2O_3 codopada com Er^{3+}/Yb^{3+} [24]	64
Figura 3.9 - Curva de sensibilidade como função da temperatura para uma amostra de Al_2O_3 codopada com Er^{3+}/Yb^{3+} [24]	65
Figura 4.1 - Calorimetria diferencial de varredura da amostra PbWEr0	72
Figura 4.2 - Espectro Raman das amostras PbWEr0 e PbNaEr0	74
Figura 4.3 - Espectro de absorção óptica para a amostra PbWEr05	75
Figura 4.4 - Espectro de absorção óptica para a amostra PbNaEr05	75
Figura 4.5 - Arranjo experimental para a realização das medidas do espectro de fluorescência	77
Figura 4.6 - Espectro de fluorescência para as amostras do tipo PbWEr	78
Figura 4.7 - Espectro de fluorescência para as amostras do tipo PbNaEr	78
Figura 4.8 - Diagrama dos níveis de energia do érbio e a esquematização do processo de absorção seqüencial de dois fótons associado às seções de choque de absorção.	79
Figura 4.9 - Diagrama dos níveis de energia do érbio e a esquematização do processo envolvendo transferência de energia associado às seções de choque de absorção	80
Figura 4.10 - Espectro de excitação (linha sólida) e seção de choque de absorção elevada ao quadrado (linha com quadrados) da banda de emissão de 524 nm para a amostra PbWEr05	80

Figura 4.11 - Espectro de excitação (linha sólida) e seção de choque de absorção elevada ao quadrado (linha com quadrados) da banda de emissão de 658 nm para a amostra PbNaEr05	81
Figura 4.12 - Gráfico em escala log-log da intensidade de fluorescência em função da potência do laser para a amostra PbWEr05	82
Figura 4.13 - Gráfico em escala log-log da intensidade de fluorescência em função da potência do laser para a amostra PbNaEr05	82
Figura 4.14 - Diagrama dos níveis de energia do érbio e os possíveis processos de CAF observados	83
Figura 4.15 - Arranjo experimental para a realização das medidas do espectro de fluorescência com variação de temperatura.....	85
Figura 4.16 - Espectro de fluorescência da amostra do tipo PbWEr05, para os valores de temperatura de 293K (linha sólida preta) e 343K (linha sólida vermelha).....	86
Figura 4.17 - Espectro de fluorescência da amostra do tipo PbNaEr05, para os valores de temperatura de 293K (linha sólida preta) e 343K (linha sólida vermelha).....	87
Figura 4.18 - Logaritmo da razão da intensidade de fluorescência para as bandas de emissão centradas em 524 nm e 546 nm como função do inverso da temperatura. Neste caso, temos uma funções lineares da forma: $\ln(\text{FIR}) = - (\alpha/T) + \beta$	88
Figura 4.19 - Curva de sensibilidade para a amostra PbWEr05	89
Figura 4.20 - Curva de sensibilidade para a amostra PbNaEr05	89

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
	Referências.....	17
2	PROPRIEDADES ÓPTICAS DOS ÍONS TERRAS-RARAS EM MATERIAIS HOSPEDEIROS SÓLIDOS	18
2.1	Introdução	19
2.2	Íons terras-raras	19
2.2.1	Histórico.....	19
2.2.2	Propriedades e aplicações.....	21
2.3	Íons terras-raras em materiais hospedeiros sólidos	25
2.3.1	Transições eletrônicas.....	25
2.3.1.1	Transições radiativas.....	26
2.3.1.2	Transições não-radiativas.....	30
2.3.1.3	Relaxação cruzada.....	32
2.3.2	Conversão ascendente de frequências.....	33
2.3.3	Equações de taxa.....	35
2.4	Vidros	39
2.4.1	Definição e propriedades.....	39
2.4.2	Vidros fosfatos: propriedades e aplicações.....	41
	Referências.....	44
3	SENSORIAMENTO ÓPTICO	47
3.1	Introdução	48
3.2	Exemplos de áreas de atuação dos sensores ópticos	52
3.2.1	Sensoriamento de chuva.....	53
3.2.2	Determinação da tensão de stress.....	55
3.2.3	Determinação de espécies por espectrometria.....	58
3.2.4	Sensoriamento de distância.....	58
3.2.5	Sensoriamento de temperatura.....	62
3.2.6	Razão da intensidade de fluorescência (RIF).....	63
	Referências.....	68

4 VIDROS FOSFATOS DOPADOS COM Er³⁺ PARA SENSORIAMENTO ÓPTICO DE TEMPERATURA	70
4.1 Introdução	71
4.2 Amostras utilizadas	71
4.2.1 Composição.....	71
4.2.2 Preparação.....	73
4.2.3 Energia de fônon.....	73
4.2.4 Absorção óptica.....	74
4.2.5 Forças de oscilador e parâmetros de Judd-Ofelt.....	76
4.3 Caracterização óptica – conversão ascendente de frequências	77
4.4 Vidros fosfatos dopados com Er³⁺ para sensoriamento óptico de temperatura	84
4.4.1 Introdução.....	84
4.4.2 Arranjo experimental.....	85
4.4.2 Resultados e discussão.....	86
Referências.....	93
5 CONCLUSÃO	95

1 INTRODUÇÃO

Os materiais vítreos são de importância imensurável em nosso dia a dia, com uma grande aplicabilidade em diversas áreas do conhecimento humano. Seria bastante difícil imaginar a nossa atual sociedade sem os materiais cuja base de confecção é o vidro. Podemos citar alguns dos principais objetos, os quais são mais usuais e de conhecimento geral e que são feitos a partir dos vidros: invólucros para lâmpadas incandescentes, garrafas, pratos, copos, janelas, pipetas, béqueres, dentre outros. Nas últimas décadas, os físicos têm procurado exaustivamente explorar este tipo de material na intenção de se construir e aperfeiçoar aplicativos para o ramo da óptica, tendo maior destaque os estudos envolvendo vidros germanatos [1], teluretos [2], calcogenetos [3], fluorindatos [4], silicatos [5], ZBLAN [6] e fosfatos [7].

Os vidros fosfatos, em particular, apresentam certas propriedades que os tornam bastantes viáveis para exploração do ponto de vista científico, tais como boas estabilidades mecânica e térmica, alta durabilidade química e serem bons hospedeiros para íons de terras-raras [8]. Em função dessas características, são estudados em sua ampla maioria tendo estes materiais como dopantes. Entre as principais aplicações dos vidros fosfatos dopados com terras-raras está a construção de dispositivos para a optoeletrônica [9], telecomunicações [10] e também aplicações nas ciências médicas [11].

Neste trabalho, investigamos as propriedades luminescentes de vidros fosfatos dopados com íons de érbio. Observamos o efeito de conversão ascendente de frequência quando excitamos este material com um laser sintonizado no infravermelho. Emissões fluorescentes intensas nas regiões do verde e vermelho do espectro eletromagnético foram observadas e os possíveis mecanismos responsáveis por este fenômeno foram investigados. Tendo finalizada esta etapa do estudo, partimos então para outra fase. Usamos o conhecimento que foi obtido na primeira etapa do trabalho, em particular, a conversão ascendente de frequências, para fazermos sensores ópticos de temperatura, tendo por base a consolidada técnica conhecida como razão de intensidade de fluorescência (RIF) [12].

A fim de haver um melhor entendimento acerca do comportamento dos íons terras-raras quando estes são inseridos em materiais hospedeiros sólidos, discutiremos tal tópico no desenrolar do capítulo 2. Apresentaremos alguns aspectos da interação da

radiação da luz com a matéria, discutindo sobre os mecanismos que explicam os fenômenos de absorção e emissão (espontânea e estimulada) da luz por um meio material. Conceituaremos sobre os íons terras-raras, suas propriedades ópticas e aplicações quando se encontram incorporados em um sistema vítreo, fazendo uma abordagem histórica que compreende desde a sua descoberta até as décadas mais recentes, com suas relevantes aplicações à Física. Discutiremos sobre as teorias que envolvem transições radiativas e não-radiativas em íons terras-raras quando estes são inseridos em materiais hospedeiros sólidos. Falaremos sobre o fenômeno de conversão ascendente de frequências, seus principais tipos e como é possível modelá-la matematicamente através das equações de taxa. Definiremos acerca de materiais vítreos e falaremos um pouco sobre a sua aplicabilidade no contexto científico. Iremos apresentar algumas de suas propriedades físicas de maior relevância para o desenvolvimento e aperfeiçoamento de aplicações com finalidades ópticas, com ênfase, sobretudo, nos vidros fosfatos.

No capítulo 3, abordaremos o que vem a ser a técnica de sensoriamento óptico, suas vantagens em relação ao sensoriamento convencional e as suas principais aplicações tecnológicas. Mostraremos quais são os elementos básicos que constituem um sensor óptico. Distinguiremos os tipos de sensores ópticos existentes e daremos exemplos dos métodos de sensoriamento óptico mais utilizados. Citaremos algumas dentre as muitas grandezas que são mensuradas ou detectadas pelos sensores ópticos. Faremos uma abordagem teórica a respeito da técnica de razão de intensidade de fluorescência, mostrando assim sua relevância fundamental para o desenvolvimento deste trabalho. Para finalizar o capítulo, discutiremos a respeito do sensoriamento óptico envolvendo a utilização de materiais vítreos dopados com íons terras-raras.

No capítulo 4 iremos apresentar os resultados obtidos durante o desenvolvimento desta pesquisa. Detalharemos o aparato experimental utilizado e os sistemas vítreos estudados. Apresentaremos os gráficos referentes à caracterização óptica das amostras trabalhadas. Discutiremos estes resultados, com base nos conceitos apresentados nos capítulos anteriores. Demonstraremos não apenas o efeito de conversão ascendente de frequências em si, mas também identificaremos os processos físicos responsáveis por este fenômeno. Mostraremos e discutiremos a respeito dos resultados encontrados para

as medidas envolvendo a segunda fase do nosso trabalho, ou seja, o sensoriamento óptico de temperatura.

Para finalizarmos, apresentaremos no capítulo 5 um resumo contendo as principais conclusões obtidas neste trabalho.

Referências

- [1] Z. Yang, Z. Jiang, *J. of Lum*, 121, 149-158 (2006).
- [2] A. K. Singh, S. B. Rai., D. K. Rai, V. B. Singh, *Appl. Phys. B*, 82, 289-294 (2006).
- [3] V. K. Rai, C. B. de Araújo, Y. Ledemi, B. Bureau, M. Poulain, X. H. Zhang, Y. Messaddeq, *J. of Appl. Phys.*, 103, 103526 (2008).
- [4] C. B. de Araújo, L. S. Menezes, G. S. Maciel, L. H. Acioli, A. S. L. Gomes, *Appl. Phys. Lett.*, 68, 602-604 (1996).
- [5] C. Li, B. Dong, C. Ming, M. Lei, *Sensors*, 7, 2652-2659 (2007).
- [6] X. Zhu, N. Peyghambarian, *Advances in OptoElectronics*, 2010, 1-23 (2010).
- [7] J. Ward, D. O'Shea, B. Shortt, S. Chormaic, *J. of Appl. Phys.* 102, 023104 (2007).
- [8] C. Pappas, S. Pissadakis, *J. of Appl. Phys*, 100, 114308 (2006).
- [9] K. Liu, E. Y. B. Pun, *Opt. Comm.*, 273, 413-420 (2007).
- [10] Juan A. Valles, Miguel A. Rebolledo Jesús Cortés, *Journal of Quantum Electronics*, 42, 152-159 (2006).
- [11] A. Kosterin, J. K. Erwin, M. Fallahi, M. Mansuripur, *Rev. of Sci Instrum.*, 75, 5166-5172 (2004).
- [12] S. A. Wade, S. F. Collins, G. W. Baxter, *J. of Appl. Phys.*, 8, 4743-4756 (2003).

**2 PROPRIEDADES ÓPTICAS DOS
ÍONS TERRAS-RARAS EM MATERIAIS
HOSPEDEIROS SÓLIDOS**

2.1 Introdução

Os íons de terras-raras, quando inseridos em materiais isolantes sólidos, apresentam uma grande variedade de processos luminescentes desde que excitados com uma fonte de luz adequada. Esse tipo de característica pode ser bem aproveitado em áreas do conhecimento tais como o desenvolvimento de lasers [1,2], ciências médicas [3], telecomunicações [4,5,6] e fabricação de sensores [7,8].

O desenvolvimento de novas tecnologias baseadas em íons de terras-raras é atualmente voltado para a construção de dispositivos com aplicações na área da fotônica, sendo eles compactos e de baixo custo. A busca pela construção e aperfeiçoamento de dispositivos ópticos oferece um desafio bastante motivador para os que estudam os materiais terras-raras e seus comportamentos luminescentes. A maneira mais comum de se fazer tal estudo é buscar uma combinação adequada entre o material sólido e o íon de terra-rara utilizado, de modo que se obtenha uma máxima intensidade do sinal óptico obtido, o que se sugere uma ampla investigação do ponto de vista espectroscópico de novos sistemas vítreos dopados com íons de terras-raras, para que com isso a emissão luminescente possa ser amplamente estudada e compreendida.

2.2 Íons de Terras-Raras

2.2.1 Histórico

Os elementos terras-raras foram pela primeira vez observados pelo químico e mineralogista finlandês Johan Gadolin, professor da Universidade de Turku, na Finlândia, em 1794. Gadolin conseguiu isolar um óxido até então desconhecido (uma *terra*, na linguagem química da época), a qual deu o nome de *itérbia*, uma alusão a Ytterbia, vilarejo sueco onde o mineral fora recolhido. Mais adiante, o nome itérbia foi encurtado, passando a se chamar *íttria*. A partir de 1800, a ítria passou a se chamar *gadolinita*, em homenagem a Gadolin. Posteriormente, em 1803, um grupo de químicos descobriu uma nova terra, que veio a ser chamada de *céria*, nome cuja alusão se deveu ao recém descoberto asteroide Ceres (1801), através de uma análise independente do mesmo óxido no qual Gadolin havia previamente trabalhado. Devido ao fato de o ítrio e o cério terem sido encontradas em um mineral raro e não se assemelharem aos óxidos

até então conhecidos, elas ganharam a alcunha de “terras-raras”. Os elementos os quais a céria e a ítria era óxidos foram nomeados, respectivamente, de cério e ítrio.

Entre os anos de 1839 a 1843, o químico sueco Carl Gustaf Mosander realizou a descoberta de mais quatro elementos: lantânio, érbio, térbio e didímio, se beneficiando com o grande avanço nas técnicas de separação de óxidos existentes na época. Com isso, o número de elementos terras-raras conhecidos passaram para 6: ítrio, cério, lantânio, érbio, térbio e didímio, sendo este último a mistura do praseodímio com o neodímio.

As dificuldades existentes para se separar as substâncias levaram a um grande período de estagnação no que diz respeito à descoberta de novos elementos terras-raras. Porém, em 1879, Marc Delafontaine usou a então recém inventada técnica de espectroscopia de chama e descreveu um espectro óptico complexo, com linhas de absorção que indicavam a presença de mais do que um elemento, como no caso da composição do didímio por dois outros elementos. Também em 1879, o químico francês Paul Émile Lecoq de Boisbaudran isolou um novo elemento pertencente ao grupo das terras-raras, o *samarium* (samário) a partir do mineral samarskite. Análises espectroscópicas de amostras da samaria, ytteria e samarskite, realizadas por William Crookes, Lecoq de Boisbaudran e Eugène-Anatole Demarçay entre 1886 e 1901, revelaram linhas espectrais que indicavam a presença de um elemento desconhecido, que quando em 1901 foi isolado por cristalização fracionada e designado por *europium* (európio).

Nos início do século XX, o número exato de elementos terras-raras era pouco claro, estimando-se que pudesse atingir os 25. Apenas quando houve a utilização de raios-X aplicada ao estudo da difração em cristais por Henry Moseley, foi possível determinar os números atômicos. Desta forma, concluiu-se que o número de elementos químicos pertencentes aos lantanídeos teria de ser 15, estando ainda em falta o elemento com número atômico 61 (hoje conhecido como promécio). Por outro lado, a utilização da difração de raios-X permitiu provar que o *hafnium* (háfnio) não era uma terra-rara e que o anúncio feito por Georges Urbain da descoberta do elemento de número atômico 71 era incorreto.

No que concerne ao ramo da óptica, a aplicação dos elementos terras-raras data de um período relativamente recente, tendo início com o cientista francês J. Becquerel, que em 1907, ao fazer experiências utilizando sais destes elementos, descobriu que as linhas de absorção dos íons terras-raras ficam bastante finas a baixas temperaturas, por volta de 85K [9]. Em posse dessa descoberta e com o advento da teoria quântica moderna, na década de 20, foi possível se fazer a associação das linhas do espectro de absorção em cristais dopados com terras-raras com as transições ópticas intraconfiguracionais envolvendo a camada de energia “4f”, podendo assim explicar a origem de tais transições. Posteriormente, com o desenvolvimento da teoria de campos cristalinos e da teoria de grupos, foi possível haver uma ampliação na compreensão dos processos ópticos envolvendo íons terras-raras em cristais. Assim, começaram a surgir os estudos referentes a transferências não-radiativas entre íons terras-raras e a diminuição da sua fluorescência (conhecida na literatura como “quenching”).

Por volta dos anos 70, o estudo envolvendo o processo de transferência de energia entre os íons terras-raras foi fortemente impulsionado com os trabalhos envolvendo a produção de emissão anti-Stokes, que consiste na detecção da emissão de luz pela amostra com frequência maior do que aquela usada para o bombeamento (fenômeno físico conhecido como upconversion, ou conversão ascendente de frequências).

2.2.2 Propriedades e Aplicações

Os elementos que constituem o grupo das terras-raras são aqueles pertencentes à “série dos lantanídeos” da tabela periódica adicionados do ítrio e do escândio [10]. Estes átomos são caracterizados por possuírem uma configuração eletrônica do tipo $[Xe] 4f^N 6s^2$, com N assumindo valores de 3 a 7 e de 9 a 14; $[Xe]$ é a configuração do elemento químico xenônio ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6$). Alguns átomos fogem à regra de distribuição eletrônica anteriormente mencionada, sendo eles o lantânio ($[Xe]5d^1 6s^2$), o cério ($[Xe]4f^1 5d^1 6s^2$), o gadolínio ($[Xe]4f^7 5d^1 6s^2$) e o lutécio ($[Xe]4f^{14} 5d^1 6s^2$). Na forma de íons em sólidos, seu estado de valência mais comum é o trivalente. Além disso, outra propriedade marcante destes elementos é possuírem um preenchimento progressivo da subcamada de valência 4f, em virtude desta camada ser blindada eletrostaticamente pelos elétrons das camadas mais externas 5s e 5p. Logo, os elétrons correspondentes à camada 4f não são os mais externos ao átomo, conforme

mostrado na figura 2.1, a qual ilustra a distribuição de íons em função de um determinado raio iônico r [11]. Nota-se, perceptivelmente, que a probabilidade de se encontrar elétrons além da camada 5p é extremamente pequena, sendo esse argumento estendido para os demais íons de terras-raras.

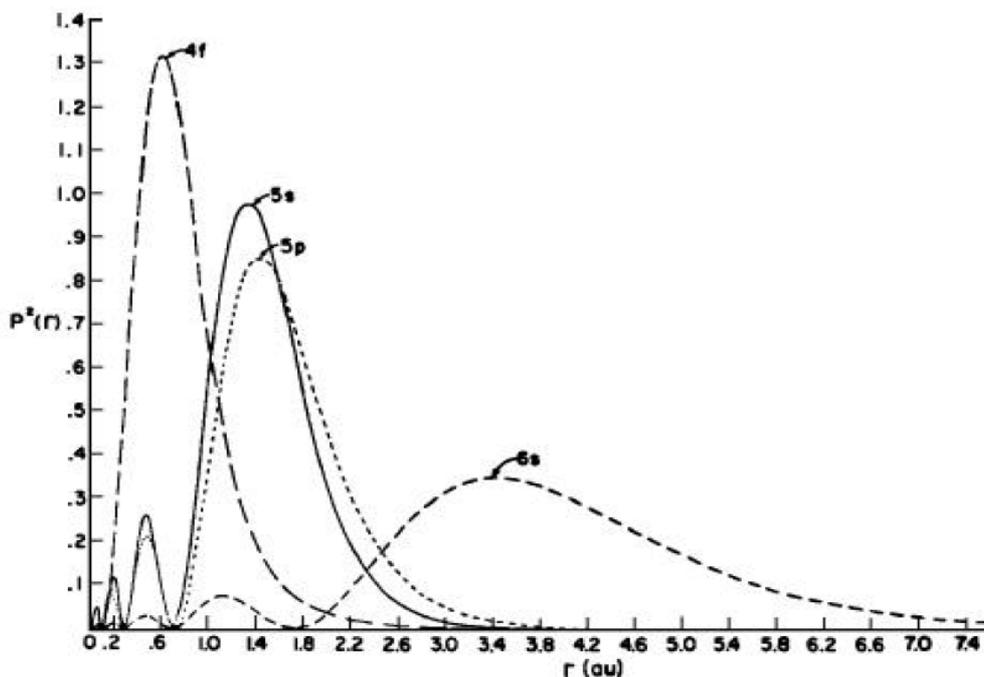


Figura 2.1 – Distribuição radial de cargas para o íon Gd^{3+} [11].

Em decorrência desse efeito de blindagem eletrostática, os níveis de energia da camada 4f sofrem pouca influência do meio exterior. Esse isolamento devido à blindagem dá origem a linhas espectrais bastante estreitas em cristais dopados com íons terras-raras. Essas formas de linhas bem definidas foram observadas pela primeira vez em 1908 [12] e despertaram a atenção dos pesquisadores, pois até então formas daquele tipo tinham sido vistas somente nos espectros de átomos e moléculas livres. Essa observação levou os estudiosos a acreditarem que o espectro de cristais compostos de íons terras-raras pudesse revelar muito sobre as propriedades dos sólidos junto com o avanço da Mecânica Quântica. Mais tarde, com a descoberta do laser, até o final da década de 60, todas as características básicas dos espectros dos íons terras raras em sólidos transparentes foram compreendidas.

Na literatura, é comum se usar a notação espectroscópica para se identificar os níveis de energia permitidos para os elétrons da subcamada 4f dos íons de terra-rara. Esta

notação foi usada na tabela 1 para se nomear o estado fundamental destes íons e será adotada ao longo desta Dissertação. De uma maneira simplificada, cada nível de energia é nomeado seguindo a seguinte simbologia: $^{2S+1}L_J$, onde o valor $(2S + 1)$ é a multiplicidade dos níveis de energia devido às possíveis orientações do spin resultante **S**; **L** é o número quântico orbital, cujo valor $L = 0, 1, 2, 3, 4...$ é associado a uma letra maiúscula *S, P, D, F, G* etc. respectivamente; **J** é o momento angular total ($J = L + S$).

Tabela 1 – Configuração eletrônica dos íons terras-raras (TR) trivalentes.

Número Atômico	Íon de TR	Raio atômico (Å)	Número de elétrons na camada 4f	Estado fundamental
58	Cério, Cr ³⁺	1.11	1	² F _{5/2}
59	Praseodímio, Pr ³⁺	1.09	2	³ H ₄
60	Neodímio, Nd ³⁺	1.08	3	⁴ I _{9/2}
61	Promécio, Pm ³⁺	1.06	4	⁵ I ₄
62	Samário, Sm ³⁺	1.04	5	⁶ H _{5/2}
63	Európio, Eu ³⁺	1.03	6	⁷ F ₀
64	Gadolínio, Gd ³⁺	1.02	7	⁸ S _{7/2}
65	Térbio, Tb ³⁺	1.00	8	⁷ F ₆
66	Disprósio, Dy ³⁺	0.99	9	⁶ H _{15/2}
67	Hólmio, Ho ³⁺	0.97	10	⁵ I ₈
68	Érbio, Er ³⁺	0.96	11	⁴ I _{15/2}
69	Túlio, Tm ³⁺	0.95	12	³ H ₆
70	Itérbio, Yb ³⁺	0.94	13	² F _{7/2}
71	Lutécio, Lu ³⁺	0.85	14	¹ S ₀

As propriedades químicas e físicas dos terras-raras são utilizadas numa grande variedade de aplicações tecnológicas, que vão desde a constituição de catalisadores [14] à produção de materiais luminescentes [15] e de magnetos [16]. Os metais de terras-raras estão incorporados em aplicações como os supercondutores, magnetos miniaturizados, catalisadores utilizados em refinação de produtos diversos e componentes para carros híbridos. Íons de terras-raras são utilizados como meios ativos em materiais aplicados à optoeletrônica, com destaque para o laser Nd:YAG.

2.3 Íons terras-raras em materiais hospedeiros sólidos

Um grande número de aplicações utilizando materiais sólidos dopados com íons de terra-rara está relacionado com as propriedades de absorção e emissão de luz que estes sistemas apresentam. Tais propriedades estão intimamente ligadas com a estrutura do material hospedeiro e com a configuração eletrônica do íon terra-rara. Iremos, agora, descrever com maiores detalhes os tipos de transições que determinam as propriedades ópticas destes sistemas.

