

Determinação de eficiência quântica de luminescência de materiais opticamente ativos

Graziella Dias de Mendonça (PIBIC/CNPq/FA/UEM), Vitor Santaella Zanuto (Orientador). E-mail: vszanuto@uem.br.

Universidade Estadual de Maringá, Centro de Ciências Exatas, Maringá, PR.

Física / Física da matéria condensada

Palavras-chave: Espectroscopia; Lente Térmica; Túlio.

RESUMO

Este trabalho realiza uma caracterização espectroscópica e determina a eficiência quântica de emissão do vidro aluminossilicato de cálcio com baixa concentração de sílica, dopado com diferentes concentrações de Túlio (Tm^{3+}). Para a caracterização da amostra foram utilizadas técnicas espectroscópicas como a Espectroscopia de Transmissão e a Espectroscopia de Luminescência, além da técnica de Lente Térmica. Os valores de eficiência quântica de emissão variaram de 80% para a amostra com 0,5 mol% de Tm^{3+} até 45% para a amostra com 4 mol% de Tm^{3+} . Esses resultados podem nos prospectar possíveis aplicações como desenvolvimento de laser no infravermelho ou amplificadores ópticos.

INTRODUÇÃO

Materiais dopados com Túlio vêm atraindo muita atenção devido sua larga emissão na região do infravermelho, apresentando uma banda em 800 nm e outra próximo de 1800 nm, onde o olho humano é transparente (REN, 2025). Esses materiais que vêm sendo estudados são matrizes cristalinas e vítreas. As matrizes vítreas possuem uma vantagem pela forma de síntese, uma vez que é um processo mais simples consistida de fusão do material precursor seguida de choque térmico (ROHLING, 2004). Outra vantagem é a possibilidade do choque térmico ser realizado em um molde, já dando a forma desejada ao material. No entanto, as propriedades ópticas e espectroscópicas do Tm^{3+} se alteram a depender da matriz em que está inserido. Portanto é muito importante, ao sintetizar um material, realizar uma caracterização dessas propriedades. Outro parâmetro fundamental para aplicações desses materiais, seja para laser, seja para amplificadores ópticos, é a eficiência quântica de emissão. No entanto é um parâmetro difícil de ser obtido com precisão, sendo a técnica de Lente Térmica a mais apropriada para a determinação desta grandeza. A Lente Térmica é uma técnica fototérmica da classe *pump-probe*, remota, não-destrutiva, com altíssima sensibilidade. Ela se baseia em incidir um feixe de excitação (*pump*) sobre o material, o qual deve ser parcialmente absorvido. Para materiais luminescentes, parte dessa energia absorvida será reemitida, enquanto o resto gerará uma variação de temperatura local. Essa variação de

temperatura induz mudanças de outros parâmetros físicos do material, no caso o caminho óptico, que será monitorado por um feixe de prova (*probe*). Com o modelo apropriado é possível ajustar os dados de Lente Térmica, obtendo dois coeficientes fundamentais,

$$\theta_{\square\square} = \frac{\square\square\square\square\square\square}{\square\square\square\square\square\square} \left(1 - \square \frac{\square\square}{<\square\square>}\right) \quad \text{e} \quad \square\square = \frac{\square\square^2}{\square} \quad (\text{ROHLING, 2004}),$$

sendo η a eficiência quântica de emissão (WONG, 2020). Assim, neste trabalho fazemos a caracterização de amostras de aluminossilicato de cálcio com baixa concentração de sílica dopadas com diferentes concentrações de Tm^{3+} com o intuito de determinarmos a eficiência quântica de emissão pela técnica de Lente Térmica, para futuras aplicações deste material, como laser ou amplificador óptico.

MATERIAIS E MÉTODOS

Composição das Amostras

Para o presente trabalho, foram utilizadas amostras vítreas na matriz LSCAS, dopadas com diferentes concentrações de Túlio, na seguinte composição: $(47,4 - x/2) \text{ CaO} + (41,5 - x/2) \text{ Al}_2\text{O}_3 + 7,0 \text{ SiO}_2 + 4,1 \text{ MgO} + x \text{ Tm}_2\text{O}_3$, sendo $x=0,5; 1,0; 2,0$ e $4,0$. Além disso, as amostras foram cortadas e polidas em espessuras próximas de 1,20 mm, com o intuito de diminuir possíveis erros experimentais.

Técnicas de Caracterização

O espectro de coeficiente de absorção óptico foi adquirido por espectrofotômetro PerkinElmer, modelo Lambda 1050, fazendo varredura de 200 a 2500 nm. Com esse resultado foi selecionado o comprimento de onda de 457 nm para excitar as amostras para as medidas de Espectroscopia de Fotoluminescência, obtendo seus espectros de emissão na região do visível e início do infravermelho. E selecionamos o 790 nm para ser utilizado como excitação na técnica de Lente Térmica. As técnicas de fotoluminescência e lente térmica consistem de arranjos experimentais montados em nossos laboratórios sendo os detalhes dessas montagens encontrados nas referências (ROHLING, 2004).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1.a apresenta o espectro de absorção óptica das amostras, destacando os níveis de energia aos quais as transições energéticas estão relacionadas partindo do nível fundamental $^3\text{H}_6$. É interessante apontar que, há bandas de absorção em comprimentos de onda na região espectral do visível, na qual existem lasers capazes de serem utilizados como fonte de excitação. Além disso, há bandas intensas no início do infravermelho, que além de haver lasers para excitação nessa região, são lasers de alta potência fornecida. A Figura 1.b apresenta o espectro de fotoluminescência das amostras variando a concentração de Tm^{3+} quando excitadas no comprimento de onda de 457 nm. Esse espectro confirma as bandas de emissão

encontradas na literatura, apresentando a banda ressonante em 485 nm, outra banda em 650 nm, e a banda de interesse em ~800 nm. Infelizmente, não foi possível medir a banda de emissão em 1800 nm devido a limitações técnicas. Por isso, nos baseamos na emissão presente e conhecida na literatura.