2.3.1 Transições eletrônicas

Em hospedeiros sólidos, os íons de terras-raras podem absorver e emitir radiação eletromagnética na região óptica do espectro. Estes efeitos estão associados a transições eletrônicas dos elétrons da camada 4f, que passam a ser permitidas através da interação dos íons de terra-rara com o campo cristalino do hospedeiro. Quando estas transições ocorrem somente envolvendo luz, estamos nos referindo a transições radiativas. Contudo, se o processo é realizado por modos de vibração da rede hospedeira, ou seja, por fônons, sem envolver a emissão ou absorção de luz, chamamos esta transição de não-radiativa. Também pode haver transições eletrônicas devido à interação entre dois ou mais íons sem que haja a participação de fótons ou fônons no processo. Nomeamos este tipo de transição por relaxação cruzada.

2.3.1.1 Transições radiativas

Para compreendermos os processos de absorção e emissão de luz que ocorrem em meios sólidos dopados com íons de terra-rara, vamos inicialmente considerar um conjunto de sistemas atômicos de dois níveis não-interagentes. O nível mais energético tem energia E_2 enquanto que o estado fundamental tem energia E_1 . O número de átomos no estado fundamental, ou seja, a população do nível E_1 vale N_1 e a população do estado excitado E_2 é igual a N_2 . Os elétrons destes átomos podem realizar transições entre estes níveis de forma espontânea ou estimulada por radiação eletromagnética cuja frequência é igual a $\nu_{12} = (E_2 - E_1)/h$, onde h é a constante de Planck. Para que os átomos no estado fundamental sejam promovidos ao estado excitado, tem que ocorrer necessariamente um processo estimulado pela radiação eletromagnética, chamado de absorção. Para cada átomo excitado, um fóton deve ser absorvido. O número de fótons absorvidos por unidade de tempo vale $B_{12}N_1\rho(\nu_{12})$, onde B_{12} é o coeficiente de absorção e $\rho(\nu_{12})$ é a densidade de energia correspondente a frequência ν_{12} .

Por outro lado, os elétrons no estado excitado podem retornar ao nível menos energético de forma espontânea (figura 2.4) ou estimulada (figura 2.5). O número de átomos que realizam emissão espontânea por unidade de tempo é igual a $A_{21}N_2$, onde A_{21} é o coeficiente de emissão espontânea, enquanto que o número de emissões estimuladas por unidade de tempo vale $B_{21}N_1\rho(\nu_{12})$, com B_{21} sendo o coeficiente de emissão estimulada. Sob condições de equilíbrio, a quantidade por unidade de tempo de fótons absorvidos é igual ao número de fótons emitidos, de modo a termos que [12]

$$B_{12}N_1\rho(\nu_{12}) = A_{21}N_2 + B_{21}N_1\rho(\nu_{12}). \quad (2.1)$$

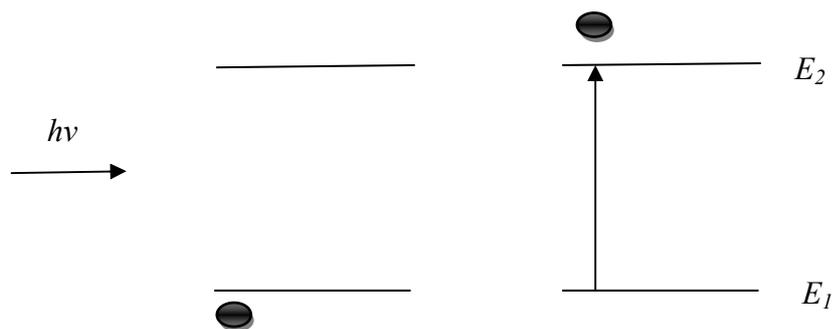
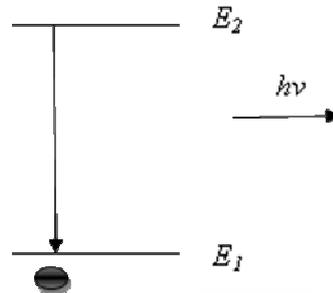
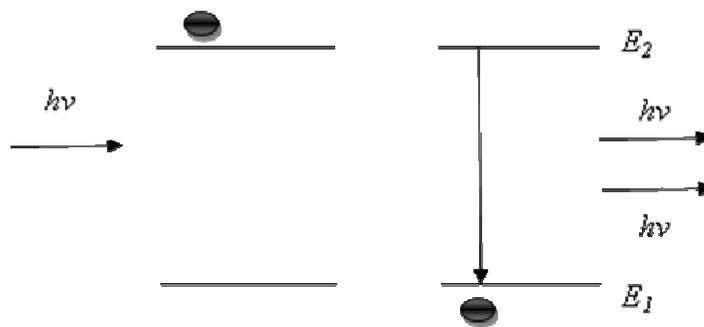


Figura 2.3 - Processo de absorção de radiação.**Figura 2.4** - Emissão espontânea.**Figura 2.5** - Emissão estimulada.

A densidade de energia no equilíbrio térmico é dada pela lei de Planck, sendo a velocidade da luz no vácuo c , a constante de Boltzmann k_B , e a temperatura absoluta T [17]

$$\rho(\nu) = \frac{8\pi}{c^3} \frac{h\nu^3}{e^{\left[\frac{h\nu}{k_B T}\right]} - 1}. \quad (2.2)$$

Além disso, a distribuição atômica, desde que seja obedecida a condição de equilíbrio térmico, pode ser calculada de acordo com a estatística de Boltzmann [17]:

$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{g_2}{g_1} e^{\frac{-h\nu}{k_B T}}, \quad (2.3)$$

onde g_i é a degenerescência do nível i . Introduzindo as equações (2.2) e (2.3) na equação (2.1), obteremos as relações entre os coeficientes de Einstein [17]

$$\frac{A_{21}}{B_{21}} = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \quad (2.4) \quad \frac{B_{12}}{B_{21}} = \frac{g_2}{g_1} \quad (2.5)$$

O coeficiente A_{21} , conhecido como *coeficiente de Einstein*, é a taxa de emissão espontânea do estado excitado. Para o caso dos íons terras-raras, ambos os níveis de energia consistem de $g_i = (2J_i + 1)$ níveis Stark, onde J_i é o número quântico correspondente ao momento angular total do estado de energia i .

A equação (2.6) pode ser interpretada como a equação de taxa do estado estacionário no sistema de dois níveis, expressa da seguinte forma [17]

$$-N_1 B_{12} \rho_\nu + N_2 (B_{21} \rho_\nu + A_{21}) = \frac{dN_1}{dt} = -\frac{dN_2}{dt} = 0. \quad (2.6)$$

Considerando apenas a absorção, o número de íons que deixam o estado 1 por unidade de tempo para o estado 2 é igual ao número de fótons absorvidos do campo de radiação. A constante de acoplamento desse processo de interação da radiação com a matéria é a seção de choque de absorção $\sigma_{12}(\nu)$, definida como [17]

$$\frac{dN_1}{dt} = -\sigma_{12}(\nu) N_1 \Phi_\nu, \quad (2.7)$$

onde $\frac{dN_1}{dt}$ é a taxa a qual a população do nível de energia 1 diminui por unidade de tempo, N_1 é a população do nível de energia 1 e Φ_ν é o fluxo de fótons (número de fótons por unidade de área e por unidade de tempo).

No começo do século XX, Van Vleck [18] conseguiu explicar a natureza das transições dos elementos terras-raras através da ordem de grandeza dessas transições. Sua conclusão foi de que somente as transições por dipolo elétrico, dipolo magnético e quadrupolo elétrico poderiam ser bastante fortes para serem comparadas com as forças de oscilador experimentais, com valores da ordem de 10^6 . Nessa época, não se conhecia muito a respeito da estrutura interna dos níveis eletrônicos de energia dos íons de terras-raras além dos números quânticos dos estados fundamentais. Depois disso, Broer [19] encontrou um pequeno erro nos valores dos cálculos realizados por Van Vleck e demonstrou que as transições por quadrupolo elétrico seriam demasiadamente pequenas

para serem significativas nos espectros dos terras-raras. A partir de então, somente as transições por dipolo elétrico e magnético passaram a ser consideradas.

A descrição matemática das transições de dipolo elétrico como a contribuição principal às transições no sistema eletrônico das terras-raras é denominada de Teoria de Judd-Ofelt, após seus famosos trabalhos publicados em 1962 [20,21], concernentes às teorias dessas transições. O trabalho de Judd buscava a determinação das intensidades das linhas de absorção, ao passo que Ofelt buscou explicar a intensidade das linhas de emissão.

No caso específico dos íons terras-raras, a taxa de emissão espontânea pode ser calculada através da teoria de Judd-Ofelt [20,21], que introduz o formalismo matemático para as transições intraconfiguracionais. O resultado decorrente deste cálculo nos fornece a probabilidade de transição radiativa (transição por dipolo elétrico forçado) de um estado multieletrônico αJ para outro estado multieletrônico $\alpha' J'$ [20]

$$A(\alpha, J; \alpha', J') = \frac{64\pi^4 \nu^3}{3hc^3(2J+1)} \cdot \chi \cdot \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{t=2,4,6} \Omega_t |U^t_{\alpha J, \alpha' J'}|^2, \quad (2.8)$$

onde χ é a correção de campo local, dada por

$$\chi_{emis.} = \frac{n(n^2+2)^2}{9}; \chi_{abs.} = \frac{(n^2+2)^2}{n}, \quad (2.9)$$

onde α representa os outros números quânticos (n, L, S), ν é a frequência de transição, n o índice de refração do meio hospedeiro, c a velocidade da luz no vácuo, q a carga eletrônica ϵ_0 a permissividade do vácuo, h a constante de Planck, Ω_t ($t = 2, 4, 6$) os parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt, conhecidos também como parâmetros fenomenológicos e $U^t_{\alpha J, \alpha' J'}$ é o tensor de acoplamento intermediário entre os estados. Os parâmetros Ω_t variam de acordo com a simetria da rede, integrais radiais dos estados envolvidos na transição e contribuições de natureza perturbativa. Os cálculos detalhados a respeito destas transições estão nas referências [20,21].

No caso de uma transição por dipolo magnético, teremos que [20]

$$A(\alpha, J; \alpha', J') = \chi_{md} \frac{\hbar}{4m_e^2 c^2} \langle \alpha J | \bar{L} + 2\bar{S} | \alpha' J' \rangle^2, \quad (2.10)$$

onde

$$\chi_{md} = n^3, \quad (2.11)$$

onde m_e é a massa do elétron e χ_{md} é a correção do campo magnético local.

A contribuição de dipolo magnético somente é relevante quando a transição de dipolo elétrico forçado para determinada transição é nula [22].

Relacionadas com a taxa de emissão existem duas grandezas importantes. Uma é o tempo de vida radiativo τ_i do nível de energia i , que é expresso por

$$\tau_i = \frac{1}{\sum_j A_{ij}}, \quad (2.12)$$

onde a soma é feita sobre todos os níveis j abaixo do nível i , e A_{ij} é a taxa de emissão espontânea de transição $i \rightarrow j$. Este tempo de vida é chamado de tempo de vida radiativo, porque todas as contribuições não-radiativas ao tempo de vida real não são consideradas. A outra quantidade é a razão de ramificação de fluorescência β_{ij} , que é o peso ou a probabilidade estatística de um sistema excitado no estado i executar a transição $i \rightarrow j$ para relaxar espontaneamente

$$\beta_{ij} = \tau_i A_{ij}, \quad (2.13)$$

onde a soma sobre todos os caminhos possíveis tem que satisfazer a condição de normalização, ou seja, $\sum_j \beta_{ij} = 1$.

2.3.1.2 Transições não-radiativas

Em alguns casos, é possível a transição de íons de um nível mais alto de energia para um mais baixo, ou vice-versa, através de uma transição não-radiativa. Isto pode acontecer quando os íons emitirem, ou absorverem (quando há a ascendência de nível energético) fônons (ou calor) da rede cristalina a qual eles se encontram, podendo ser um vidro ou um cristal, por exemplo. Aqui, há claramente um contraste com as transições do tipo radiativas, já que estas ocorrem pela absorção ou emissão de fótons, ao invés de fônons. A dinâmica que descreve o processo de transição não-radiativa é descrita pela seguinte equação diferencial

$$\frac{dN_2}{dt} = -A_{21}N_2 - \frac{N_2}{\tau_{NR}} = -\left(A_{21} + \frac{1}{\tau_{NR}}\right)N_2 = -\frac{N_2}{\tau}, \quad (2.14)$$

onde N_2 é a população de um nível de energia 2, τ_{NR} é o tempo de vida para as transições não-radiativas e A_{21} é o coeficiente de Einstein da transição. De acordo com a equação acima, teremos que as transições não-radiativas encurtam o tempo de vida correspondente ao estado excitado, como vemos na expressão abaixo

$$A_{21} + \frac{1}{\tau_{NR}} = \frac{1}{\tau}. \quad (2.15)$$

A equação (2.14) é conhecida como equação de taxa, já que relaciona a taxa à qual uma determinada população está variando com o tempo a essa própria população. Nos casos envolvendo transições resultantes na emissão de fônons, haverá uma redução na taxa de emissão radiativa e, por consequência, diminuição na emissão de radiação. Ou seja, uma vez que há a liberação de energia pelos íons hospedeiros e a sua absorção pela rede cristalina, esta irá esquentar em decorrência do ganho de calor. A energia relacionada aos fônons costuma variar conforme o material hospedeiro, sendo da ordem de 250 cm^{-1} a 350 cm^{-1} em cristais e maior nos vidros, variando em um intervalo de 500 cm^{-1} a 1500 cm^{-1} .

A taxa de decaimento não-radiativo entre dois estados eletrônicos através da emissão de p fônons envolve cálculos com alto teor de complexidade, os quais levam em conta os modos vibracionais da rede e estados eletrônicos intermediários. Todavia, podemos considerar uma aproximação fenomenológica, na qual se admite que a razão entre o p -ésimo e o $(p-1)$ -ésimo processo é expressa por uma constante de acoplamento que depende apenas da rede hospedeira, e não da estrutura eletrônica dos terras-raras. Para temperaturas suficientemente baixas ($\Delta E > kT$), a seguinte relação passa a valer [13]

$$W = B \exp(-\alpha p), \quad (2.16)$$

onde B e α são parâmetros característicos do material hospedeiro e p é o número de fônons envolvidos no decaimento. Assim sendo, o gráfico, posto em escala logarítmica, da taxa de emissão (espontânea) não-radiativa em função do gap de energia é uma linha reta. Esta relação foi amparada por resultados experimentais para uma ampla variedade

de materiais. Uma vez que a emissão dominante é aquela que necessita de um número mínimo p de fônons, temos

$$p = \frac{\Delta E}{\hbar \omega_{m \acute{a}x}}, \quad (2.17)$$

onde ΔE é a diferença de energia (*gap*) entre os níveis eletrônicos considerados e $\hbar \omega_{m \acute{a}x}$ é a energia máxima dos fônons ópticos. Para temperaturas mais altas da amostra, ou seja, ($\Delta E < kT$), a emissão estimulada de fônons térmicos é que deve ser levada em conta.

2.3.1.3 Transição por relaxação cruzada

Além dos processos radiativos e não-radiativos descritos acima, em algumas situações é possível haver transições entre níveis de energia sem que ocorra a participação a participação de fótons ou fônons. Uma das formas mais comuns deste fenômeno ocorrer em sistemas dopados com íons de terra-rara é através do processo de relaxação cruzada (figura 2.6). Nestes casos, o tempo de vida de um nível pode ser alterado, dado um mesmo sistema [íon terra-rara + rede hospedeira], devido à presença de outros íons vizinhos próximos (não necessariamente do mesmo elemento de terra-rara). Esta interação geralmente tem caráter multipolar e no caso mais simples tem-se interação de dipolo-dipolo entre os íons. Tal fenômeno acarreta a transferência de excitação óptica de um íon para o outro, introduzindo uma nova contribuição no cálculo do tempo de vida, visto que este é mais um caminho para que o íon “doador” sofra relaxação até outra configuração menos energética. Este mecanismo de relaxação depende da separação inter-iônica entre os íons de terras-raras, e, portanto, é função da concentração.

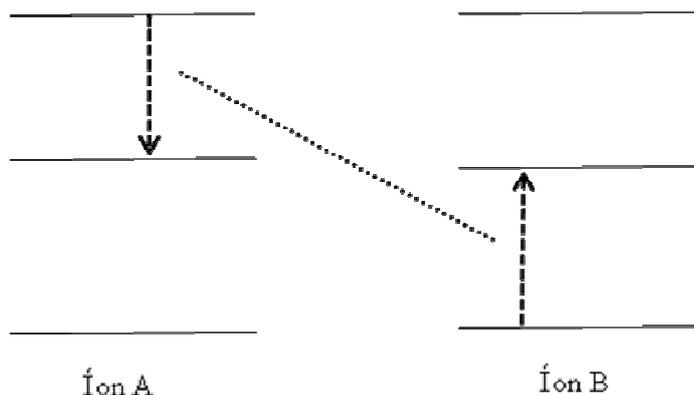


Figura 2.6 – Processo de relaxação cruzada.

2.3.2 Conversão ascendente de frequências

O termo *conversão ascendente de frequências* (CAF), também mencionado anteriormente como emissão anti-Stokes, é utilizado para designar um processo físico no qual ocorre geração de luz com frequência maior que a frequência da luz que a gerou (ou seja, com comprimento de onda menor do que o da luz que origina o processo). Apesar da energia do fóton gerado ser maior que a energia do fóton de bombeamento, este processo não viola a lei da conservação da energia, pois há a participação de vários fótons de forma cooperativa nesse processo.

Existem diversos mecanismos físicos que dão origem ao efeito de conversão ascendente de frequências, podendo estes também ocorrer de forma simultânea em determinados sistemas. Portanto, faz-se necessário saber distinguir com cuidado acerca de qual processo ocorre de fato em cada sistema analisado. Os principais processos de CAF são o de absorção de estados excitados e mecanismos de transferência de energia. Descreveremos abaixo alguns destes mecanismos.

A absorção de estado excitado (ASE) ou absorção seqüencial de dois fótons é um processo no qual um íon A, inicialmente em seu estado fundamental (1), absorve um fóton e passa para o estado mais excitado (2i). Em seguida, outro fóton, o qual pode ter um valor de energia diferente do primeiro, é absorvido e o íon passa do estado excitado (2i) para o estado excitado (2). O fóton emitido do estado (2) para o estado fundamental tem a energia igual à soma das energias dos fótons absorvidos (figura 2.7).

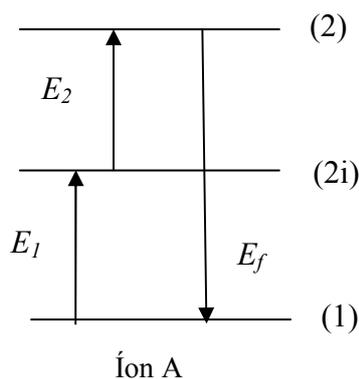


Figura 2.7 - Processo de absorção sequencial de dois fótons.

A absorção simultânea de dois fótons é um processo no qual um íon A, inicialmente em seu estado fundamental (1), é excitado diretamente para o estado (2) absorvendo simultaneamente dois fótons, que podem ter energias iguais ou diferentes, e emite um fóton do nível excitado (2) para o nível fundamental (1) com o dobro da energia ou com energia igual à soma das energias dos fótons absorvidos (figura 2.8).

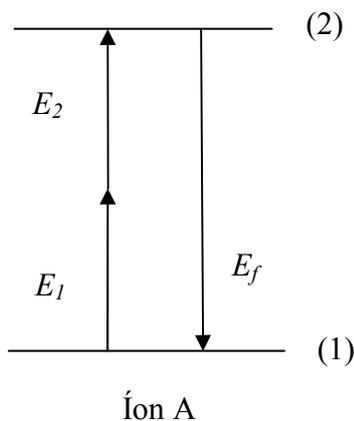


Figura 2.8 – Processo de absorção simultânea de dois fótons.

Processos de emissão ou absorção de fótons envolvendo apenas um íon terra-rara são discutidos com bastante intensidade na literatura [23]. Entretanto, encontramos freqüentemente na natureza casos onde dois ou mais íons contribuem para o processo de emissão ou absorção de fótons. A classe de processos mais importante é conhecida como transferência de energia (figura 2.9). Nela, um íon excitado, usualmente chamado de “doador”, transfere sua energia de excitação para outro íon, chamado de “receptor”. A troca de energia no processo de transferência de energia pode ocorrer entre íons terras-raras de mesma ou de diferentes espécies. O processo de transferência de energia

pode ser radiativo ou não-radiativo, onde este último é realizado através dos fônons da rede hospedeira.

Outro tipo de processo encontrado na natureza é o chamado processo cooperativo de transferência de energia, no qual dois íons vizinhos compartilham um fóton de excitação do laser. Como mostrado na figura 2.10, os íons A e B absorvem um fóton de excitação com energia E_1 mudando do estado fundamental (1) para o estado excitado (2i). Em seguida, estes podem absorver outros fótons de excitação com energia E_2 , passando para o nível de energia (2). Por fim, eles sofrem uma transição do nível (2) para o nível (1), retornando ao estado fundamental.

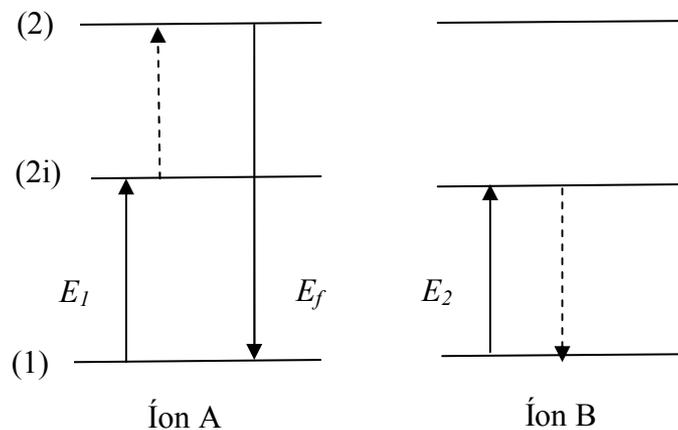


Figura 2.9 – Processo de transferência de energia entre dois íons.

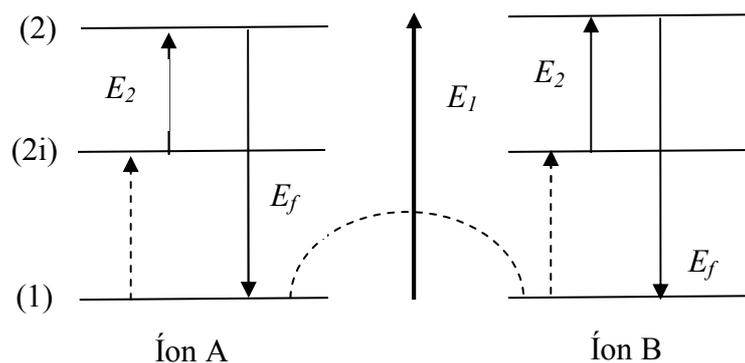


Figura 2.10 – Processo de absorção cooperativa entre dois íons.

2.3.3 Equações de taxa

Em processos de conversão ascendente de frequências, a intensidade de emissão fluorescente é, na maioria dos casos, proporcional à intensidade do laser incidente através de uma lei de potência, isto é, $I_F \propto I_{LASER}^N$, onde N é o número de fótons

envolvidos no processo. Esta é uma regra muito válida em sistemas físicos onde não ocorrem processos de transferência cooperativa de energia e saturação de potência. É necessário, portanto, saber quantificar a contribuição de cada uma das possíveis transições que estão envolvidas no processo de fluorescência, para só então obter uma expressão matemática que relacione a intensidade de fluorescência e a intensidade do laser de excitação.

Nesta seção, mostraremos que os processos de conversão ascendente de frequências podem ser matematicamente modelados através de um sistema de equações de taxa. Suponha um sistema físico hipotético, contendo uma densidade de íons N , cujos elétrons podem ocupar apenas 4 níveis de energia. Em nossa descrição, não levaremos em conta os processos envolvendo transferência de energia entre os íons. Consideremos que os íons estão inicialmente em seu estado fundamental (nível 1). Devido à interação deste sistema com a radiação eletromagnética proveniente de um laser, alguns destes íons podem absorver fótons deste laser, e por isso seus elétrons “saltam” para os estados mais excitados (níveis 2, 3 e 4). Consideremos também que após um tempo curto, alguns destes elétrons retornam ao seu estado fundamental, decaindo para o nível 1, e, conseqüentemente, emitem fluorescência. A figura 2.11 representa esquematicamente o processo de CAF que será descrito por um sistema de equações de taxa para a população de cada um destes níveis.

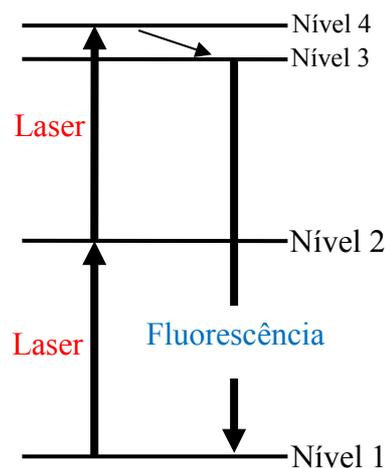


Figura 2.11 – Representação esquemática de um processo de CAF num sistema de 4 níveis.

Vamos então quantificar de que forma a população do nível 1 é modificada pelo processo de absorção e emissão de luz por estes íons. A população do nível 1 deve ser

reduzida à medida que fótons do laser são absorvidos por íons que estão no estado 1. A quantidade de íons que absorvem um fóton do laser a partir do estado fundamental é igual ao produto da população deste estado pela taxa de bombeamento $R_1 = (\sigma_{12})I/h\nu$, onde σ_{12} é a seção de choque de absorção para esta transição, I e ν são a intensidade e a frequência do laser, respectivamente. Por outro lado, transições radiativas e não-radiativas ocorrem a partir dos níveis excitados 2, 3 e 4 para o nível 1, aumentando assim a sua população. Considerando que a taxa de transição total (radiativa e não-radiativa) do nível i para o nível j é dada por B_{ij} , o aumento da população do nível j devido a esta transição é igual a o produto da população do nível i e da taxa de transição, podemos escrever a seguinte equação para a taxa de variação temporal da população do nível 1 durante este processo físico

$$-R_1N_1 + B_{21}N_2 + B_{31}N_3 + B_{41}N_4 = dN_1/dt. \quad (2.18a)$$

Seguindo a mesma linha de raciocínio, podemos escrever uma equação de taxa para a população do nível 2, considerando que este nível é despopulado por consequência da absorção de um segundo fóton do laser, a uma taxa $R_2 = (\sigma_{24})I/h\nu$, onde σ_{24} é a seção de choque de absorção para esta transição, e em função das transições dos íons no nível 2 para o estado fundamental, enquanto que sua população aumenta devido a absorção do primeiro fóton do laser e das transições a partir dos níveis 3 e 4, logo

$$-R_2N_2 + R_1N_1 + B_{32}N_3 + B_{42}N_4 - B_{21}N_2 = dN_2/dt. \quad (2.18b)$$

Por sua vez, a população do nível 3 aumenta através das transições oriundas do nível 4 e é reduzida devido a sua transição para os estados de menor energia 2 e 1. A equação correspondente a este nível é dada por

$$B_{43}N_4 - (B_{32} + B_{31})N_3 = dN_3/dt. \quad (2.18c)$$

O nível 4 é populado pela absorção de um segundo fóton do laser, sendo reduzida pelas transições que ocorrem entre este nível e os níveis 3, 2 e 1, ou seja

$$R_2N_2 - (B_{43} + B_{42} + B_{41})N_4 = dN_4/dt. \quad (2.18d)$$

Uma vez que a intensidade de fluorescência a partir de um nível i é proporcional a população deste nível, notamos que a solução deste sistema de equações para o nível 3 nos fornece o comportamento da fluorescência para uma configuração envolvendo quatro níveis energéticos.

Resolvendo este sistema no estado estacionário, sendo assim, $dN_i/dt = 0$, e considerando que a população do sistema é constante e normalizada, ou seja, $N_1 + N_2 + N_3 + N_4 = 1$, obtemos o comportamento esperado para os respectivos processos. A seguir, é dada a solução das equações de taxa para o nível emissor de fluorescência N_3

$$N_3 = \frac{DP^2}{E + FP + GP^2}, \quad (2.19)$$

onde as constantes D , E , F e G estão expressas em termos das taxas de transição entre os íons B_{ij} e das taxas de bombeamento R_i . Note que, como o processo acima descrito envolve dois fótons do laser incidente, esperaríamos que houvesse uma dependência exatamente quadrática entre N_3 e a potência de excitação P do laser. Na verdade, para valores de potência pouco elevados, este comportamento é observado em sistemas físicos reais. As figuras 2.12 e 2.13 mostram, respectivamente, os gráficos em escala linear e log-log da intensidade de fluorescência em função da potência incidente do laser de excitação para um sistema composto por íons de érbio em vidros fluorindatos [13].

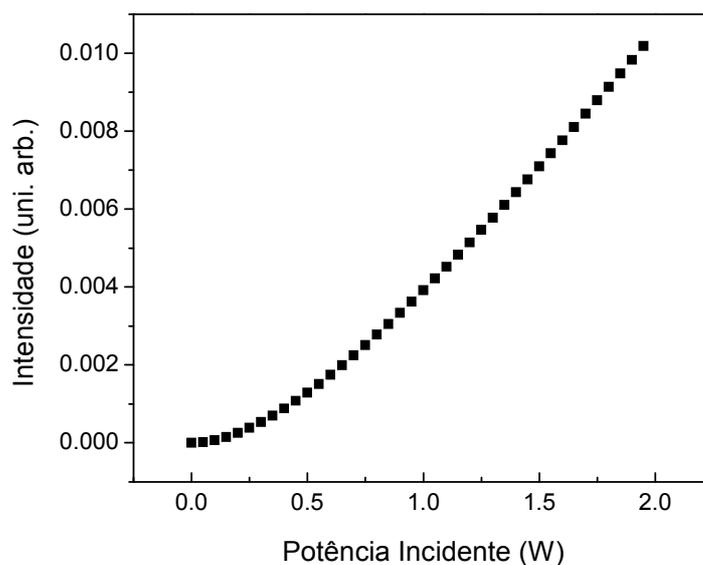


Figura 2.12 – Gráfico da intensidade de fluorescência em função da potência incidente do laser para um sistema 4 níveis sem a ocorrência de transferência de energia.

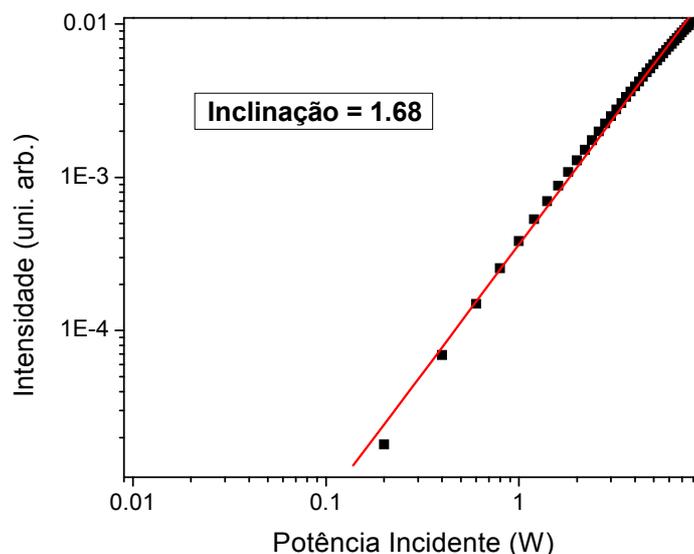


Figura 2.13 – Gráfico em escala log-log da intensidade de fluorescência em função da potência do laser de excitação para um sistema de quatro níveis no qual não ocorre transferência de energia.

Se analisarmos esta curva para valores de P menores que 2.0W, obtemos que a inclinação é aproximadamente igual a 2. Contudo, se incluirmos um intervalo de potência mais amplo, veremos que a inclinação da curva pode ser menor do que 2 até mesmo para o caso onde não há transferência de energia entre os íons. Tal fato se deve em grande parte a efeitos de saturação de potência, o qual pode ser entendido analisando a expressão de N_3 . À medida que a potência do laser aumenta, a intensidade de fluorescência tende a atingir um valor limite e a curva apresenta uma “quebra” para valores de potência suficientemente elevados, o que justifica a inclinação ligeiramente menor que 2.

2.4 Vidros

2.4.1 Definição e propriedades

Dentre as muitas definições existentes na literatura acerca do que venha a ser um vidro [24,25,26], a mais adequada é que vidros são materiais sólidos e amorfos os quais apresentam o fenômeno da transição vítrea. Este fenômeno é típico de alguns compostos que, quando resfriados gradualmente a partir de sua temperatura na fase líquida, não se cristalizam e apresentam acentuado aumento de viscosidade até que, numa determinada

faixa de temperatura a qual ocorre a transição vítrea, denominada de (T_g), passam a se comportar mecanicamente como sólidos, isto é, seus átomos e moléculas não apresentam mobilidade translacional [27]. A figura 2.14 mostra uma ilustração feita por Zachariasen [28], que explicita a diferença de uma estrutura ordenada em um cristal **A** e a distribuição desordenada observada em um vidro **B**, formados pelos mesmos constituintes. Além da transição vítrea, os parâmetros mais importantes na produção e no tratamento de vidros são sua temperatura de cristalização T_x , ou seja, temperatura a qual as moléculas do vidro possuiriam simetria e periodicidade formando assim um arranjo cristalino, e seu parâmetro de estabilidade térmica frente à cristalização, definido pela diferença entre as temperaturas de cristalização e de transição vítrea, $T_x - T_g$.

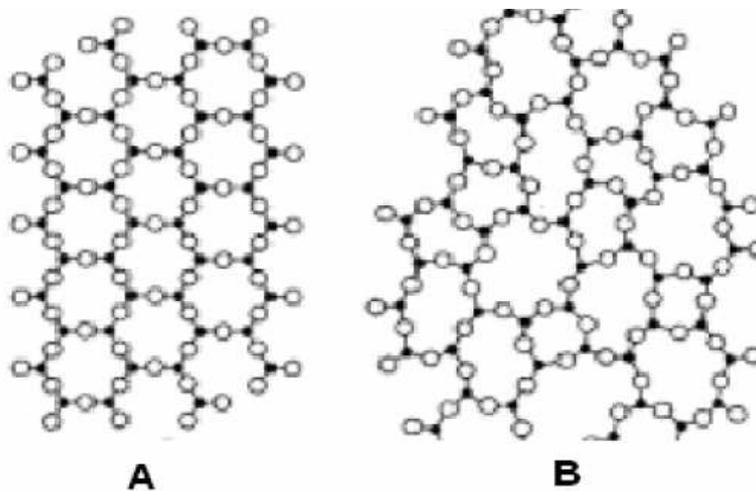


Figura 2.14 - O esquema ilustra a diferença, segundo Zachariasen, entre: uma estrutura regular e periódica de um cristal (**A**) e uma rede aleatória de um vidro (**B**), ambos de mesma composição [28].

Os vidros podem ser produzidos a partir do resfriamento de uma massa líquida contendo seus componentes. Para a sua formação, é necessário que este líquido seja resfriado até seu estado sólido, mas sem cristalizar-se. Durante este resfriamento, ocorre a passagem pela T_g , onde o líquido super-resfriado passa por mudanças nas taxas de variações de suas propriedades termodinâmicas tais como temperatura e volume [29]. A figura 2.15 mostra a variação do volume específico de um material vítreo e de um material cristalino, ambos de mesma composição, em função da temperatura [30]. Quando ocorre a formação de cristais, à medida que o material é resfriado, o seu volume diminui de maneira brusca na temperatura T_x , dando origem ao sólido cristalino, que tende a reduzir de volume suavemente, a partir daí, com a contínua redução de

temperatura. Por outro lado, na ausência de cristalização, o líquido permanecerá em equilíbrio metaestável até atingir a T_g , quando os rearranjos estruturais passarão a ser cineticamente impedidos. Contudo, o volume abaixo da T_g continuará a diminuir, como conseqüência das menores amplitudes de vibração dos átomos em torno de suas posições fixas usuais em um material sólido. Este tipo de curva é tipicamente utilizado para a determinação dos parâmetros característicos de um vidro.

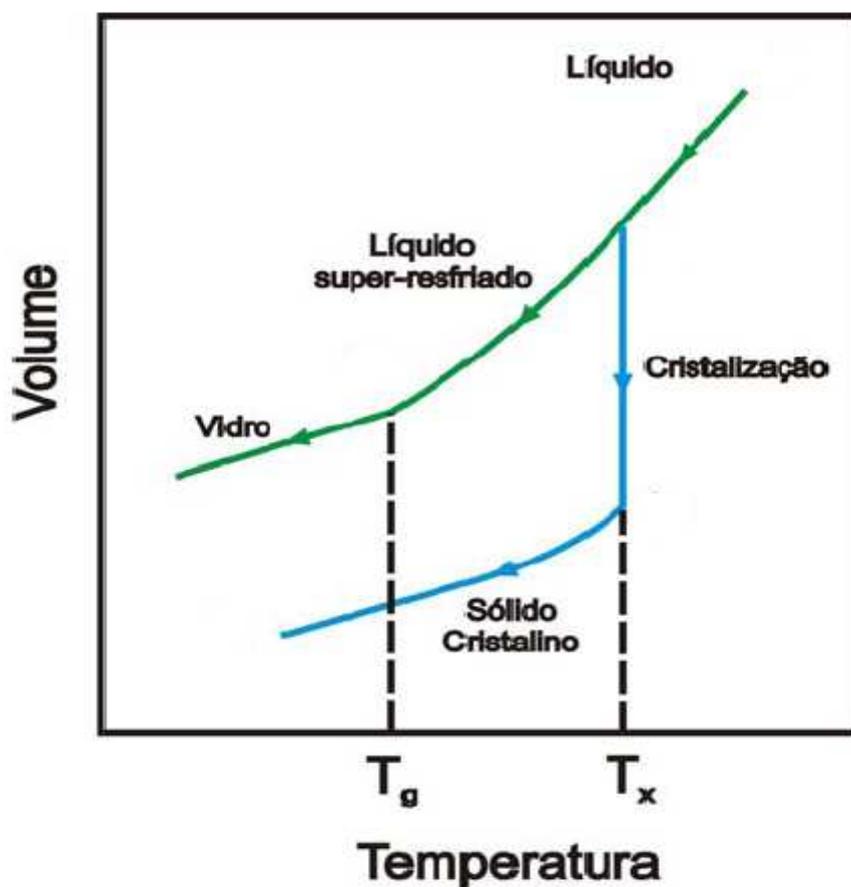


Figura 2.14 – Mudança de volume durante o resfriamento de um líquido [30].

2.4.2 Vidros fosfatos: propriedades e aplicações

Existem diversos tipos de “famílias” de vidros, que diferem entre si pela variação dos materiais que constituem sua matriz básica. Podemos citar como exemplo os vidros silicatos, cuja base principal de formação é a sílica (SiO_2). Cada uma destas famílias apresenta propriedades físicas e químicas distintas, que determinam para que tipo de

aplicação um determinado sistema vítreo pode ou não ser utilizado. Em nosso trabalho, iremos estudar os vidros fosfatos.

Vidros fosfatos são materiais cuja base estrutural é um tetraedro constituído por um átomo de fósforo no centro, ligados a quatro átomos de oxigênio nos vértices, $(\text{PO}_4)^{3-}$. A figura 2.15 [31] apresenta um esquema bidimensional da estrutura tetraédrica para um vidro silicato e fosfato contendo sódio (Na) como elemento modificador. Elementos modificadores são aqueles que apresentam ligações iônicas com ânions da rede vítrea. Os cátions K^+ , Na^+ , Pb^+ , Ca^{2+} e Fe^{2+} são modificadores, entre outros. Estes íons ligam-se aos átomos de oxigênio que estão ligados a apenas um cátion formador (no caso o silício e o fósforo) [31] ou a estruturas tetraédricas que possuem excesso de cargas negativas.

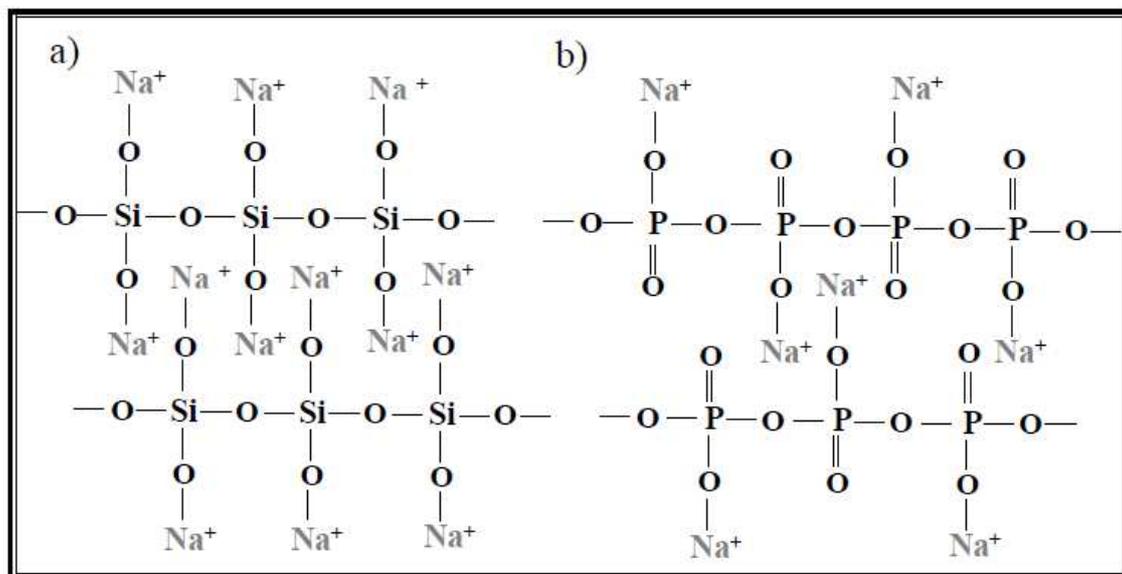


Figura 2.15 – Esquema da estrutura bidimensional para: a) um vidro silicato e b) um vidro fosfato [31].

Materiais vítreos à base de fosfatos são conhecidos desde a década de 50, quando eram utilizados como agentes absorvedores para tratamento da água pesada e dispersantes para processamento de argilas e produção de pigmentos [32].

Apesar de possuírem boas estabilidades térmica e mecânica, o uso desses vidros foi restrito durante muito tempo por causa de sua baixa durabilidade química em ambientes úmidos, além de sua alta energia de fônon (geralmente da ordem de 1100 cm^{-1}). Esse valor de energia é maior que a do silicato (1000 cm^{-1}), do germanato (900 cm^{-1}) e do telureto (800 cm^{-1}) [33,34]. Por esse motivo, até a década de 80, os

vidros fosfatos não apresentavam grande interesse tecnológico e eram somente usados em aplicações que requeressem ambientes com baixa umidade relativa.

Atualmente, novos métodos de síntese originaram composições que apresentam melhores propriedades físico-químicas. Vidros feitos a partir de fosfato têm suas propriedades investigadas para enúmeras aplicações, dentre elas destacam-se o uso como meio de ganho para lasers [35,36], a fabricação de fibras [37], lentes [37] e eletrodos [38] e o auxílio à selagem hermética [39] e à agricultura [40].

É importante destacar que, ao contrário dos resultados classicamente mostrados na literatura, foram sintetizadas novas amostras de vidros fosfatos com energia de fônon da ordem de 900 cm^{-1} , tendo potencial bastante promissor no que se refere a seu uso para o desenvolvimento de novas tecnologias [41].

Referências

- [1] E. Snitzer, R. F. Woodcock and J. Segre, *IEEE J. Quantum Elec.*, 16, 4077-4086 (1968).
- [2] K. Yamakawa, H. Shiraga, Y. Kato, C. P. J. Barty, *Opt. Lett.*, 58, 1593-1596 (1991).
- [3] A. R. Farajollahi, D. Sutton, *British Journal of Radiology*, 70, 629-634 (1997).
- [4] K. Liu, E. Y. B. Pun, *Opt. Comm.*, 273, 413-420 (2007).
- [5] P. Babu, H. Seo, K. Jang, R. Balakrishnaiah, C. Jayasankar, Ki-Soo Lim, and V. Lavín, *J. Opt. Soc. Am. B*, 24, 2218-2228 (2007).
- [6] W. J. Miniscalco, *J. of Lightwave Tech.*, 9, 234-250 (1991).
- [7] A. K. Singh, S. B. Rai, D. K. Rai, V. B. Singh, *Appl. Phys. B*, 82, 289-294 (2006).
- [8] C. G. Morgan, A. C. Mitchell, *Biosensors and Bioelectronics*, 22, 1769-1775 (2007).
- [9] J. Becquerel, *Phys. Z.* (1907).
- [10] *Nomenclature of Inorganic Chemistry, IUPAC Recommendations* (2005).
- [11] E. L. F. Filho, *Conversão Ascendente de Energia em Vidros Fluorindatos Co-Dopados Com Nd³⁺ e Pr³⁺*, Dissertação de Mestrado (Universidade Federal de Pernambuco, 2000).
- [12] J. Becquerel, *Phil. Mag.*, 16, 153-161 (1908).
- [13] G. S. Maciel, *Espectroscopia Não-linear em Vidros Fluorindatos e Polianilina em Solução*, Tese de Doutorado (Universidade Federal de Pernambuco, 1999).
- [14] S. Handa, V. Gnanadesikan, S. Matsunaga, M. Shibasaki, *J. of Am. Chem. Soc.*, 132, 4925-4934 (2010).
- [15] T. T. Huong, T. K. Ahn, L. Q. Minh, *J. of Phys.: Conferences Series*, 187 (2009).

- [16] A. Agüero, R. Moyano, R. Cacace, Electric Machines and Drives Conference Record, IEEE International (1997).
- [17] Disponível em <http://www.physics.byu.edu/faculty/christensen/Physics428/FTI/TheEinsteinCoefficients.htm>, Acessado em setembro de 2010.
- [18] J. H. Van Vleck, Phys. Rev., 23, 330-346 and 347-365 (1924).
- [19] L. J. F. Broer, C.J. Gorter, J. Hoogschagen, Physica, 4, 231-250 (1945).
- [20] B. R. Judd, Phys, Rev., 127, 750 (1962).
- [21] G. S. Ofelt, J. of Chem. Phys., 37, 511 (1962).
- [22] R. Reisfield, C. G. Jorgensen, Lasers and Excited States of Rare-Earths, Ed. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg (1977).
- [23] S. Hunfner, Optical Spectra of Transparent Rare Earth Compounds, Ed. Academic Press (1978).
- [24] J. E. Shelby, Introduction to Glass Science and Technology, 2ª Edição, Ed. Royal Society of Chemistry (2005)
- [25] R. H. Doremus, Glass Science, 2ª Edição, Ed. Wiley-Interscience (1994).
- [26] A. K. Varshneya, Fundamentals of Inorganic Glasses. Ed. Academic Press (1993).
- [27] E. D. Zanotto. Vidros de 4000 a.C. a 2000 d.C. Engenharia de Materiais, 1, 33-36 (1989).
- [28] W. H. Zachariasen, J. of Am. Chem. Soc., 54, 3841-3851 (1932).
- [29] A. Paul, Chemistry of Glasses, 1ª edição, Nova York, N.Y., Ed. Chapman and Hall (1982).
- [30] D. M. da Silva, Produção e Caracterização de Materiais Vítreos de Germanato com Nanopartículas Metálicas e Íons de Érbio para Aplicações em Fotônica, Dissertação de Mestrado (Universidade de São Paulo, 2006).

- [31] F. J. M. de Almeida, Obtenção de Vidros Fosfatos Contendo Ferro por meio do Aquecimento em Fornos de Microondas (Dissertação de Mestrado - Instituto de Pesquisas Técnicas e Nucleares – IPEN, 2006).
- [32] W. Wazer, Phosphorus and Its Compounds, V.1 N.Y., Interscience, (1958).
- [33] Xujie Li, Qiuhua Nie, Shixun Dai, Tiefeng Xu, Longjun Lu, Xianghua Zhang, Journal of Alloys and Compounds, 454, 510-514 (2007).
- [34] F. Pellé, N. Gardant, F. Auzel, Groupe d'Optique des Terres Rares, 255-257, 430-434 (1998).
- [35] F. F. Sene, Síntese e Caracterização de Vidros Niobofosfatos de Bário e Potássio para Aplicações como Matriz Hospedeira de Íons de Terras-Raras, Tese de Doutorado, (Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – USP, 2002).
- [36] M.I. El-Ati, J. of Mat. Sci., 35, 6175-6180 (2000).
- [37] K. H. Sun, J. of Am. Cer. Soc., 30, 277-281 (1947).
- [38] S. F. Anvari, C. A. Hogarth, J. of Mat. Sci., 26, 3639-3642, (1991).
- [39] I. W. Donald, J. of Mat. Sci., 28, 3639-3642, (1993).
- [40] R. Pyare, J. of Mat. Sci., 38, 2079-2086 (2003).
- [41] R. Momberg, M. A. R. C. Alencar, R. F. Gomes, G. Poirier, F. C. Cassanjes, J. M. Hickmann, manuscrito submetido (2011).

3 SENSORIAMENTO ÓPTICO

3.1 Introdução

A área da instrumentação e medição, no que diz respeito ao desenvolvimento e aperfeiçoamento de sensores, é uma das que mais têm se desenvolvido nos últimos anos. Com o início do século XXI, a necessidade da integração de sensores de elevada qualidade nos mais sofisticados sistemas de controle e medição torna-se evidente. Em paralelo com o desenvolvimento de sensores baseados na microeletrônica, outros sensores com o suporte técnico baseado em estudos ópticos têm também progredido significativamente durante os anos, em particular desde o aparecimento das fibras ópticas e dos vidros com aplicações em fotônica.

Um sensor óptico é um dispositivo capaz de medir determinada quantidade física e convertê-la posteriormente em um sinal óptico que será enviado e interpretado por um computador. As principais características que esse tipo de dispositivo possui são: tempo de resposta reduzido, alta sensibilidade à medição, utilização a uma ampla distância do objeto a ser sensoriado, opera a baixos níveis de ruído e sofre pouca influência de condições ambientais desfavoráveis, como, por exemplo, altas temperaturas. Tais características fazem com que estes sensores exerçam grande vantagem em relação aos sensores elétricos, pois estes últimos tanto possuem uma resposta mais lenta à medida como estão sujeitos a sofrerem interferência de temperaturas elevadas e de campos elétricos e magnéticos externos ao sistema de medição.

Muito esforço tem-se feito nos últimos anos para se miniaturizar e integrar os sensores ópticos a dispositivos eletro-ópticos, tais como os microchips. Não apenas a disponibilidade para a tecnologia de imagem em mega-pixels, com também para telefones móveis, notebooks, câmeras de vigilância e mouses ópticos são exemplos bem conhecidos do uso deste tipo de sensor. Outras aplicações de cunho mais restrito, mas não menos importantes, são o sensoriamento óptico remoto, os sensores de fibra óptica e os sensores ópticos para monitoramento de vibração, pressão, tensão de stress, chuva, deslocamento e da temperatura [1].

Enquanto as técnicas de sensoriamento óptico emergiram do advento dos primeiros detectores ópticos, isto é, elementos que convertem sinais ópticos em sinais elétricos, os primeiros sensores ópticos, por outro lado, foram desenvolvidos pela própria natureza.

Eles são o produto de milhões e milhões de anos de evolução: os olhos dos organismos biológicos.

Independentemente da forma como um sensor óptico irá atuar e do quão bem projetado ela seja, sua constituição será basicamente de:

- uma fonte de luz;
- um fotodetector, e;
- um certo número de elementos ópticos.

Na figura 3.1, é mostrado um esquema o qual exhibe o funcionamento de um sensor óptico genérico. A radiação proveniente de uma fonte luminosa passa por alguns componentes ópticos do sistema até incidir efetivamente no objeto. Este, por sua vez, reemite a luz incidida com propriedades diversas da que foi emitida originalmente pela fonte. Por fim, a luz emitida pelo objeto é captada pelo detector.

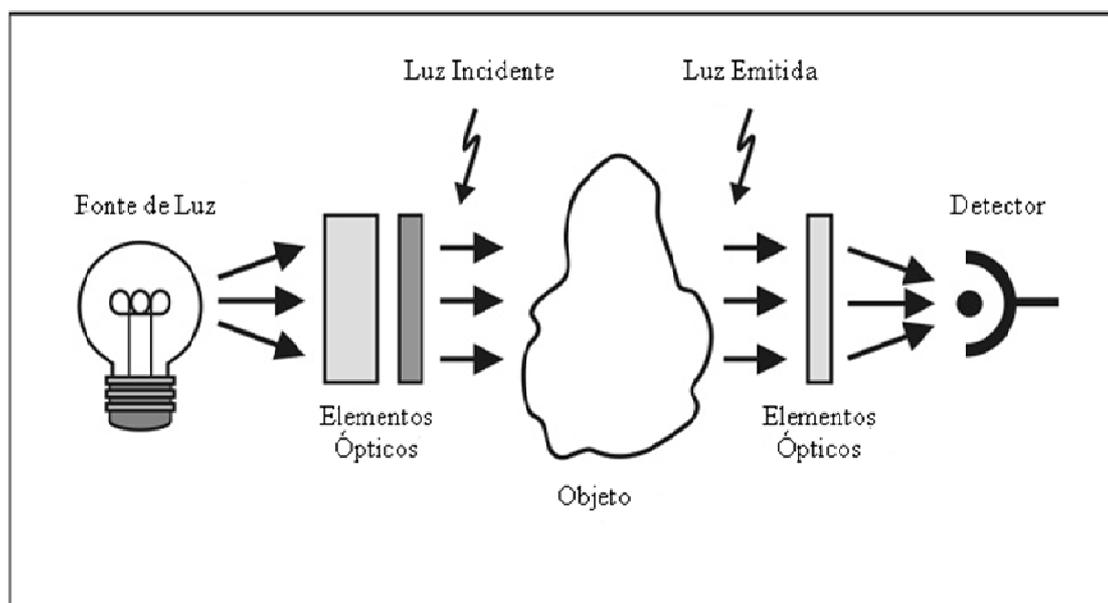


Figura 3.1 - Elementos de um sensor óptico.

Geralmente, os sensores ópticos são baseados na mudança da intensidade de um ou mais feixes de luz ou mudanças em suas fases quando interagem com sistemas físicos. Os sensores de natureza óptica são categorizados ou como sensores de intensidade ou como sensores interferométricos. Veremos exemplos relacionados a essas técnicas na seção 3.2. Dentre os principais métodos para se fazer um sensor óptico baseados na

intensidade, destacam-se os que se baseiam nas seguintes propriedades da luz: absorção/transmissão [2,3], refração [4], fluorescência [5,6] e espalhamento [7]. Falaremos sobre cada uma destes métodos e algumas de suas respectivas aplicações nos parágrafos abaixo.

Tem-se por interferômetro um aparelho que converte uma mudança de fase em uma mudança de intensidade. A forma mais simples de interferometria é visualizar um arranjo óptico, no qual um feixe de luz é subdividido em dois feixes mutuamente coerentes que percorrem caminhos distintos. Um desses caminhos contém o sensor, enquanto o outro é usado como referência. Quando dois feixes são combinados em um detector não-linear, ocorre uma intensidade resultante que muda periodicamente com a diferença de fase, com periodicidade 2π . Este tipo de arranjo é adequado para sensores pelo qual o princípio de funcionamento baseia-se na modulação da fase relativa entre os feixes.

A literatura a respeito de sensores interferométricos é atualmente muito extensa, e aqui apenas indicaremos algumas de suas aplicações. No contexto do sensoriamento óptico, duas principais técnicas baseadas em interferometria se destacam: as que utilizam fibra óptica de grade de Bragg (FGB) [8] e fibra óptica de Fabry-Perrot [9]. Provavelmente, a aplicação mais usual, feita a partir de sensores de fibra, é a determinação da tensão de stress (conforme será visto na seção 3.2.2 deste capítulo). O exemplo mais significativo do uso desse dispositivo é na determinação da chamada tensão axial, aplicada principalmente no monitoramento de estruturas, sendo de grande importância em áreas como a Engenharia Civil. Outros exemplos de grandezas que podem ser medidas por técnicas de interferometria são a pressão [10] e a temperatura [10].

Ressalta-se como uma aplicação importante no ramo da química os sensores de fibra óptica baseados na absorção/transmissão da luz para determinação do pH de determinado fluido, inclusive no interior de tecidos de plantas e animais [2]. No que dizem respeito à Física, dois métodos de sensoriamento baseados em absorção e na transmissão tornam-se importantes: o sensoriamento gasoso [11] e o sensoriamento por surface plasmon resonance (SPR) para fins químicos, bioquímicos e biomédicos [3]. O princípio dos sensores ópticos por absorção de luz caracteriza-se basicamente pela diminuição da

transmitância da luz, que ocorre majoritariamente devido à presença do elemento a ser detectado.

O uso dos SPR também compreende o método de sensoriamento que explora o índice de refração [12], constituindo-os a principal forma de exploração desta técnica. Como fora mencionado no parágrafo anterior, sensores à base de SPR que utilizam a variação do índice de refração como parâmetro a ser analisado exercem grande relevância em aplicações relacionadas à Química, à Bioquímica, à Biologia e à Engenharia Genética [12,13]. Seu meio de funcionamento traduz-se na determinação da quantidade de certo material a ser medido em função de um índice de refração específico, ou mesmo apenas a sua detecção pela simples variação do índice de refração da luz transmitida.

Sensores baseados nas propriedades de fluorescência têm se tornado cada vez mais importantes, sobretudo na área dos sensores à fibra óptica [5] e na Química [6], para detecção tanto de componentes orgânicos quanto inorgânicos [6,14]. Para a fluorescência, há também uma ampla aplicação no que se refere a sensores de temperatura. O principal método que envolve o sensoriamento através da fluorescência é o que se utiliza da variação do tempo de vida de emissão e da intensidade fluorescente das amostras utilizadas, relacionado ao eventual composto a ser detectado como meio de operação; sendo o fenômeno de redução da fluorescência conhecido como “quenching”.

Entre os métodos de sensoriamento por espalhamento, há de se destacar dois tipos: o espalhamento Raman [15] e o espalhamento de Brillouin [16]. As duas técnicas relacionam a grandeza a ser sensorizada com a diminuição da luz espalhada por determinado material. Contudo, ocorre uma diferença crucial entre elas: a primeira leva em consideração o espalhamento dos fônons ópticos, enquanto a segunda considera apenas os fônons acústicos. As principais aplicações relacionadas à propriedade de espalhamento são o monitoramento da pressão e/ou da temperatura [16].

Pesquisas na área do sensoriamento óptico têm significativa vantagem se comparadas as que envolvem o sensoriamento convencional, devido não apenas às suas propriedades supracitadas, mas também à sua maior capacidade de multiplexação, ou seja, seu potencial em integrar-se a outros dispositivos. Para se enviar e receber sinais a longa distância, uma cadeia de sensores ou arranjo de sensores é utilizado. No caso dos

sensores ópticos, não é essencial a conversão de sinal eletrônico em sinal fotônico em cada ponto de sensoriamento, desse modo aumentando a flexibilidade e reduzindo os custos dos sensores. Entretanto, há algumas dificuldades causadas pela superposição de diferentes efeitos, os quais dificultam a busca do sinal de interesse, dentre os muitos sinais que pode haver. No decorrer deste capítulo, trataremos a respeito dos tipos de alguns tipos de sensores ópticos existentes, além de fazermos comentários a respeito dos principais métodos de sensoriamento óptico encontrados na literatura.

3.2 Exemplos de áreas de atuação dos sensores ópticos

Nesta seção, apresentaremos e discutiremos acerca de exemplos de algumas dentre as muitas grandezas que são medidas ou detectadas através do sensoriamento óptico, com o intuito principal de destacar a vasta aplicabilidade deste tipo de dispositivo.

3.2.1 Sensoriamento de chuva

Sensores ópticos de chuva constituem-se aparelhos altamente modernos, sendo aplicados principalmente em tecnologia automobilística, no caso, para ativação automática dos limpadores de pára-brisa, quando verificada a condição de chuva. Tal sensor trabalha de acordo com o princípio da perturbação da condição de reflexão interna total na interface pára-brisa-ar, conforme mostrado na figura 3.2 [1].

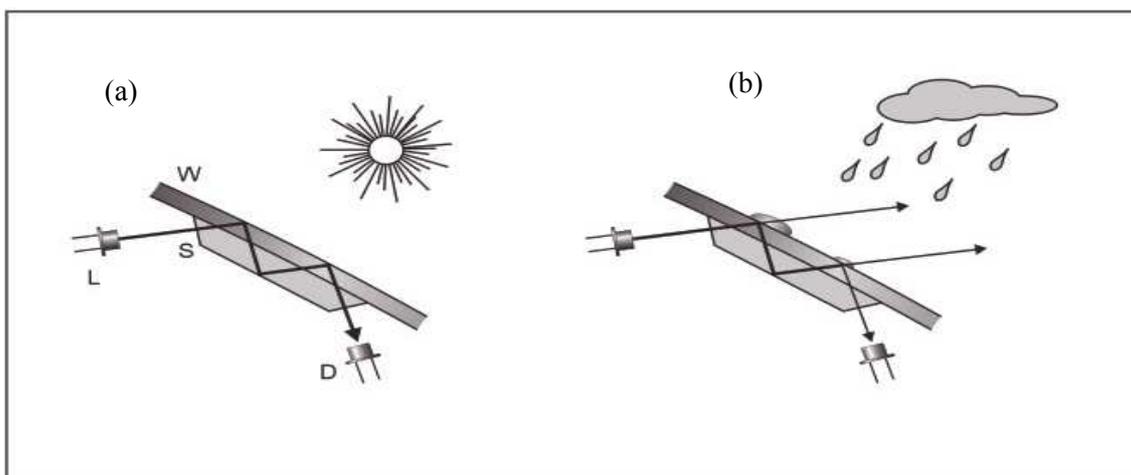


Figura 3.2 - Sensor de chuva. L: fonte de luz, S: sensor, W: pára-brisa, D: fotodetector.

(a) Clima seco, (b) clima chuvoso [1].

Um LED emite luz dentro do material do pára-brisa. Toda vez que a luz viaja de um meio com índice de refração n_i para outro meio com índice de refração menor n_R , o ângulo de refração é maior do que o ângulo de incidência, de acordo com a lei de Snell. Para um ângulo de incidência crítico, θ_C , o ângulo de refração, θ_R alcança 90° . Para ângulos maiores do que θ_C , a luz é completamente refletida de volta no pára-brisa. Na condição do ângulo crítico, teremos

$$\text{sen}\theta_C = \frac{n_R}{n_i} \text{sen}\theta_R = \frac{n_R}{n_i} (n_R < n_i). \quad (3.1)$$

Sob condições de tempo seco, o pára-brisa irá atuar como um guia-de-onda, pelo qual a luz não poderá sair, e também dirigirá a luz na direção do fotodetector. Em caso de chuva, neve ou orvalho no pára-brisa, n_R mudará seu valor para um valor próximo de n_i e alguns feixes de luz irão escapar (figura 3.2), razão esta justificada pelas gotas de água ou pelos flocos de neve depositados na interface considerada. Como consequência disso, a condição de reflexão interna total é perturbada. Assim, a luz poderá deixar o pára-brisa e a intensidade recebida pelo fotodetector diminuirá. O sinal resultante é então usado para o controle automático dos limpadores de pára-brisa.

3.2.2 Determinação da tensão de stress

Extensômetros de natureza elétrica têm sido “o estado da arte” no que diz respeito à medição da tensão de stress. Eles são projetados para converterem movimento mecânico em um sinal elétrico. A mudança na capacitância, resistência ou indutância é proporcional à tensão de stress experimentada pelo sensor. Contudo, este tipo de método sofre suas limitações, particularmente a influência de campos elétricos e magnéticos que perturbam o sinal a ser medido.

Uma alternativa óptica é o sensor de fibra de grade de Bragg (FGB). Este sensor consiste em uma fibra óptica contendo uma estrutura interna periódica. Ele é construído introduzindo-se um dispositivo com sensibilidade na região do ultravioleta em uma fibra de quartzo dopada com germânio na zona de intersecção de dois feixes de laser de curta duração que criam um padrão de interferência com linhas equidistantes (figura 3.3 [1]). O resultado é que há uma mudança periódica do índice de refração no núcleo da fibra. Quando a luz proveniente de uma fonte de banda larga, um diodo

superluminescente (SLED), por exemplo, é acoplada à fibra de grade de Bragg (FGB), cuja constante de grade é g e com índice de refração efetivo n_{eff} ao longo da FGB, o espectro da luz refletida mostrará um pico agudo no comprimento de onda de Bragg, λ_B , conforme é mostrado na figura 3.3. A relação para λ_B é expressa por

$$2n_{eff}g = \lambda_B \quad (3.3)$$

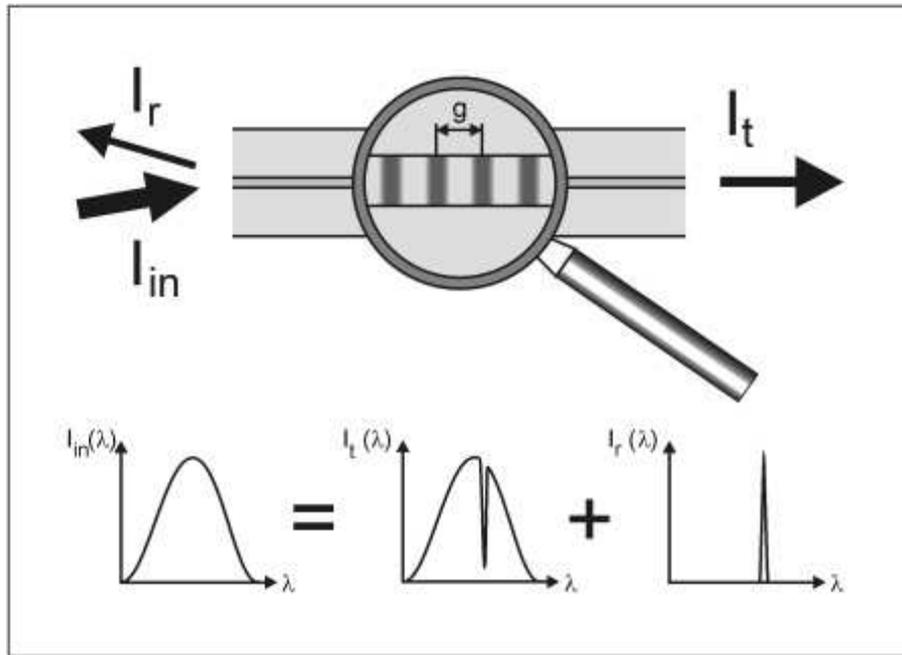


Figura 3.3 - Fibra de grade de Bragg. g : constante da grade, I_{in} : intensidade incidente, I_r : intensidade refletida, I_t : intensidade transmitida. Os diagramas mostram os espectros da luz incidente, refletida e transmitida [1].

Ainda de acordo com a figura 3.3, é importante ressaltar que o comprimento de onda λ_B é “perdido” no espectro de transmissão. Consoante a equação 3.3, a deformação da fibra sujeita a uma tensão externa resultará na mudança da constante da grade e , por sua vez, no comprimento de onda refletido.

É um princípio geral da interferometria que o comprimento da banda do espectro da luz refletida é inversamente proporcional ao número de feixes interferentes, isto é, ao número de linhas de FGB. Embora a modulação do índice de refração seja apenas entre 10^{-4} e 10^{-3} , o extenso número de períodos de grade resultará em uma reflexão da luz maior que 99% [1].

A luz refletida de volta é acoplada fora da FGB com um acoplador de fibra. Como uma fonte de luz e um detector podem então serem alojados na mesma unidade do sensor, há então necessidade de apenas uma conexão entre a FGB e o circuito de avaliação. Logo, o número de conexões para o sensor FGB de tensão de stress é apenas metade do número de conexões utilizado pelo sensor de modalidade elétrica, constituindo assim uma grande vantagem em termos de custos para material e montagens. Também, uma fibra pode conter diversos extensômetros ópticos com diferentes constantes de grade. Quando cada um dos comprimentos de onda de Bragg é calculado pelo seu respectivo deslocamento, valores de tensão nas diferentes posições e até em peças com topologias complicadas são medidos com apenas uma fibra (figura 3.4). Este princípio é denotado por multiplexação por divisão do comprimento de onda.

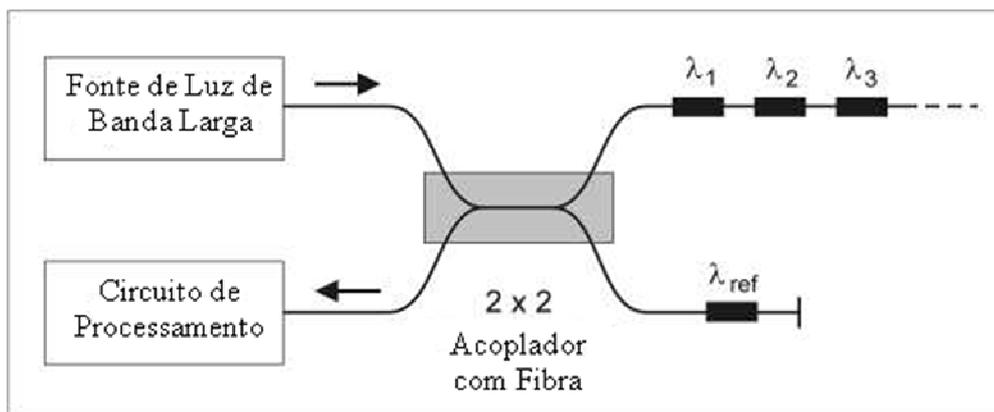


Figura 3.4 - Rede de sensores por FGB. λ_1 , λ_2 , λ_3 : comprimentos de onda de Bragg para medida da tensão de stress, λ_{ref} : comprimento de onda de Bragg para a grade de referência.

3.2.3 Determinação de espécies por espectrometria

Toda luz que é transmitida através de uma amostra líquida, gasosa ou sólida, sofrerá um processo conhecido como extinção. A intensidade transmitida, $I(d)$, dependerá do caminho que a luz viaja através do meio, d , e do coeficiente de absorção do material, sendo este dependente do comprimento de onda $\alpha(\lambda)$. Com I_0 sendo a intensidade inicial, $I(d)$ será descrita de acordo com a lei de Lambert-Beer [1]

$$I(d) = I_0 e^{-\alpha(\lambda)d}. \quad (3.2)$$

Para os líquidos, o coeficiente de absorção pode ser expresso pelo produto entre a absorvidade molar, $\varepsilon(\lambda)$, e a concentração, c , das substâncias absorventes

$$\alpha_{\text{liquidos}}(\lambda) = \varepsilon(\lambda)c. \quad (3.3)$$

O coeficiente de absorção dos gases é usualmente expresso como o produto da seção de choque de absorção, $\sigma(\lambda)$, e o número de moléculas ou átomos absorventes, N

$$\alpha_{\text{gases}}(\lambda) = \sigma(\lambda)N. \quad (3.4)$$

A partir da equação (3.2), a absorbância A é definida como

$$A = -\ln\left(\frac{I(d)}{I_0}\right). \quad (3.5)$$

O espectro de absorção de uma amostra, isto é, as características espectrais da absorbância, é descrito pelas características espectrais do coeficiente de absorção. Cada tipo de substância encontrada na amostra irá contribuir com o espectro de absorção com sua característica específica, uma espécie de “impressão digital”: átomos apresentam linhas espectrais mais bem separadas, moléculas apresentam uma variedade de bandas largas e equidistantes para cada transição eletrônica e objetos sólidos podem ter espectros de absorção totalmente irregulares. Há duas maneiras de explorar este efeito, e elas diferem pelo resultado que é desejado através da análise. Quando o espectro é gravado como um todo, ou seja, com uma fonte de luz contínua e um policromador, é possível determinar diferentes espécies contidas na amostra e seus respectivos conteúdos. Se apenas uma das espécies pode ser determinada em um certo tempo, a luz transmitida através da amostra passa por um monocromador cujo comprimento de onda é específico para tal espécie (figura 3.5). Quando esta espécie é um elemento químico, é também possível usar uma fonte de luz pontual, usualmente conhecida como lâmpada de cátodo oco, que emite luz em um comprimento de onda específico. Fontes de luz contínuas, entretanto, têm a grande vantagem de emitir intensidade de luz suficiente até em regiões espectrais onde não há fontes pontuais ou onde, se elas existem, não emitem com intensidade suficiente.

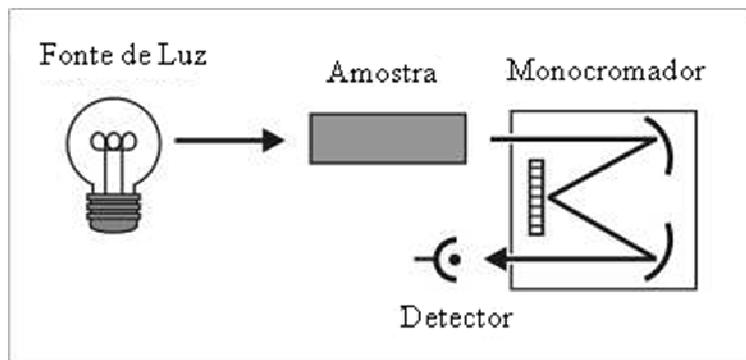


Figura 3.5 - Representação esquemática de um espectrômetro óptico.

Um exemplo (ou aplicação) para a técnica de espectrometria é a oximetria de pulso, um método empregado, por exemplo, em UTIs para determinação da saturação de oxigênio no sangue do paciente. Esta propriedade de saturação é usualmente expressa em termos da saturação da hemoglobina funcional ou oxihemoglobina, SaO_2 . Ela é calculada com as concentrações, c , da hemoglobina oxigenada (HbO_2) e da hemoglobina reduzida (Hb) [1]

$$SaO_2 = \frac{c_{HbO_2}}{c_{HbO_2} + c_{Hb}} 100\% . \quad (3.6)$$

Na maioria dos casos, o valor de SaO_2 para pessoas saudáveis varia entre 96 e 100%. O princípio de funcionamento do oxímetro de pulso é baseado nas diferentes absorvâncias de HbO_2 e Hb nos espectros do vermelho e do infravermelho (figura 3.6 [1]). Em torno de 650nm, a absorvância de Hb é cerca de uma ordem de grandeza maior que a de HbO_2 , e, em torno de 940nm, ela é significativamente menor. O oxímetro de pulso contém uma fonte de luz LED para esses dois comprimentos de onda em sua estrutura e subseqüentemente calcula a quantidade de SaO_2 em sua unidade de avaliação.

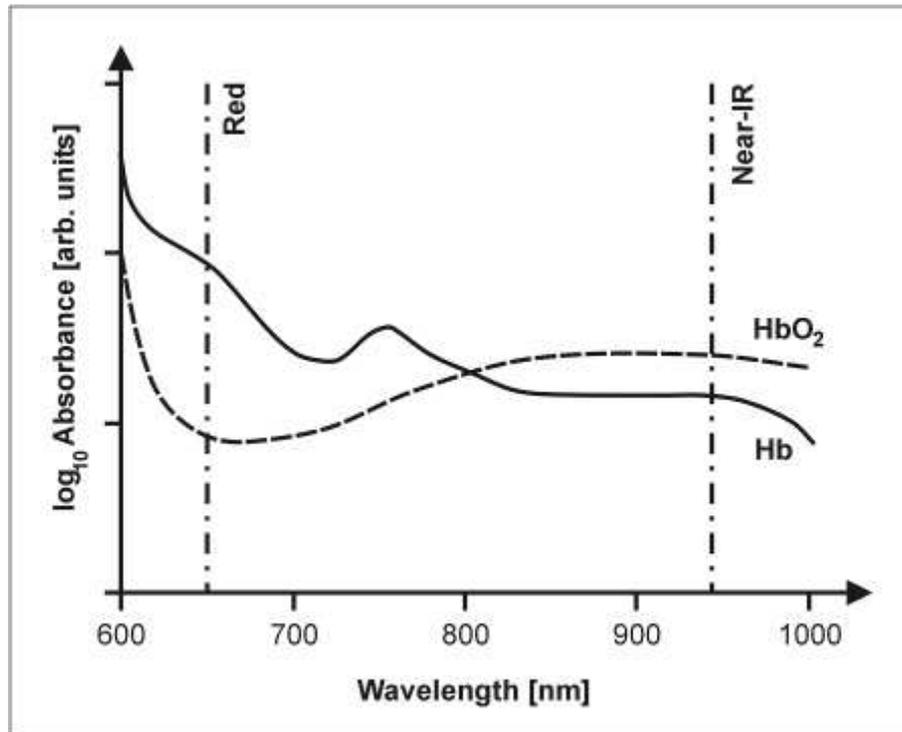


Figura 3.6 - Espectro de absorvância da hemoglobina oxigenada (HbO_2) e da hemoglobina reduzida (Hb) [1].

3.2.4 Sensoriamento de distância

Um exemplo de sensor óptico que explora a técnica de interferometria é o sensor óptico de distância. A distância entre um sensor e um objeto é uma quantidade de suma importância a ser conhecida para uma variedade de aplicações; por exemplo, quando estamos mirando um determinado alvo, ou fazendo o ajuste de nitidez de imagens, em resumo, quando estamos interessados em saber acerca de posições relativas entre objetos. A maneira mais simples de determinar a distância para um certo objeto é explorando a definição do metro: 1 metro é a distância que a luz viaja no vácuo durante um intervalo de tempo de $(1/299792558)$ s [1]. Logo, a luz leva apenas algo em torno de 3.34 ps para percorrer a distância de 1mm. Isso significa que para as medidas nesse contexto serem eficientemente rápidas fazem-se necessárias configurações de sensores altamente sofisticadas, com circuitos eletrônicos extremamente rápidos para alcançarem altas resoluções espaciais. Considere um pulso de laser que viaja em direção a um refletor percorrendo uma distância L , e então a mesma distância de volta para um

detector. O tempo total de viagem do pulso, Δt , será dado por [1]

$$L = \frac{c\Delta t}{2}, \quad (3.7)$$

onde c é a velocidade da luz no vácuo.

Uma solução para se medir intervalos de tempo extremamente curtos é modular o feixe de laser com certa frequência, f_{mod} . A distância que a luz viajou, então, resultará em uma mudança de fase, θ , da modulação do sinal que o detector irá receber. Esta mudança de fase é proporcional à distância. Sendo T o período, com $T = 1/f_{mod}$, teremos que

$$\theta = \frac{\Delta t}{T} 2\pi. \quad (3.8)$$

A distância, L , é então calculada de acordo com a equação 3.7

$$L = \frac{c\Delta t}{2} = \frac{cT}{4\pi} (\theta + n2\pi). \quad (3.9)$$

O termo adicional $n2\pi$ é adicionado por causa da periodicidade da modulação. Sendo assim, a ambigüidade do resultado da medição tem que ser corrigida com componentes adicionais no sistema de medidas. Nesta parte, as especificações do circuito eletrônico são determinadas pela frequência de modulação, e não pela frequência do laser.

Sensores ópticos de distância são também conhecidos como “light detection and ranging” (LIDAR). Versões comerciais destes sensores já existem para o uso em sistemas de assistência a navegadores, conhecidos comercialmente como “adaptive cruise control” (ACC). Este tipo de aparelho permite determinar a posição lateral do objeto no campo de visão do sensor, tendo um alcance de até 200m. Ele atinge uma resolução de 0.1m e a incerteza na realização da medida é da ordem de 1%.

Uma modalidade muito sofisticada e altamente integrada da técnica de LIDAR é o dispositivo de mistura de fótons (photon mixing device - PMD). Como um conceito diferente de detecção, ele exige que o ambiente a ser sensoriado seja iluminado com luz modulada. Baseado em CCD (charge coupled device) ou na arquitetura CMOS (complementary metal-oxyde-semiconductor), cada pixel desse dispositivo não só

recebe a captação com imagem 2D, mas seu design também permite que o PMD extraia a informação pertinente à distância através de uma combinação integrada do sinal recebido com a modulação de entrada, fazendo com que o PMD atue como um sensor 3D. Esta tecnologia alcança taxas superiores a 100 fps (frames por segundo) e está no foco de pesquisa de vários tipos de sistemas de navegação na indústria automotiva. Um exemplo prático para uma possível aplicação é o airbag “inteligente”. O sensor detecta se o acento está ocupado, e, se caso estiver, se o ocupante está sentado na posição vertical. O objetivo deste tipo de tecnologia é ajustar a posição do motorista no carro de modo que os danos sofridos por ele sejam minimizados pela ação do airbag, em caso de algum eventual acidente.

A tecnologia PMD se torna ainda mais interessante pela possibilidade de se instalar mais e mais LEDs nos veículos de ponta atualmente existentes. Eles servem como luzes diurnas, indicadores, luzes traseiras e até mesmo como faróis dianteiros. O conceito PMD pode, desta maneira, ser integrado em problemas nesse contexto, porque as frequências necessárias para a modulação dos LEDs é alta demais para ser percebida pelo olho humano, podendo assim não confundir o motorista. Outras aplicações em carros dizem respeito ao uso de câmeras para o controle da distância entre veículos em situações de tráfego intenso, ao auxílio em estacionamentos e à segurança de pedestres.

Como a informação acerca da distância está contida na mudança de fase entre a luz emitida e a luz recebida, isso oferece a oportunidade de se usar métodos interferométricos para obtenção de medidas. A figura 3.7 [1] mostra um exemplo da técnica, anteriormente teorizada. A fonte de luz é um laser com comprimento de onda estabilizado que oscila em dois modos longitudinais. Estes modos ortogonalmente polarizados são misturados na saída através de um polarizador. A luz do laser é então modulada com frequência de pulsação da ordem de muitas centenas de MHz, correspondendo ao modo de espaçamento do laser.

Metade da saída do laser, o feixe de medição, é direcionada para um refletor distante e de volta em direção ao fotodiodo. A outra metade, o feixe de referência, é direcionada a um segundo fotodiodo. O dispositivo mede a diferença de fase, ε , entre o feixe de medição e o sinal de referência e as frequências de pulsação dos modos do laser, f_B .

Então, a distância D entre a configuração do laser e o refletor é calculada da seguinte maneira [1]

$$D = \frac{c(N + \varepsilon)}{2n_L f_B} + D_C, \quad (3.10)$$

com n_L sendo o índice de refração do ar, N um número inteiro, *a priori* desconhecido, D_C a constante do aparato experimental. Enquanto f_B e ε são medidos diretamente, N tem que ser determinado a partir de duas medidas independentes com diferentes frequências de pulsação. D_C contém o comprimento do caminho óptico entre os componentes ópticos e os atrasos de fase nos circuitos eletrônicos e pode também ser determinado a partir das medidas realizadas.

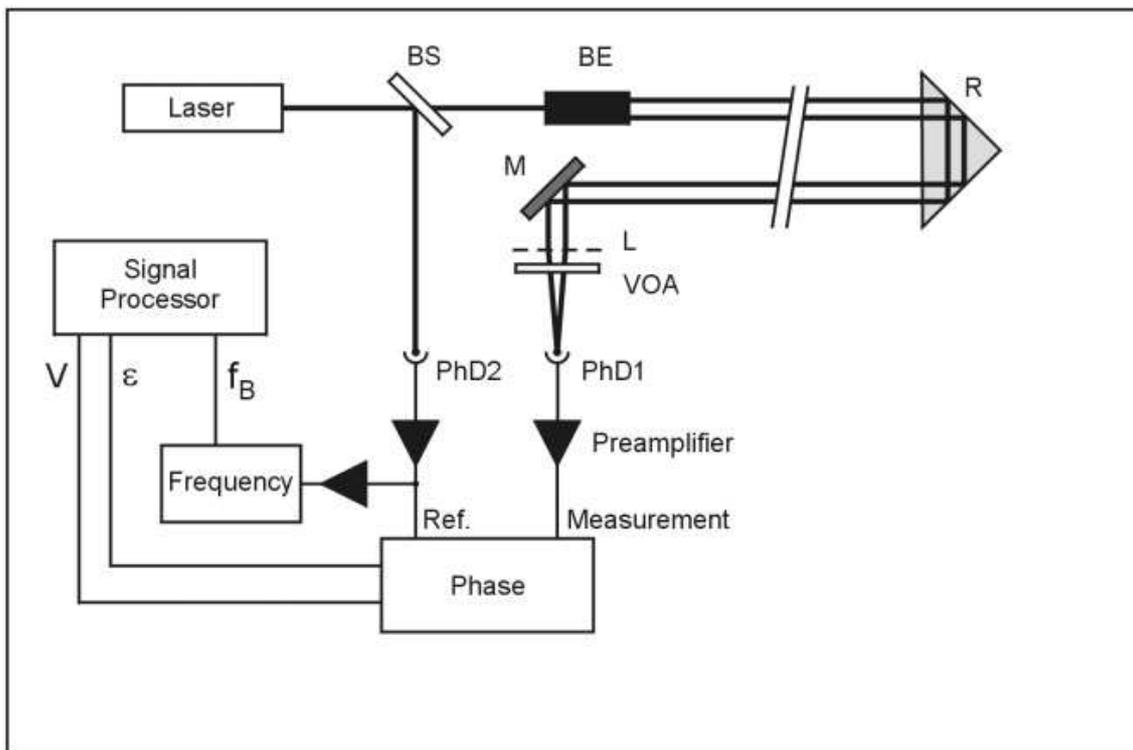


Figura 3.7 – Laser interferômetro. BS: divisor de feixes, BE: expansor de feixes, R: refletor, M: espelho, L: lente, VOA: atenuador óptico variável, PhD: fotodiodo, V: intensidade do sinal, ε : diferença de fase, f_B : frequência da pulsação [1].

3.2.5 Sensoriamento de temperatura

Sensores ópticos de temperatura constituem uma ampla classe de dispositivos comercialmente disponíveis, podendo ser aplicados quando os sensores convencionais não podem ser utilizados; por exemplo, em ambientes onde existe interferência eletromagnética. Os métodos de sensoriamento óptico que mais se destacam são aqueles desenvolvidos a partir das técnicas baseadas na interferometria [8], espalhamentos Raman [15] e de Brillouin [16] e na fluorescência [5].

Um grande número de sensores tem sido desenvolvido baseado nas técnicas de fluorescência, sendo as mais comuns dentre elas as que utilizam o tempo de vida de fluorescência e a razão da intensidade de fluorescência (RIF). Na seção 3.2.6, trataremos com maior riqueza de detalhes a respeito do método da RIF, uma vez que esta constitui a técnica a qual os nossos sensores foram construídos. Ambos os métodos que envolvem a fluorescência comumente usam fibras ópticas ou vidros dopados com íons terras-raras como meio para sensoriamento, onde a fluorescência é induzida por uma fonte de luz com alta disponibilidade e detectada por um processo relativamente simples. Uma vantagem de se usar a fibra óptica como material para sensor é que ela comporta as duas técnicas para sensoriamento óptico citadas acima, porém os sensores feitos à base de vidro costumam possuir maior sensibilidade à medida. Os avanços tecnológicos resultantes a partir do desenvolvimento de amplificadores baseados em fibras ópticas e sistemas de laser usando fibras dopadas com terras-raras reduziram os custos e aumentaram a disponibilidade de alguns dos componentes usados em sensores feitos a partir da propriedade fluorescente de certos materiais. Estudos envolvendo sensoriamento óptico de temperatura baseados na propriedade de fluorescência utilizando fibras e vidros são apresentados em grande quantidade na literatura científica [17-23].

Para se obter um sensor eficiente utilizando-se das técnicas que envolvem fluorescência, não se faz necessário apenas que os níveis de energia sejam opticamente acoplados com o estado fundamental, mas também que eles possuam uma baixa taxa de transição não-radiativa entre si. Um vasto número de íons terras-raras tais como Pr^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} e Yb^{3+} satisfazem as condições descritas acima. O

princípio deste tipo de sensor é baseado na variação da dependência com a temperatura de determinada propriedade da luz para um comprimento de onda específico.

3.2.6 Razão da intensidade de fluorescência (RIF)

A técnica de RIF caracteriza-se por medir a temperatura de um determinado material baseada na razão entre as intensidades de fluorescência emitidas, provenientes das transições radiativas entre dois níveis eletrônicos que estejam suficientemente próximos, de modo a se encontrarem em quasi-equilíbrio-térmico, ou termicamente acoplados. Uma vez que se encontrem nesta condição, os níveis energéticos obedecerão à distribuição de população conhecida como distribuição de Maxwell. Desde que as intensidades emitidas sejam proporcionais à população de cada nível de energia, a razão de intensidade de fluorescência a partir de dois níveis termicamente acoplados é dada por [23]

$$RIF = \frac{N_2}{N_1} = \frac{I_{2j}}{I_{1i}} = \frac{g_2 \sigma_{2j} \omega_{2j}}{g_1 \sigma_{1j} \omega_{1j}} \exp\left[-\frac{\Delta E}{kT}\right] = C \exp\left[-\frac{\Delta E}{kT}\right], \quad (3.11)$$

onde N_i , I_i , g_i , σ_{ij} , g_i e ω_i são, respectivamente, o número de íons, a intensidade de fluorescência, a degenerescência dos níveis de energia, a seção de choque de emissão e a frequência angular das transições a partir dos níveis acoplados superior ($i = 2$) e inferior ($i = 1$) para um nível final j ; ΔE é a diferença de energia entre os níveis termicamente acoplados, k é a constante de Boltzmann, T a temperatura absoluta e $C = \frac{g_2 \sigma_{2j} \omega_{2j}}{g_1 \sigma_{1j} \omega_{1j}}$. A figura 3.8 [24] apresenta a curva da RIF como função da

temperatura para uma amostra de Al_2O_3 codopada com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ usada como sensor de temperatura. As bandas de fluorescência utilizadas para se medir a RIF foram as de 523 e 545 nm do érbio. A RIF calculada, por sua vez, é associada ao valor de temperatura às quais ambas as intensidades de fluorescência foram medidas, conforme mostrado na figura 3.8. Isso se constitui o mecanismo base do sensor de temperatura através desta técnica. Percebe-se que o comportamento do gráfico para esta relação obedece a uma relação de ordem exponencial. Com isso, ao se colocar esta curva em escala mono-log, tem-se a grande vantagem e facilidade de se trabalhar com funções de natureza linear,

cujo gráfico é representado por uma reta, onde os parâmetros de ajuste desta são obtidos através do fit linear da curva da RIF em função da temperatura.

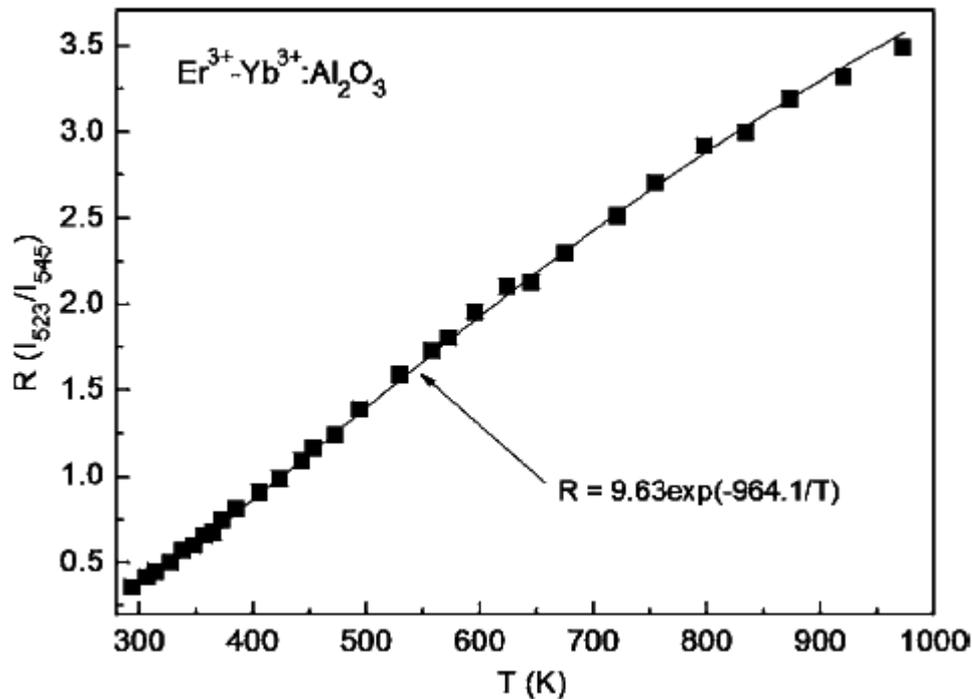


Figura 3.8 – Curva da RIF como função da temperatura para uma amostra de Al₂O₃ codopada com Er³⁺/Yb³⁺ [24].

Outro parâmetro importante diz respeito à sensibilidade do sensor, Tal grandeza é utilizada para se estimar sobre a “qualidade” deste tipo de dispositivo. Sensibilidade (S) é definida matematicamente como a derivada da razão da intensidade de fluorescência com relação à temperatura absoluta

$$S = \frac{d(RIF)}{dT} = \frac{C\Delta E}{kT^2} \exp\left[-\frac{\Delta E}{kT}\right]. \quad (3.12)$$

A figura 3.8 [24] mostra uma curva de sensibilidade para uma amostra composta de Al₂O₃ codopada com Er³⁺/Yb³⁺ utilizada para sensoriamento de temperatura. Nela, nota-se claramente que a sensibilidade exibe um valor máximo para um determinado valor de temperatura.

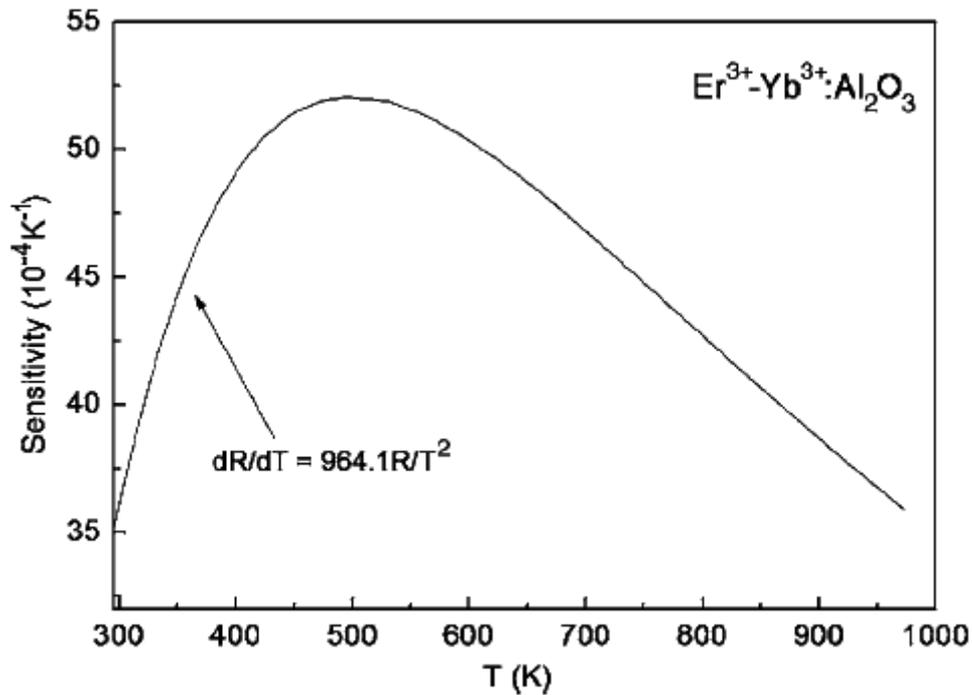


Figura 3.9 – Curva de sensibilidade como função da temperatura para uma amostra de Al₂O₃ codopada com Er³⁺/Yb³⁺ [24].

Podemos obter a sensibilidade máxima ($S_{máx}$) para cada configuração de sensor apenas derivando a expressão da sensibilidade com relação à temperatura e igualando a zero, conforme será demonstrado a seguir

$$\begin{aligned}
 S_{máx} &= \frac{dS}{dT} = -\frac{2C\Delta E}{kT^3} \exp\left[-\frac{\Delta E}{kT}\right] + \frac{C}{T^2} \left(\frac{\Delta E}{kT^2}\right) \exp\left[-\frac{\Delta E}{kT}\right] = 0 \\
 -2T + \frac{\Delta E}{k} &= 0 \\
 T_{máx} &= \frac{\Delta E}{2k}.
 \end{aligned} \tag{3.12}$$

Substituindo $T_{máx}$ na expressão de S , encontramos assim $S_{máx}$

$$\begin{aligned}
 S_{máx} &= \frac{C\Delta E}{k} \left(\frac{k}{2\Delta E}\right)^2 \exp\left[-\frac{\Delta E}{k} \cdot \frac{2k}{\Delta E}\right] \\
 S_{máx} &= \frac{Ck}{4\Delta E} \exp[-2].
 \end{aligned} \tag{3.13}$$

Voltaremos a mencionar estas grandezas novamente no capítulo 4, quando iremos tratar da RIF e da sensibilidade para os sensores desenvolvidos neste trabalho, e também da análise dos parâmetros que interferem na sensibilidade.

Uma das primeiras discussões sobre a possível aplicação da técnica de RIF para sensoriamento de temperatura foi feita por Kusama *et. al.*, em 1976 [25]. Embora sua técnica não fizesse uso de fibra óptica, o trabalho mostrou medidas de temperatura usando a razão de intensidade de fluorescência a partir de diferentes níveis de energia do európio depositado em um material fósforo com composição Y_2O_2S . As medidas foram realizadas em uma faixa de temperatura de $-173 - +27^{\circ}C$, e uma resolução de $10-15^{\circ}C$ foi obtida.

O método de sensoriamento através do tempo de vida de fluorescência usa a mudança na dependência com a temperatura na taxa de decaimento de fluorescência após a remoção da fonte de excitação. Esta técnica tem sido investigada usando-se uma ampla variedade de materiais, como fósforos, amostras do tipo bulk e fibras ópticas dopadas. Medidas baseadas em fibras ópticas dopadas, por exemplo, têm sido realizadas numa faixa de temperatura da ordem de $-196-1350^{\circ}C$, com resolução da ordem de poucos graus [26].

Em comparação com o método do tempo de vida, o FIR tem a vantagem de ser um método que não depende do valor absoluto da fluorescência emitida. Por esse motivo, não é necessária a utilização de lasers pulsados ou modulados, nem de fotodetectores com alto poder de resolução. Sendo assim, sua curva de calibração é bastante robusta a variações indesejadas nos parâmetros do arranjo experimental e o sensor pode ser implementado com elementos ópticos de mais baixo custo. A referência [22] faz uma comparação teórica e experimental entre os métodos de tempo de vida e de RIF. Nela é realizada comparação dos tempos de resposta e das curvas de sensibilidade para cada técnica, utilizando íons dopantes em vários tipos de materiais hospedeiros, cada qual com um gap de energia específico. Os autores explicam que, para temperaturas muito baixas, o método de RIF possui maior sensibilidade, porém maior tempo de resposta, sendo assim preferível para o monitoramento de temperatura. Eles ressaltam também que, no método de tempo de vida, o tempo de resposta possui um valor menor e tendendo a um valor constante; todavia, a sensibilidade se aproxima de zero, levando em conta a mesma variação de temperatura para os dois métodos. Entretanto, ele adverte que tal diferença se torna menos evidente quando se trata de grandes variações de temperatura, apesar de possuírem tempos respostas distintos, dependendo do quão grande é a variação de temperatura considerada.

3.3 Sensoriamento óptico utilizando vidros dopados com íons terras-raras

Sensoriamento óptico envolvendo sistemas vítreos dopados com terras-raras possui a característica de ser mais adequado do que os sistemas de sensoriamento convencionais para ambientes que são termicamente, quimicamente ou eletromagneticamente perigosos. Algumas das muitas aplicações que incluem esse tipo de sistema são o monitoramento em meios altamente corrosivos [27], em estações de energia elétrica [27], refinarias de petróleo [27], minas de carvão [27], sistemas de detecção de incêndios [27] e detecção de moléculas biológicas [28]. Os tipos de sensores apresentam-se das mais variadas formas, podendo monitorar, por exemplo, grandezas como a temperatura [24], o potencial químico de uma reação [27] e a quantidade de vapor d'água existente em um determinado ambiente [27].

Um dos aspectos mais importantes a serem considerados quando está se desenvolvendo um sensor baseado com tais propriedades é a escolha do material terra-rara. Como o sistema de sensoriamento baseia-se no sinal de emissão fluorescente proveniente dos íons terras-raras, é esperado que o material vítreo hospedeiro forneça uma alta eficiência de conversão ascendente de frequências para uma potência de excitação moderada. Além disso, objetivando aplicações práticas, é desejado que os sensores dessa natureza sejam insensíveis a altas umidades e campos eletromagnéticos intensos e resistentes a ambientes que apresentam tanto altas temperaturas quanto choques mecânicos.

Portanto, em virtude do que vem sendo apresentado ao longo deste trabalho, os vidros fosfatos dopados com érbio preenchem as características exigidas para se obter um sensor de boa qualidade, pois tais vidros são mecanicamente resistentes a choques, insensíveis a altas umidades e termicamente estáveis; o érbio, por sua vez, é um elemento simples de se trabalhar e constitui, sem sombra de dúvida, o elemento terra-rara mais explorado ao longo dos anos pelos pesquisadores da área, por possuir níveis de energia que são relativamente simples de se trabalhar, conforme será demonstrado no capítulo 4.

Referências

- [1] J. Haus, *Optical Sensors*, Ed. Wiley-VCH (2010).
- [2] B. D. Gupta, D. K. Sharma, *Opt. Comm.*, 140, 32-35 (1997).
- [3] A. G. Brolo, R. Gordon, B. Leathem, K. L. Kavanagh, *An. Chem. Soc.*, 20, 4813-4815 (2004).
- [4] H. J. Patrick, A. D. Kersey, F. Bucholtz, *J. Lightwave Tech.*, 16, 1606-1612 (1998).
- [5] Z. Feng., L. Bai, B. Cao, L. Gong, B. Dong, *Sci. Chi.*, 53, 848-851 (2010).
- [6] P. Azenbacher Jr, D. S. Tyson, K. Jursíková, F. N Castellano, *JACS Comm.*, 124, 6232-6233 (2002).
- [7] M. N. Alahbabi, Y. T. Cho, T. P. Newson, *J. Opt. Soc Am. B*, 22, 1321-1324 (2005).
- [8] A. D. Kersey, T. A. Berkoff, *IEEE Phot. Tech. Lett.*, 4, 1183-1185 (1992).
- [9] Han-Sun Choi, H. F. Taylor, *Opt Lett*, 22, 1814-1816 (1997).
- [10] J. C. Jones, *Handbook of Optical Fiber Sensing Technology*, Chap. 12, Ed. John Wiley and Sons (2002).
- [11] H. Tai, H. Tanaka, T. Yoshino, *Opt. Lett.*, 12, 437-439 (1987).
- [12] K. Mitsui, Y. Handa, K. Kajikawa, *Appl. Phys. Lett.*, 18, 4231-4233 (2004).
- [13] K. Matsubara, S. Kawata, S. Minami, *Appl. Opt.*, 27, 1160-1163 (1988).
- [14] M. Virta, J. Lampinen, M. Karp, *Anal. Chem.*, 67, 667-669 (1995).
- [15] H. H. Lee, G. P. Lees, T. P. Newson, *Elec. Lett.*, 21, 1869-1871 (1999).
- [16] T. Chang, D. Y. Li, T. E. Koscica, Hong-Liang Cui, Q. Sui, L. Jia, *Appl. Opt.*, 47, 6202-6206 (2008).
- [17] M. Sun, *Temp. Meas. Control. Sci. Indust.* 6, 715 (1992).

- [18] K.T.V. Grattam, Z.Y. Zhang, *Fiber Optic Fluorescence Thermometry*, Ed. Chapman and Hall, London (1995).
- [19] T. Sun, Z.Y. Zhang, K.T.V. Grattam, A.W. Paimer, *Rev. Sci. Instrum.* 69, 4179 (1998).
- [20] B. A. Weinstein, *Rev. Sci. Instrum.*, 57, 910 (1986).
- [21] V. K. Rai, S.B. Rai, *Appl. Phys. B*, 87, 323 (2007).
- [22] S. F. Collins, G. W. Baxter, S. A. Wade, T. Sun, T. V. Grattan, Z. Y. Zhang, A. W. Palmer, *J. of Appl. Phys.*, 84 4649-4654 (1998).
- [23] S. A. Wade, S. F. Collins, G. W. Baxter, *Journal of Appl. Phys*, 94, 4743-4756 (2003).
- [24] B. Dong, D. P. Liu, X. J. Wang, T. Yang, S. M. Miao, C. R. Li, *Appl. Phys. Lett.*, 90, 181117 (2007).
- [25] H. Kusama, O. J. Sovers, T. Yoshioka, *Jpn. J. Appl. Phys.* **15**, 2349 (1976).
- [26] S. A. Wade, S. F. Collins, G. W. Baxter, *J. of Appl. Phys.*, 94, 4743-4756 (2003).
- [27] D. Hewak, *Glass and Rare Earth-Doped Glasses for Optical Fibers*, Ed. INSPEC, The Institution of Electrical Engineers, UK (1988).
- [28] C. G. Morgan, A. C. Mitchell, *Biosensors and Bioelectronics*, 22, 1769-1775 (2007).

**4 VIDROS FOSFATOS DOPADOS COM Er³⁺
PARA SENSORIAMENTO ÓPTICO DE
TEMPERATURA**

4.1 Introdução

De acordo com o que apresentamos nos capítulos anteriores, materiais vítreos dopados com íons de terra rara podem ser sistemas físicos bastante interessantes do ponto de vista do desenvolvimento tecnológico. Em particular, os vidros fosfatos se apresentam como candidatos promissores para o desenvolvimento de dispositivos com aplicações no ramo da óptica, devido basicamente a características como alto índice de refração, grandes estabilidades de natureza térmica e química [1,2], além de apresentarem energias de fônon relativamente baixas, conforme será apresentado adiante.

Neste trabalho, investigamos as propriedades luminescentes quando estes vidros são dopados com érbio. Observamos o efeito de conversão ascendente de frequências nestes materiais e fizemos a caracterização do espectro de emissão e absorção das amostras para várias concentrações do íon dopante.

Por fim, utilizamos o fenômeno de conversão ascendente de frequências para construirmos sensores de temperatura, através da técnica da razão da intensidade de fluorescência (RIF) proveniente de dois níveis de energia termicamente acoplados dos íons de érbio.

4.2 Amostras utilizadas

4.2.1 Composição

Para os experimentos, foram usados vidros fosfatos com a seguinte composição molar: $(60 - x) \text{Pb}(\text{PO}_3)_2 - 40 \text{WO}_3 - x \text{Er}_2\text{O}_3$ e $(60 - x) \text{Pb}(\text{PO}_3)_2 - 40 \text{NaPO}_3 - x \text{Er}_2\text{O}_3$, onde $x = 0, 0.25$ e 0.025% . Na tabela 2, apresentamos as diferentes composições dos vidros usados no trabalho, bem como a nomenclatura que virá a ser seguida ao longo deste capítulo. A medida da temperatura de transição vítrea T_g no vidro contendo tungstênio sem a presença de dopagem, através da técnica de análise térmica denominada de DSC (Differential Scanning Calorimetry). O equipamento utilizado para a medida foi o Q 20, da TA Instruments. O valor encontrado para T_g foi de 406°C . Porém, devido às limitações deste equipamento, não foi possível fazer a medida da temperatura de cristalização T_x , como mostrado na figura 4.1. A síntese destes materiais

e a caracterização de sua transição vítrea foram realizadas pelo grupo do Prof. Dr. Gaél Poirier, da Universidade Federal de Alfenas (UNIFAL - MG).

Tabela 2 – Composições molares e concentrações molares de Er^{3+} das amostras vítreas.

Amostra	Composição Química	Concentração Molar de Er^{3+} (%)
PbWEr0	60 $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$ - 40 WO_3	0
PbWEr05	59.75 $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$ - 40 WO_3 - 0.25 Er_2O_3	0.5
PbWEr005	59.975 $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$ - 40 WO_3 - 0.025 Er_2O_3	0.05
PbNaEr0	60 $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$ - 40 NaPO_3	0
PbNaEr05	59.75 $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$ - 40 NaPO_3 - 0.25 Er_2O_3	0.5
PbNaEr005	59.975 $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$ - 40 NaPO_3 - 0.025 Er_2O_3	0.05

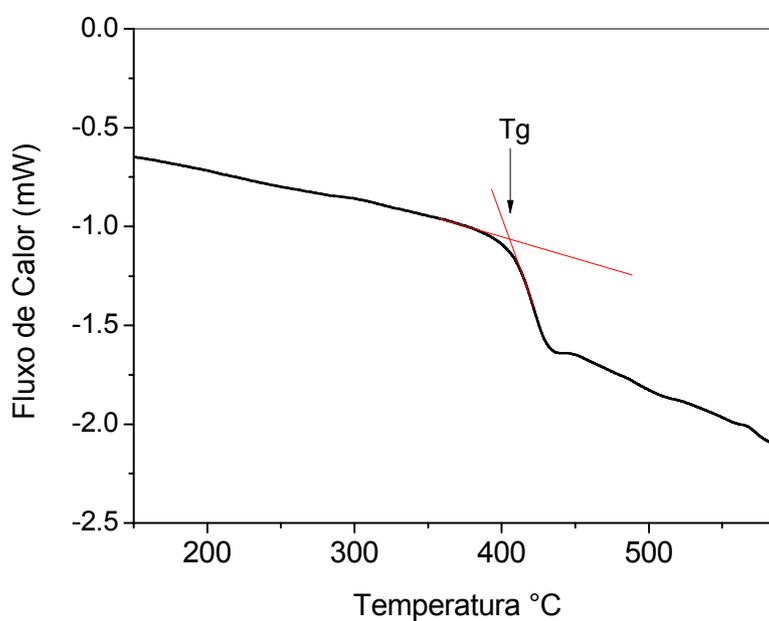


Figura 4.1 - Calorimetria diferencial de varredura da amostra PbWEr0.

4.2.2 Preparação

Os vidros foram preparados através da técnica convencional de fusão-choque térmico. Os componentes de partida eram pesados, triturados em almofariz de ágata e colocados num cadinho de platina antes de serem levados à fusão num forno convencional. Primeiramente, todas as composições foram preparadas nas seguintes condições: temperatura de fusão de 900°C, tempo de fusão de 1 min para promover a homogeneização do líquido e atmosfera ambiente durante a fusão. Em seguida, o líquido foi vertido num molde de aço inoxidável pré-aquecido a 25°C abaixo da T_g e deixado em recozimento por 4 horas antes de ser resfriado lentamente até a temperatura ambiente. Esse recozimento é aplicado para aliviar as tensões mecânicas da rede vítrea devidas ao choque térmico. As amostras produzidas possuem em média 3 mm de espessura.

4.2.3 Energia de fônon

Com a finalidade de conhecermos as energias máximas de fônon das amostras utilizadas no trabalho, foram feitas medidas dos espectros Raman de amostras que não possuíam dopagem com érbio. Para se obter as medidas, foi utilizado um microscópio Raman do tipo Jobin Yvon Horiba LabRam HR, operando com um laser He-Ne sintonizado em 633nm. A energia máxima de fônon obtida para a amostra PbNaEr0 foi de 1145 cm^{-1} , o que é atribuído às vibrações simétricas de alongamento das ligações P-O em um tetraedro Q^2 [3]. O pico em torno de 700 cm^{-1} se deve às ligações do tipo P-O-P [3]. Essas duas características principais apontam a presença de cadeias de metafosfato, em forma de tetraedros PO_4 , onde cada tetraedro exibe duas pontes de oxigênio formadas pelas ligações P-O-P e dois oxigênios situados nas extremidades (P-O e P=O). Por outro lado, a incorporação de WO_3 ao fosfato de chumbo modifica intensamente a estrutura do metafosfato. A energia máxima de fônon encontrada para a amostra PbWEr0 foi de 900 cm^{-1} . Isto se deve às vibrações de alongamento das extremidades W-O dos octaedros aniônicos WO_6 inseridos nas cadeias de fosfato [3]. Os gráficos obtidos para ambas as amostras estão expressos na figura 4.2.

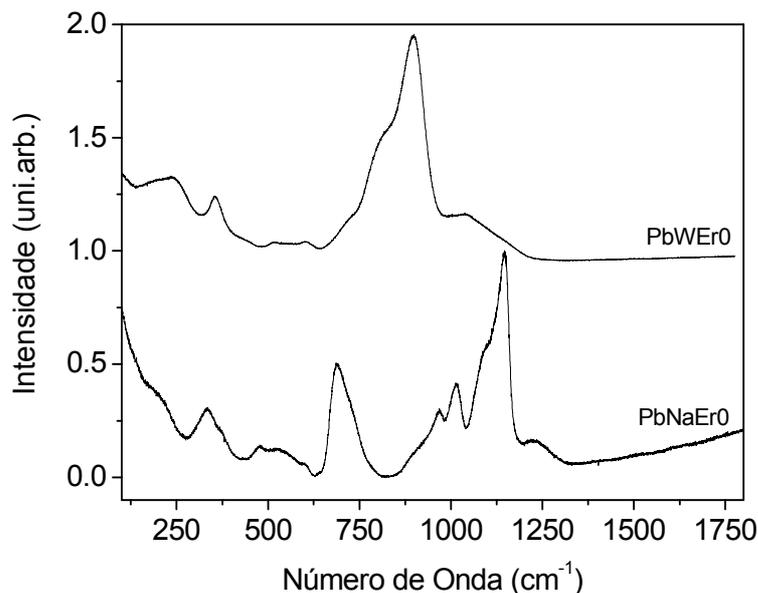


Figura 4.2 – Espectro Raman das amostras PbWEr0 e PbNaEr0.

4.2.4 Absorção óptica

Para medirmos o espectro de absorção destes vidros, utilizamos uma fonte de luz branca e um espectrofotômetro de UV-VIS-NIR marca Shimadzu, modelo UV-3600. Um feixe de luz era incidido sobre os vidros e o espectro da luz transmitida, por sua vez, analisado pelo espectrofotômetro. Nas figuras 4.3 e 4.4 tem-se o espectro de absorção óptica para os dois tipos de amostras utilizadas, onde os gráficos menores no canto superior direito são os espectros de absorção considerando também a absorção dos vidros.

Observamos claramente as bandas de absorção óptica associadas aos níveis eletrônicos $^4F_{5/2,3/2}$, $^4F_{7/2}$, $^2H_{11/2}$, $^4S_{3/2}$ e $^4F_{9/2}$ dos íons de érbio, originando transições na região do azul, verde e vermelho do espectro eletromagnético. Note a grande absorção para esse tipo de amostra na região do verde, correspondente a um comprimento de onda igual a 524 nm.

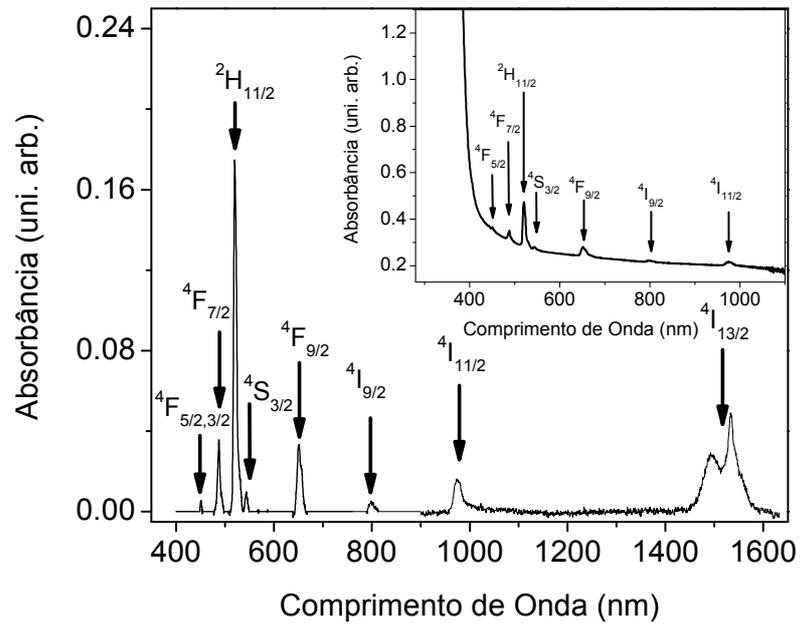


Figura 4.3 – Espectro de absorção óptica para a amostra PbWEr05.

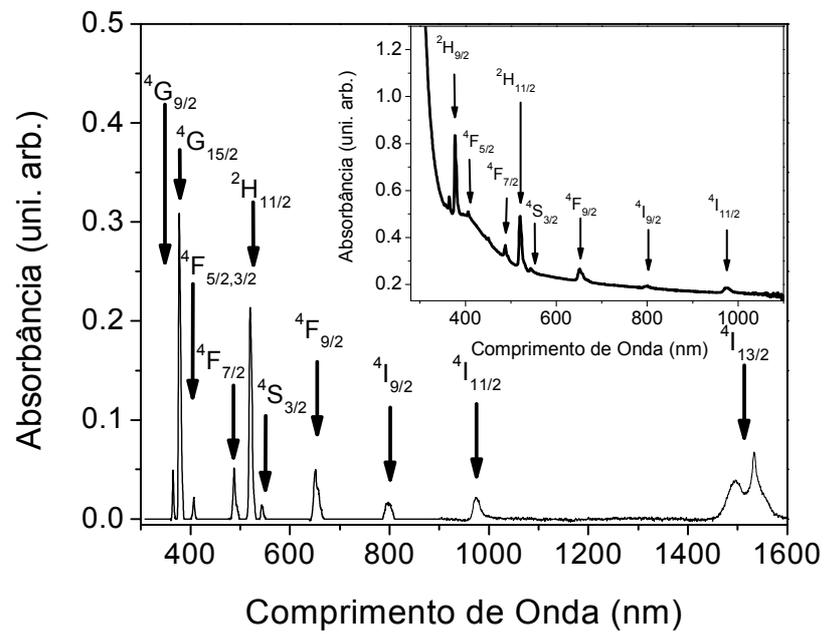


Figura 4.4 – Espectro de absorção óptica para a amostra PbNaEr05.

4.2.5 Forças de oscilador e parâmetros de Judd-Ofelt

Baseado nos espectros de absorção obtidos na seção anterior, Oliveira et. al. calcularam os parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt Ω_2 , Ω_4 e Ω_6 , além das forças de oscilador teórica e experimental para as amostras PbWEr05 e PbNaEr05 [4]. Os resultados obtidos estão expressos nas tabelas 3 e 4, as quais **f** está definido como a força de oscilador experimental, e **F** como a força de oscilador teórica.

Tabela 3 - Forças de oscilador teórica e experimental para a amostra PbWEr05.

Transição	λ (nm)	f (10^{-6})	F (10^{-6})
${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$	1534	2.35	1.52
${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$	975	0.584	0.748
${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$	799	0.201	0.446
${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4F_{9/2}$	652	2.47	2.60
${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4S_{3/2}$	544	0.363	0.560
${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^2H_{11/2}$	521	10.4	10.8
${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4F_{7/2}$	488	2.19	2.36
${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4F_{5/2}$	451	0.319	1.07

$$\Omega_2 = 5.24 \pm 0.05 (10^{-20} \text{ cm}^2), \Omega_4 = 1.58 \pm 0.08 (10^{-20} \text{ cm}^2),$$

$$\Omega_6 = 1.10 \pm 0.02 (10^{-20} \text{ cm}^2).$$

Tabela 4 – Forças de oscilador teórica e experimental para a amostra PbNaEr05.

Transição	λ (nm)	f (10^{-6})	F (10^{-6})
${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$	1533	3.00	2.12
${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$	975	0.896	1.08
${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$	801	0.433	0.400
${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4F_{9/2}$	651	3.71	2.85
${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4S_{3/2}$	543	0.485	0.817
${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^2H_{11/2}$	520	13.1	14.2
${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4F_{7/2}$	488	2.94	3.10
${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4F_{5/2}$	406	1.06	1.20
${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4G_{11/2}$	377	26.2	25.2
${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4G_{9/2}$	365	2.60	3.54

$$\Omega_2 = 7.3064 \pm 0.03 (10^{-20} \text{ cm}^2), \Omega_4 = 1.3892 \pm 0.02 (10^{-20} \text{ cm}^2),$$

$$\Omega_6 = 1.6097 \pm 0.01 (10^{-20} \text{ cm}^2).$$

4.3 Caracterização óptica – conversão ascendente de frequências

O aparato experimental utilizado está mostrado esquematicamente na figura 4.5. Utilizamos o segundo harmônico de um laser Nd:YAG Verdi (V10), contínuo, para bombear o laser de Titano-Safira (Mira 900), mode locked, sintonizado em 810 nm, que emite pulsos de 200 fs a uma taxa de repetição de 76 MHz. O laser infravermelho foi utilizado como fonte de excitação. Fazendo uso de um arranjo de placa de meia onda e polarizador, foi possível variar continuamente a potência do laser de excitação que incidia sobre os vidros. Focalizamos este feixe na amostra e a fluorescência foi coletada pela parte lateral da amostra por uma das lentes e por uma fibra óptica. A luz era transmitida pela fibra até um espectrômetro, que por sua vez era controlado pelo computador.

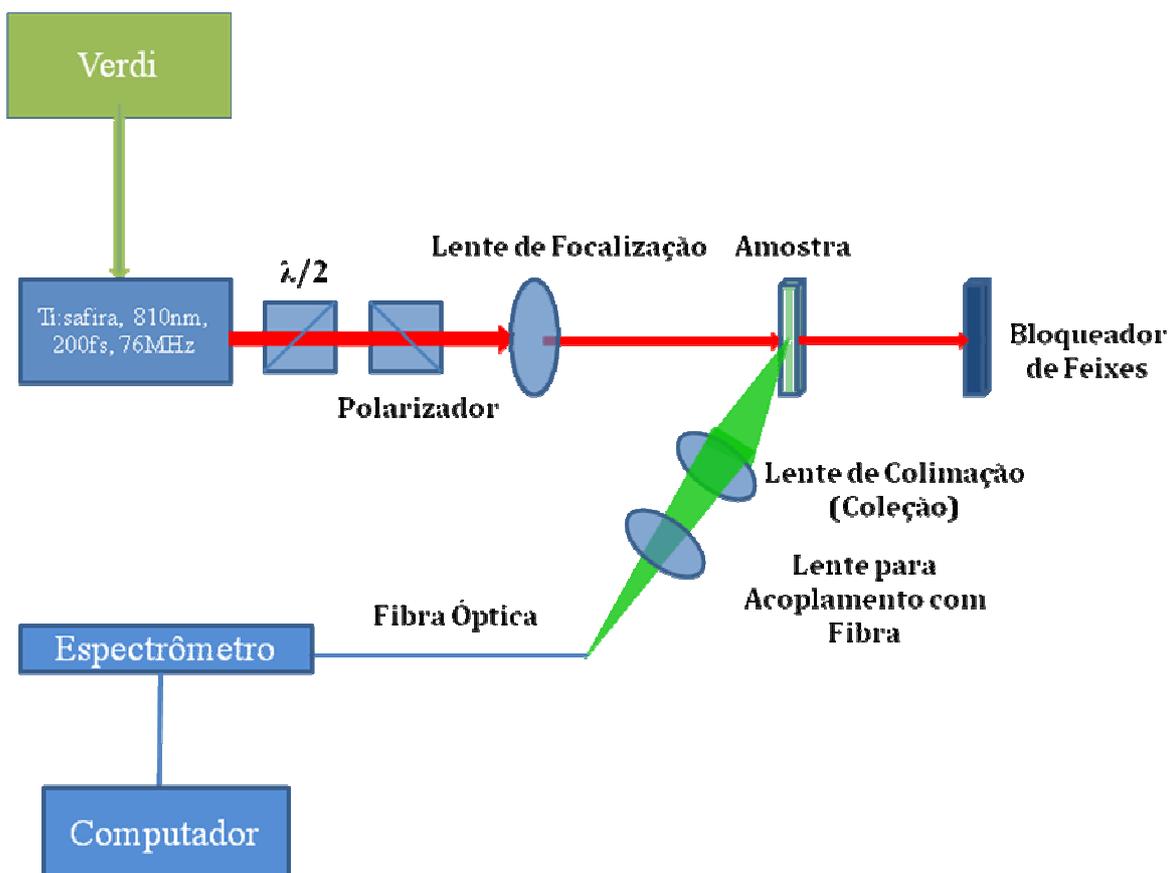


Figura 4.5 – Arranjo experimental para a realização das medidas do espectro de fluorescência.

Os espectros de emissão para os vidros com concentrações molares de 0.5 e 0.05% érbio são apresentados na figura 4.6 e 4.7. Percebe-se claramente que há uma forte emissão nas regiões do verde (correspondente a $\lambda = 524$ nm e $\lambda = 546$ nm) e do vermelho ($\lambda = 658$ nm) e um grande aumento da emissão fluorescente quando a concentração molar mudou de 0.05 para 0.5% de Er^{3+} . Para chegarmos a esses resultados, utilizamos o laser com comprimento de onda de excitação igual a 810 nm e uma potência de bombeamento de 1.0 W.

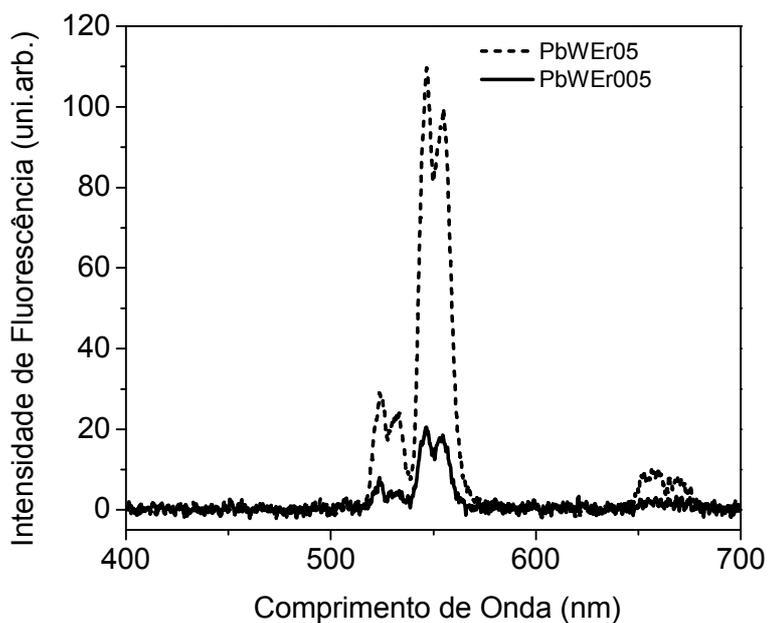


Figura 4.6 – Espectro de fluorescência para as amostras do tipo PbWEr.

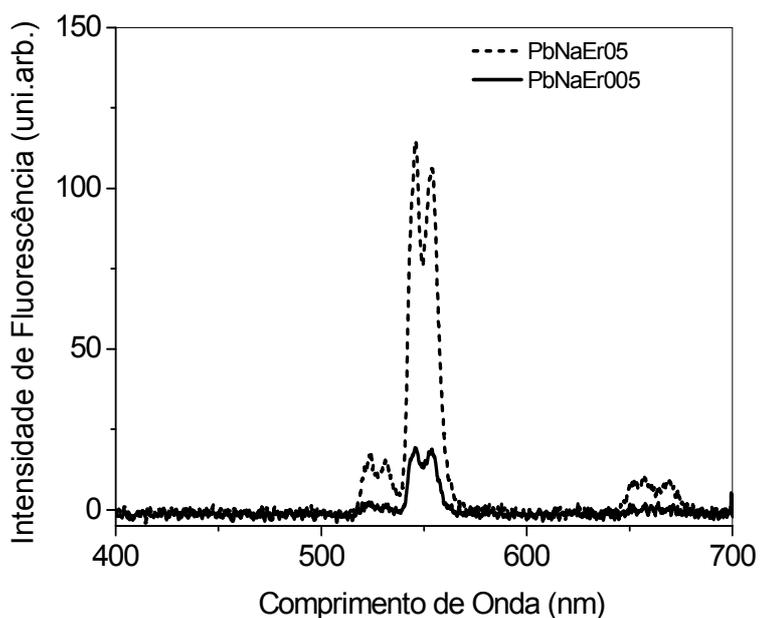


Figura 4.7 – Espectro de fluorescência para as amostras do tipo PbNaEr.

Com a finalidade de compreendermos qual foi o mecanismo de CAF responsável pelos processos luminescentes, medimos o espectro de excitação para amostras do tipo PbWEr. Pode-se notar que o máximo de intensidade luminescente é atingido quando sintonizamos o laser próximo de 800 nm. Nas figuras 4.10 e 4.11 é feita uma comparação entre o espectro de excitação (linha com quadrados) e quadrado da seção de choque de absorção (linha sólida) da transição eletrônica entre os níveis $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ dos íons de érbio contidos no vidro. Na literatura, conforme mostrado na referência [1], usa-se comumente esta comparação entre espectros com a finalidade de saber se há ou não transferência de energia entre os íons. Se ambas as configurações de espectro apresentam comportamento semelhante, diz-se então que o processo de transferência de energia foi dominante para a ocorrência de CAF, uma vez que este mecanismo é diretamente proporcional ao quadrado da seção de choque de absorção para o estado fundamental (σ_{EF}^2), como mostrado na figura 4.8. Entretanto, quando tais espectros exibem diferenças suficientemente apreciáveis, podemos inferir que o processo de absorção seqüencial de dois fótons, ESA, prevaleceu para que houvesse CAF, sendo a intensidade de emissão diretamente proporcional às seções de choque de absorção dos estados fundamental e excitado (σ_{EF}, σ_{EE}) [1], conforme esquematizado na figura 4.9. Como pode ser percebido através das figuras, para ambas as bandas de emissão não há boa uma sobreposição entre os gráficos apresentados, sendo isso uma indicação de que o processo de transferência de energia não foi dominante nas emissões luminescentes.

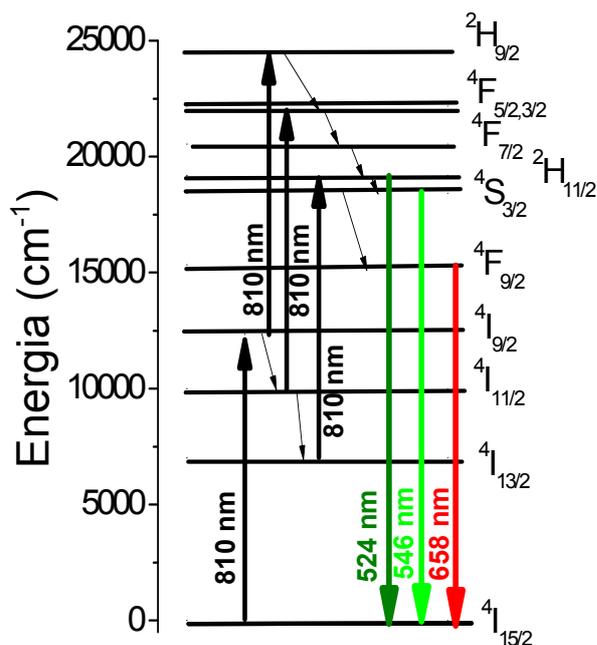


Figura 4.8 - Diagrama dos níveis de energia do érbio e a esquematização do processo de absorção seqüencial de dois fótons associado às seções de choque de absorção.

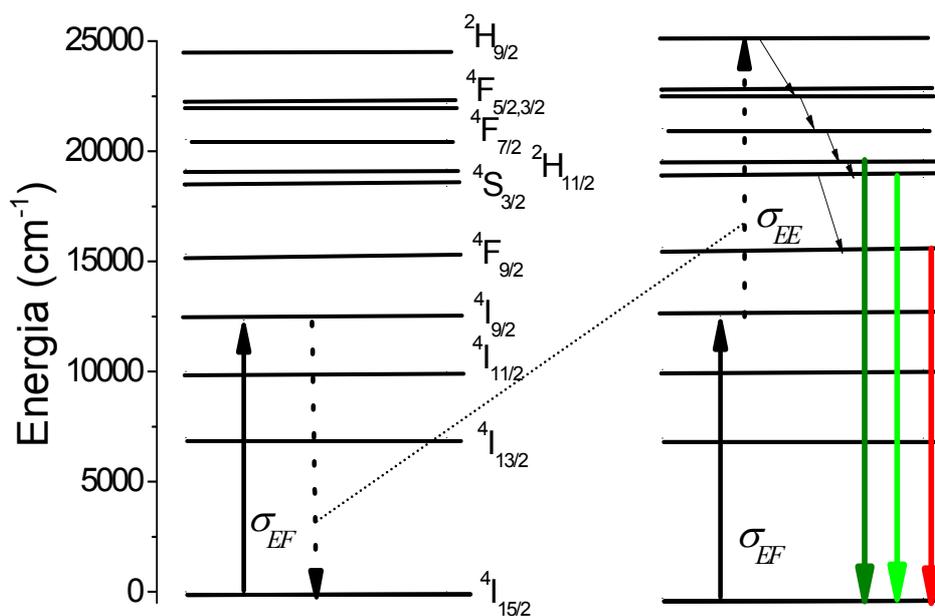


Figura 4.9 - Diagrama dos níveis de energia do érbio e a esquematização do processo envolvendo transferência de energia associado às seções de choque de absorção.

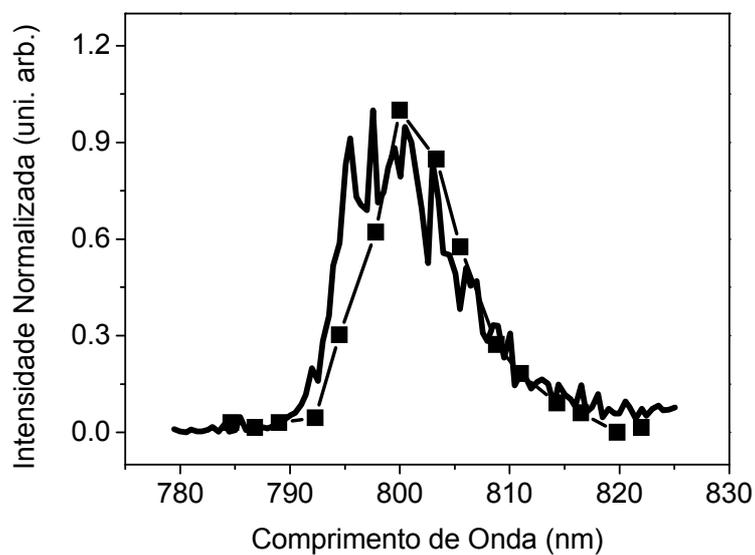


Figura 4.10 – Espectro de excitação (linha sólida) e seção de choque de absorção elevada ao quadrado (linha com quadrados) da banda de emissão de 524nm para a amostra PbWEr05 .

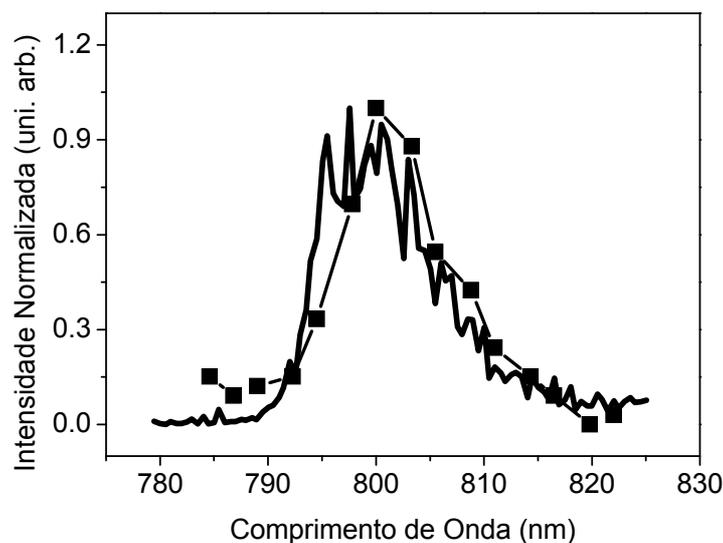


Figura 4.11 – Espectro de excitação (linha sólida) e seção de choque de absorção elevada ao quadrado (linha com quadrados) da banda de emissão de 658nm para a amostra PbNaEr05.

Conforme comentado no capítulo 2, em processos de conversão ascendente de frequências, a intensidade luminescente, em geral, segue uma lei de potência da intensidade do laser de excitação, tal que o expoente desta lei é igual ao número de fótons N do laser que originaram o efeito observado, de modo que $I_F \propto I_{LASER}^N$. Isto significa que ao analisarmos estas curvas em escala log-log poderemos ter mais informações a respeito do mecanismo físico responsável pela efeito CAF. Nas figuras 4.12 e 4.13, apresentamos os gráficos em escala bi-logarítmica para as três bandas de emissão observadas. Em todos os casos, o valor da inclinação ficou compreendido entre 1.57 e 2.23, sugerindo desta maneira que temos processos de CAF envolvendo a participação de dois fótons do laser de excitação. Na seção 2.3.3, vimos que é perfeitamente admissível inclinações do gráfico da ordem de 1.57, uma vez que os efeitos de saturação de potência podem contribuir de maneira decisiva para que haja uma diminuição da inclinação, até mesmo em casos onde o processo de transferência de energia não é considerado.

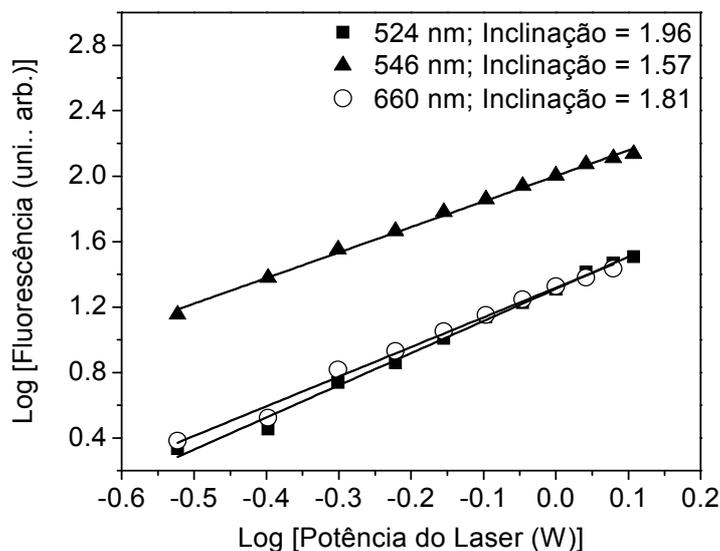


Figura 4.12 – Gráfico em escala log-log da intensidade de fluorescência em função da potência do laser para a amostra PbWEr05.

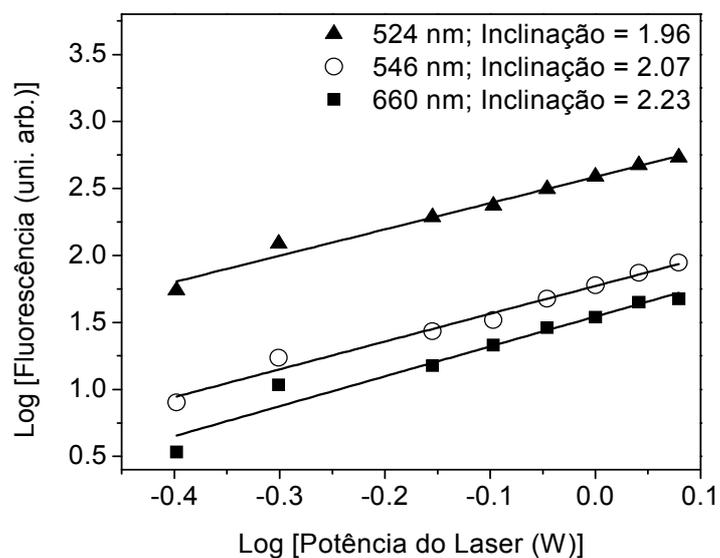


Figura 4.13 – Gráfico em escala log-log da intensidade de fluorescência em função da potência do laser para a amostra PbNaEr05.

Para identificar quais os mecanismos possíveis de conversão ascendente de frequências, utilizamos a figura 4.14, que apresenta o diagrama com os níveis de energia do íon de Er^{3+} referentes ao vidro em estudo. Levando em conta os resultados acima apresentados, podemos descrever os mecanismos de CAF da seguinte maneira: um

fóton do laser de excitação é absorvido pelo íon de érbio, havendo desta maneira a transição do seu estado fundamental $^4I_{15/2}$ para o estado excitado $^4I_{9/2}$. O íon pode absorver outro fóton do laser, passando para o estado mais excitado $^2H_{9/2}$, ou decair não radiativamente para os estados $^4I_{11/2}$ e $^4I_{13/2}$. Uma vez o íon estando no estado excitado $^2H_{9/2}$, ele decai não radiativamente para os níveis $^4F_{5/2}$, $^4F_{3/2}$, $^4F_{7/2}$, $^2H_{11/2}$, $^4S_{3/2}$ e $^4F_{9/2}$, e a partir de um destes últimos três níveis, pode relaxar para o estado fundamental emitindo fluorescência em 524 nm, 546 nm e 658 nm respectivamente. Para o caso do íon, após absorver um fóton do laser de excitação, decair não-radiativamente para os estados $^4I_{11/2}$ e $^4I_{13/2}$, ele absorve um segundo fóton, passando para os níveis mais excitados $^4F_{5/2}$, $^4F_{3/2}$ e $^2H_{11/2}$ respectivamente. Similarmente ao caso anterior, íons nos estados $^4F_{5/2}$ e $^4F_{3/2}$ decaem não-radiativamente para um dos três níveis emissores. Por fim, realiza a transição para o estado $^4I_{15/2}$ emitindo assim fluorescência numa das três bandas luminescentes observadas. É importante salientar que não foi possível se observar emissões fluorescentes na região do azul. A partir do espectro de absorção deste material podemos observar que três fatos devem contribuir para que estas emissões sejam pouco eficientes: (1) os níveis do íon de érbio estão $^2H_{9/2}$, $^4F_{3/2}$, $^4F_{5/2}$, $^4F_{7/2}$ que poderiam gerar emissão no azul ao realizar uma transição para o estado fundamental devem ter uma seção de choque de transição radiativa pequena; (2) devido à proximidade de outros níveis, a probabilidade de ocorrer transições não-radiativas a partir dos níveis $^2H_{9/2}$, $^4F_{3/2}$, $^4F_{5/2}$, e $^4F_{7/2}$ deve ser muito elevada; (3) os níveis de mais energia mais alta estão dentro da banda de condução do vidro.

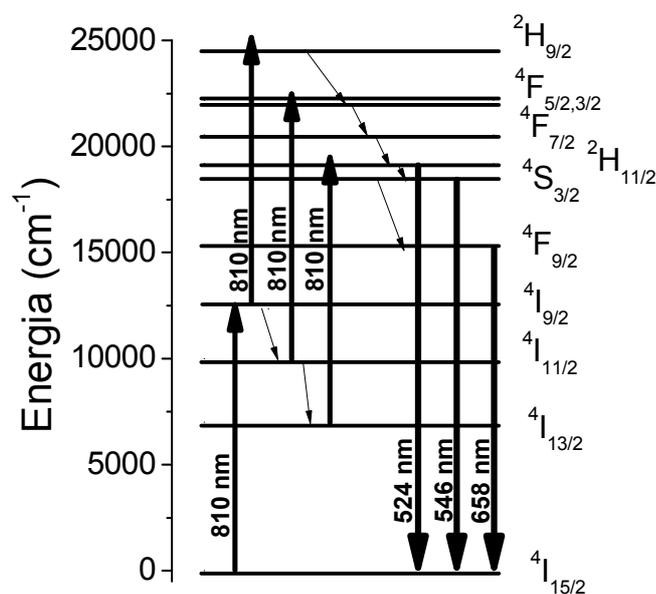


Figura 4.14 – Diagrama dos níveis de energia do érbio e os possíveis processos de CAF observados.

Outros mecanismos contendo, por exemplo, transferência de energia entre os íons, poderiam estar contribuindo para o efeito observado. Contudo, alguns fatos relevantes fazem-nos acreditar que tal processo não contribui significativamente à dinâmica dos nossos sistemas. Como trabalhamos com sistemas com baixa concentração de íons de érbio, a probabilidade de haver interação entre estes deve ser baixa. Além disso, está mostrado na referência [5] que há uma baixa taxa de transferência de energia em sistemas compostos por íons de érbio em vidros fosfatos. Em função destas características, acreditamos que o processo de conversão ascendente de frequências ocorre devido à absorção de estado excitado, envolvendo dois fótons do laser de excitação.

4.4 Vidros fosfatos dopados com Er^{3+} para sensoriamento óptico de temperatura

4.4.1 Introdução

As propriedades luminescentes de materiais dopados com Er^{3+} vêm sendo exploradas na literatura científica por vários anos. Em particular, a emissão luminescente por conversão ascendente de frequências é vastamente observado nesse tipo de sistema quando ele é excitado com um comprimento de onda correto. Conversão ascendente em materiais vítreos pode ser utilizada na construção e no aprimoramento de dispositivos ópticos, tais como lasers [6], displays coloridos [7], guias de onda [8] e sensores [9,10].

Neste trabalho, propomos a construção de sensores de temperatura utilizando vidros fosfatos dopados com érbio fazendo-se uso da técnica conhecida como razão da intensidade de fluorescência (RIF) entre dois níveis de energia do érbio termicamente acoplados.

Primeiramente, fizemos a caracterização óptica dos vidros e apresentamos seus espectros de absorção óptica, emissão, excitação, além de termos medido as suas respectivas energias de fônon através da técnica de espectroscopia Raman. Estes resultados foram mostrados nas seções 4.2 e 4.3. O passo seguinte foi realizar medidas de intensidade fluorescente, submetendo os vidros a diferentes valores de temperatura.

Feito isso, analisamos a razão da intensidade de fluorescência entre duas bandas de emissão em função da temperatura.

Neste trabalho, foi feita a razão entre das bandas de emissão de 524 nm e 546 nm. Após isso, caracterizamos um importante parâmetro no que diz respeito aos sensores, que é a sua sensibilidade, e fizemos a comparação das sensibilidades obtidas entre os vidros usados em nosso trabalho e outros materiais apresentados e caracterizados na literatura, com a finalidade de avaliarmos a aplicabilidade dos vidros fosfatos sintetizados neste trabalho para sensoriamento óptico de temperatura.

4.4.2 Arranjo experimental

O aparato experimental para as medidas do espectro de fluorescência com variação de temperatura, mostrado abaixo na figura 4.15, é o mesmo apresentado na figura 4.5, a exceção da utilização do controlador de temperatura para a variação da temperatura das amostras. Em nossos experimentos, trabalhamos em um intervalo de temperaturas entre 293K e 343K, com uma variação de 5K de medida para medida.

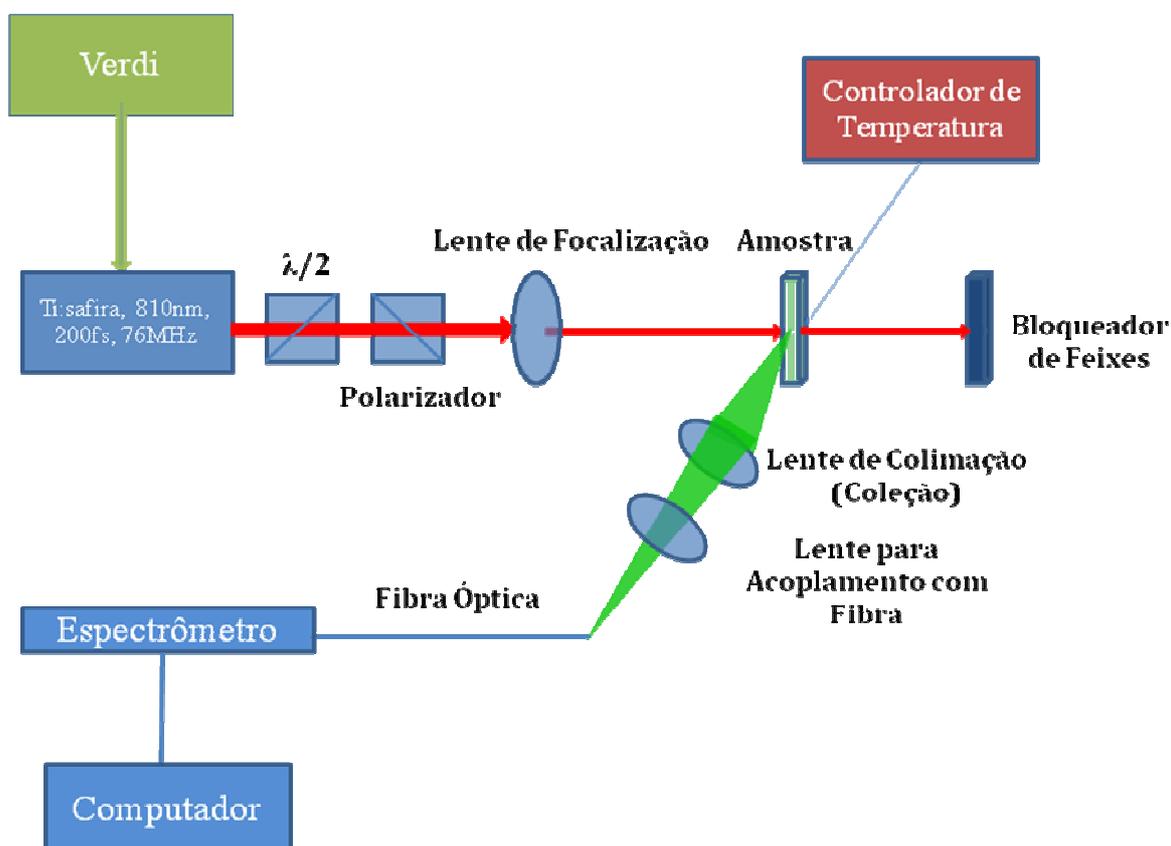


Figura 4.15 – Arranjo experimental para a realização das medidas do espectro de fluorescência com variação de temperatura.

4.4.3 Resultados e discussão

Os espectros de emissão para os vidros para diferentes valores de temperatura são apresentados na figura 4.16 e 4.17. Percebe-se, da mesma forma que no caso anterior, onde não havia a mudança da temperatura, que há uma notável emissão nas regiões do verde (correspondente a $\lambda = 524 \text{ nm}$ e $\lambda = 546 \text{ nm}$) e do vermelho ($\lambda = 658 \text{ nm}$). Nota-se que há uma mudança nas emissões fluorescentes para os níveis $^2\text{H}_{11/2}$ e $^4\text{S}_{3/2}$ em função da variação da temperatura. Isto ocorre porque fornecemos mais energia térmica para o sistema, ocasionando assim um aumento nas probabilidades de transição não-radiativas a partir do nível $^4\text{S}_{3/2}$ para o nível $^2\text{H}_{11/2}$. Devido a este fato, a razão entre as intensidades de fluorescência em 524 nm e 546 nm aumenta à medida que a temperatura é elevada. Para chegarmos a esses resultados, também utilizamos o laser com comprimento de onda de excitação igual a 810 nm e uma potência de bombeamento de 1.0 W.

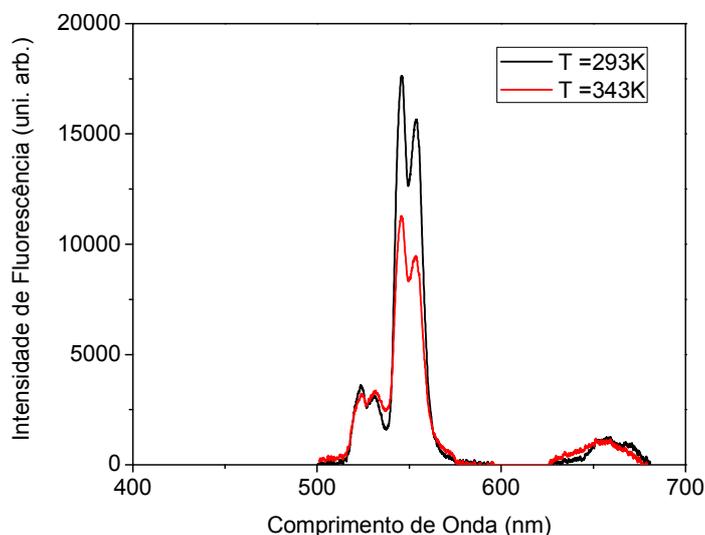


Figura 4.16 – Espectro de fluorescência da amostra PbWEr05, para os valores de temperatura de 293K (linha sólida preta) e 343K (linha sólida vermelha).

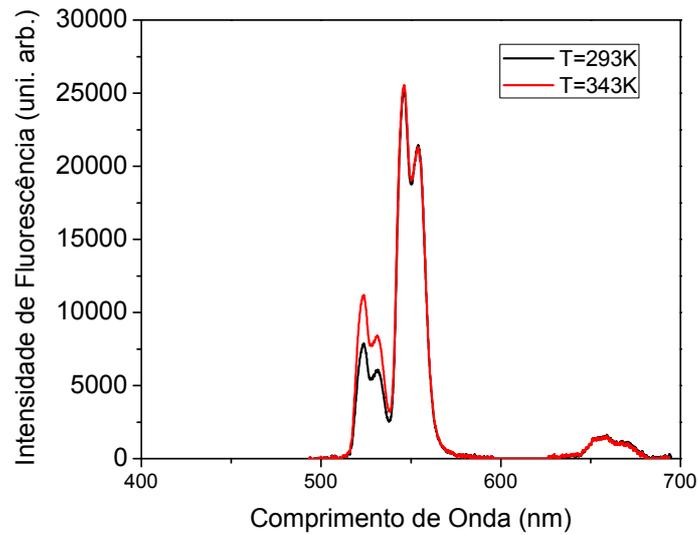


Figura 4.17 – Espectro de fluorescência da amostra PbNaEr05, para os valores de temperatura de 293K (linha sólida preta) e 343K (linha sólida vermelha).

Para se construir os sensores, foi utilizada a técnica da razão da intensidade de fluorescência (RIF) entre dois níveis excitados dos íons de érbio termicamente acoplados. Neste trabalho, utilizados os níveis de energia ${}^2H_{11/2}$ e ${}^4S_{3/2}$, correspondentes as bandas de emissão de 524 nm e 546 nm, respectivamente. Aplicamos então o formalismo matemático apresentado na seção 3.2.6, onde os níveis ${}^2H_{11/2}$ e ${}^4S_{3/2}$ correspondem aos estados N_{2j} e N_{1j} , respectivamente. Tomando como base a equação 3.11, teremos então para o nosso sistema que

$$RIF = \frac{I_{546}}{I_{524}} = \frac{N({}^2H_{11/2})}{N({}^4S_{3/2})} = \frac{g_H \sigma_H \omega_H}{g_S \sigma_S \omega_S} \exp\left[-\frac{\Delta E}{kT}\right] = C \exp\left[-\frac{\Delta E}{kT}\right]. \quad (4.1)$$

A figura 4.18 mostra um resultado padrão do comportamento do logaritmo da RIF em função da temperatura. As intensidades de fluorescência para cada banda de emissão foram determinadas através da integração da área abaixo das curvas de fluorescência. Cada ponto das curvas foi obtido dividindo a intensidade fluorescente em 524 nm pela intensidade fluorescente em 546 nm, para um determinado valor de temperatura. É importante observar que para o gráfico em escala mono-log, temos a dependência linear da RIF com o inverso da temperatura, de tal forma que $\ln(RIF) = -(\alpha/T) + \beta$, onde α e β são parâmetros experimentais [12]. Note que as curvas possuem inclinações diferentes, o que sugere uma discrepância nos valores de sensibilidade para cada tipo de sistema. A

tabela 5 mostra os valores de α e β obtidos a partir do fit linear das curvas de razão de intensidade de fluorescência como função da temperatura para as bandas de emissão de 524 nm e 546 nm, fazendo uso da função $\ln(RIF) = -(\alpha/T) + \beta$.

Tabela 5 – Parâmetros experimentais para diferentes tipos de vidros metafosfatos.

Amostra	α (K)	β
PbWEr05	310 ± 10.4	0.5 ± 0.033
PbNaEr05	544 ± 18.8	1.15 ± 0.06

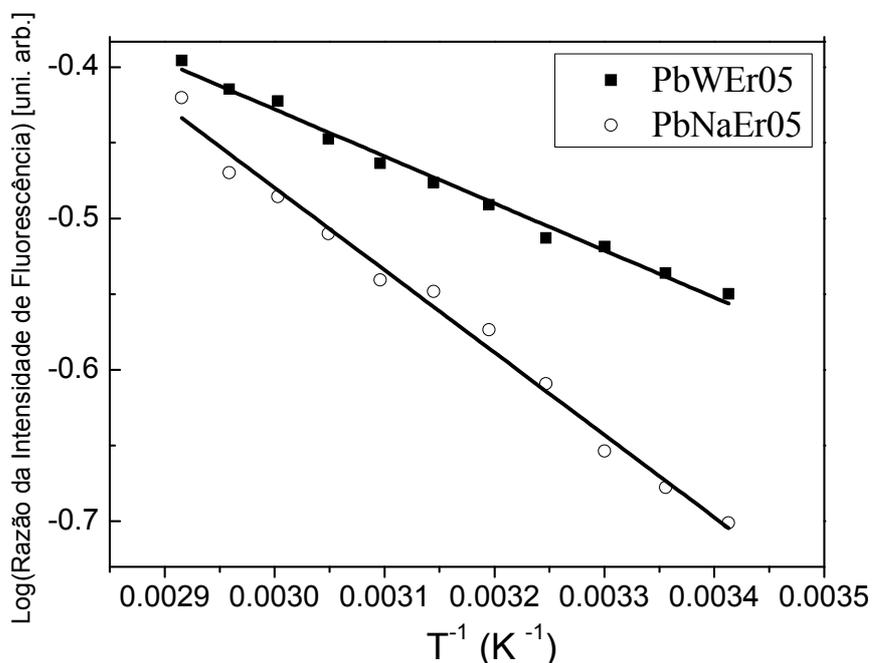


Figura 4.18 – Logaritmo da razão da intensidade de fluorescência para as bandas de emissão centradas em 524nm e 546 nm como função do inverso da temperatura.

Neste caso, temos funções lineares da forma: $\ln(RIF) = -(\alpha/T) + \beta$.

Nas figuras 4.19 e 4.20 são mostradas as curvas de sensibilidade obtidas para cada tipo de sistema vítreo, usando a definição de sensibilidade apresentada na equação (3.12) e os parâmetros α e β mostrados na tabela 5. Desta forma, foi possível obtermos uma estimativa a respeito da “qualidade” dos sensores. A sensibilidade S será definida por [12]

$$S = \frac{d(RIF)}{dT} = \frac{\alpha}{T^2} \exp \left[\beta - \frac{\alpha}{T} \right], \quad (4.2)$$

onde RIF é a razão de intensidade de fluorescência entre os níveis de energia, α e β são os parâmetros experimentais obtidos e apresentados na tabela 5 e T a temperatura absoluta.

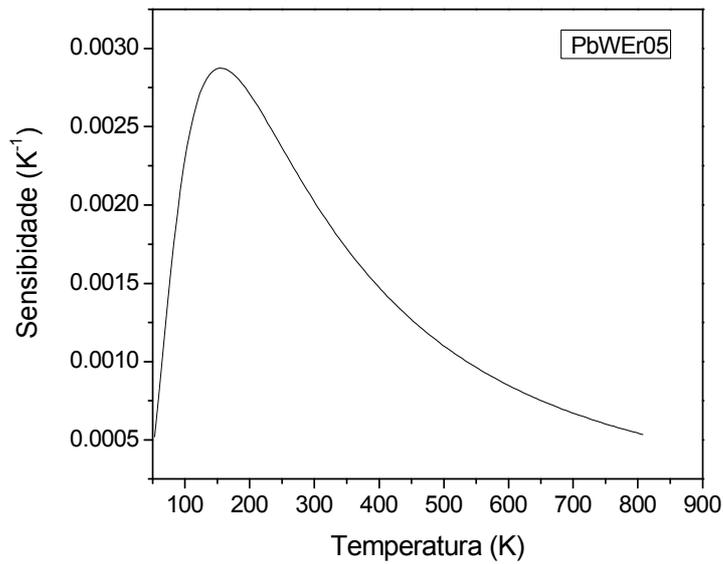


Figura 4.19 – Curva de sensibilidade para a amostra PbWEr05.

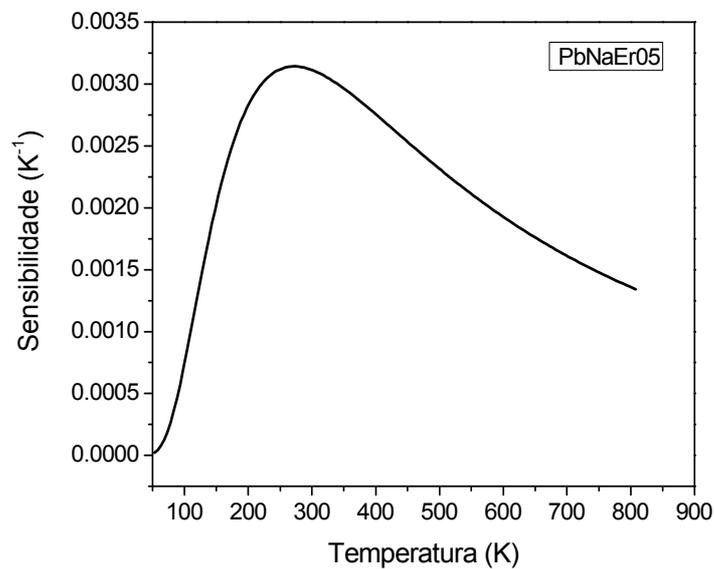


Figura 4.20 – Curva de sensibilidade para a amostra PbNaEr05.

Foram feitas três medidas da RIF em função da temperatura para cada vidro, obtendo assim os respectivos valores de α e β . Calculamos então o valor médio e o desvio padrão da média para cada um dos parâmetros. A partir destes valores, obtivemos o valor máximo de sensibilidade para os sensores. Levando em consideração a incerteza do valor medido para a temperatura máxima, determinado pelo equipamento utilizado para variar a temperatura, utilizamos o método da propagação de erros para estimar o erro associado à medida de $S_{máx}$. Um resumo com os parâmetros obtidos é mostrado na tabela 6. As sensibilidades máximas obtidas foram de $0.0029\text{K}^{-1} \pm 0.0004\text{K}^{-1}$ para a amostra PbWEr05 e $0.0031\text{K}^{-1} \pm 0.0002\text{K}^{-1}$ para a amostra PbNaEr05, correspondentes às temperaturas de 153K e 268K, respectivamente. A tabela 7 exhibe, a título de comparação, as sensibilidades obtidas para os nossos sensores e outras sensibilidades encontradas na literatura para diferentes tipos de materiais dopados com íons de terras-raras através da técnica da RIF.

Tabela 6 - Parâmetros utilizados nas estimativas dos erros referentes às medidas de sensibilidade máxima.

Amostra	$\alpha_{\text{médio}}$ (K)	$\beta_{\text{médio}}$	$T_{\text{máx}}$ (K)	$\Delta\alpha$ (K)	$\Delta\beta$	ΔT (K)
PbWEr05	292	0.474	153	26.7	0.0041	0.1
PbNaEr05	538	1.13	268	8.7	0.028	0.1

Tabela 7 – Sensibilidades máximas para diferentes tipos de materiais dopados com terras-raras.

Material para Sensoriamento	Sensibilidade Máxima (K^{-1})
Al_2O_3 dopado com Er^{3+}	0.0052 [13]
Vidro calcogeneto codopado com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$	0.0052 [14]
Al_2O_3 codopado com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$	0.0051 [15]
Vidro ZBLAN dopado com Pr^{3+}	0.0048 [16]
Vidro fluorindato dopado com Er^{3+}	0.0040 [10]
Vidro borossilicato codopado com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$	0.0038 [17]
Vidro metafosfato de sódio dopado com Er^{3+}	0.0031

Vidro metafosfato de tungstênio dopado com Er³⁺	0.0029
Vidros telureto e calibo dopados com Eu ³⁺	0.00275 [18]
Vidro silicato dopado com Er ³⁺	0.0023 [19]
Fibra de sílica dopada com Er ³⁺	0.0016 [20]

De acordo com a tabela 7, vemos que as sensibilidades encontradas para os sensores com os vidros fosfatos estão dentro da mesma faixa de valores que os diversos materiais pesquisados na literatura. É importante destacar que os vidros estudados neste trabalho possuem melhor desempenho como sensores de temperatura, ou seja, maior sensibilidade, do que os vidros telureto e calibo [18], os vidros silicatos [19] e a fibra de sílica [20], os quais constituem importantes matrizes para construção de dispositivos fotônicos. Ademais, os vidros estudados levam vantagem até mesmo em relação a outros tipos de materiais cujas sensibilidades são maiores. No caso dos vidros fluorindatos, com sensibilidade igual a 0.0040K^{-1} [10], há um complicado processo de síntese química, pois estes vidros são formados a partir da combinação de vários elementos químicos, apresentando também grande instabilidade mecânica. Tal característica não é pertinente aos vidros fosfatos, uma vez que estes possuem um processo de síntese relativamente simples. Em relação aos vidros calcogenetos, apesar de apresentarem melhor performance para sensor de temperatura, com sensibilidade de 0.0052K^{-1} [12], podemos destacar que estes materiais são bastante perigosos em sua manipulação, pois contêm em sua composição o elemento químico arsênio, que é altamente cancerígeno.

Vale ressaltar também que, para o caso da amostra PbNaEr05, a sensibilidade se mantém relativamente alta mesmo para altos valores de temperatura, o que é justificado pelo decaimento atenuado de sua curva. Esta característica torna este tipo de material bastante interessante também para aplicações que envolvam temperaturas elevadas.

Realizamos uma comparação entre as sensibilidades das duas amostras utilizadas neste trabalho, com o intuito de sabermos quais parâmetros têm relação direta com a mudança no valor desta grandeza para cada vidro. Em concordância com a equação

(4.1), e sabendo que $S = d(RIF)/dT$, temos que a sensibilidade está relacionada diretamente com a degenerescência dos níveis de energia g , com a frequência angular das transições ω e com a seção de choque de emissão σ . Para os dois primeiros parâmetros, vimos que não há discrepância entre eles para cada uma das amostras, pois a degenerescência dos níveis energéticos e a frequência das transições se mantêm as mesmas, fato este que se deve à estrutura de bandas de energia e aos comprimentos de onda de transição permanecerem inalterados de um vidro para outro. Então, resta-nos apenas fazer uma análise a respeito das seções de choque de emissão. Esta grandeza é definida pela referência [21] da seguinte maneira

$$\sigma_{em} = A_{21} \frac{\lambda^2}{8\pi n^2} g(\nu), \quad (4.3)$$

onde λ é o comprimento de onda da transição, n o número de fótons envolvidos na transição e $g(\nu)$ uma função dependente da frequência da transição ν , conhecida como *line shape function* e que nos fornece o comportamento da curva de emissão; A_{21} é o coeficiente de Einstein relacionado à transição radiativa, definido como [21]

$$A_{21} = \frac{8\nu_{12}^2 \pi^2 e^2}{m_e c^3} \frac{g_1}{g_2} f_{12}, \quad (4.4)$$

com ν sendo a frequência da transição, e a carga do elétron, m_e a massa do elétron, c a velocidade da luz no vácuo, g a degenerescência dos níveis de energia e f_{12} a força de oscilador referente à transição.

Analisando as equações (4.3) e (4.4), vemos que o único termo a ser comparado entre os vidros é o da força de oscilador f_{12} , pois, além de todas as constantes envolvidas, sabemos que a degenerescência dos níveis de energia é semelhante nos dois casos e a função $g(\nu)$ poder ser normalizada à unidade [22]. Observando as tabelas 4 e 5, vemos que a razão entre as forças de oscilador referentes às transições de interesse ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^2H_{11/2}$ e ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4S_{3/2}$ para a amostra PbWEr05 são ligeiramente maiores, o que implicaria numa maior sensibilidade em relação à amostra PbWEr05. Porém, esta afirmação não pôde ser verificada em nossos resultados, pois a incerteza associada às grandezas medidas em nosso trabalho não nos permite avaliar qual vidro apresenta maior sensibilidade.

Referências

- [1] P. Babu, H. J. Seo, K. H. Jang, R. Balakrishnaiah, C. K. Jayasankar, K.S. Lim, V. Lavín, *J. Opt. Soc. Am. B* 24, 2218 (2007).
- [2] J. A. Vallés, M. A. Rebolledo, J. Cortés, *IEEE J. Quantum Electron.* 42, 152 (2006).
- [3] R. Momberg, M. A. R. C. Alencar, R. F. Gomes, G. Poirier, F. C. Cassanjes, J. M. Hickmann, manuscrito submetido (2011).
- [4] F. L. Oliveira, *Propriedades Espectroscópicas de Vidros Fosfatos: Parâmetros de Judd-Ofelt*, Trabalho de Conclusão de Curso (Universidade Federal de Alagoas, 2011).
- [5] B. C. Hwang, S. Jiang, T. Luo, J. Watson, G. Sorbello, N. Peyghambarian, *J. Opt. Soc. Am. B*, 17, 833-839 (2000).
- [6] M. I. El-Ati, *J. of Mat. Sci.*, 35, 6175-6180 (2000).
- [7] S. Jiang, *J. of Non-Cryst. Solids*, 364, 263–264 (2000).
- [8] G. G. Bentini, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 266, 3120-3124 (2008).
- [9] C. G. Morgan, *Biosensors and Bioelectronics*, 22, 1769-1775 (2006).
- [10] G. S. Maciel, L. de S. Menezes, A. S. L. Gomes, Cid B. de Araújo, Y. Messadeq, A. Florez, M. A. Aegerter, *IEEE Phot. Tech. Lett.*, 7, 1474-1476 (1995).
- [11] S. A. Wade, S. F. Collins, G. W. Baxter, *Journal of Appl. Phys.*, 94, 4743-4756 (2003).
- [12] M. A. R. C. Alencar, *Efeitos Não-Lineares em Líquidos Orgânicos e Meios Nanoestruturados* (Tese de Doutorado – Universidade Federal de Pernambuco, 2004).
- [13] L. Chengren, *Sensors*, 7, 2652-2659 (2007).
- [14] Feng ZhiQing, *Science China*, 53, 848-841 (2007).
- [15] P. V. dos Santos, *Appl. Phys. Lett.*, 73, 578-580 (1998).
- [16] R. Kumar, *Appl. Phys. B*, 86, 333-335 (2007).

- [17] E. Maurice, G. Monnom, G. W. Baxter, S. A. Wade, B. P. Petreski, S. F. Collins, *Opt. Rev.*, 4, 89-91 (1997).
- [18] B. Dong, T. Yang, M. K. Lei, *Sensors and Actuators B*, 123, 667-670 (2006).
- [19] B. Dong, D. P. Liu, X. J. Wang, T. Yang, S. M. Miao, C. R. Li, *Appl. Phys. Letters*, 90, 181117 (2007).
- [20] E. Maurice, G. Monnom, D. B. Ostrowsky, G. W. Baxter, *J. of Lightwave Tech.*, 13, 1349-1353 (1995).
- [21] B. E. A. Saleh, C. Teich, *Fundamentals of Photonics*, Ed. John Wiley and Sons (1991).
- [22] A. Yariv, *Quantum Electronics*, 3^a edição, Ed. John Wiley and Sons (1988).

5 CONCLUSÃO

Nesta Dissertação, amostras de vidros metafosfatos dopados com diferentes concentrações molares de érbio foram analisadas. Caracterizamos os espectros de absorção óptica, as energias de fônon, os espectros de excitação e os espectros de fluorescência destes vidros. Descrevemos o processo de conversão ascendente de frequências em vidros fosfatos dopados com íons de érbio, além de fazermos um diagrama esboçando as possíveis maneiras às quais esse fenômeno pode ocorrer. Observamos uma eficiente emissão de CAF nas regiões verde e vermelha do espectro eletromagnético. Mostramos que o principal mecanismo responsável pelo processo de conversão ascendente é o de absorção de estado excitado. Vimos, através dos gráficos mostrados anteriormente, que as emissões no verde e no vermelho ocorriam devido à absorção de dois fótons do laser de excitação.

Fizemos uso do fenômeno de conversão ascendente de frequências para construirmos sensores ópticos de temperatura com as amostras anteriormente estudadas. Utilizamos como técnica de sensoriamento a razão da intensidade de fluorescência entre dois níveis termicamente acoplados dos íons de érbio. Medimos a espectro de fluorescência dos vidros para diferentes valores de temperatura. Calculamos a razão do logaritmo da intensidade de fluorescência entre as bandas de emissão de 524 nm e 546 nm para determinado valor de temperatura. Plotamos o gráfico que mostra a relação da razão da intensidade de fluorescência com a temperatura. Notamos que tal relação é de caráter aproximadamente linear. Também calculamos os parâmetros experimentais α e β referentes a essas curvas, com a finalidade de sabermos a respeito da sensibilidade para cada tipo de sensor. Uma vez que tomamos conhecimento de tais parâmetros, pudemos esboçar os gráficos referentes à sensibilidade, sendo esta definida como a derivada da razão da intensidade de fluorescência com relação à temperatura absoluta.

As sensibilidades máximas encontradas foram de $0.0029\text{K}^{-1} \pm 0.0004\text{K}^{-1}$ e $0.0031\text{K}^{-1} \pm 0.0002\text{K}^{-1}$. Estes valores se constituem razoáveis em comparação aos encontrados na literatura para outros tipos de materiais dopados com terras-raras. Entretanto, em função das incertezas inerentes ao processo de medida em nossos experimentos, foi possível determinar qual das duas amostras apresenta maior sensibilidade.

Portanto, tendo por base o que foi apresentado e discutido nos capítulos anteriores, os vidros fosfatos aqui apresentados possuem um imenso potencial para aplicações visando o sensoriamento óptico de temperatura. Pretendemos, com o conhecimento adquirido após este estudo, construir novos sensores ópticos de temperatura baseados em vidros fosfatos, com a diferença que poderemos aumentar a eficiência destes dispositivos através da análise e do controle dos parâmetros que interferem na sensibilidade dos nossos sensores.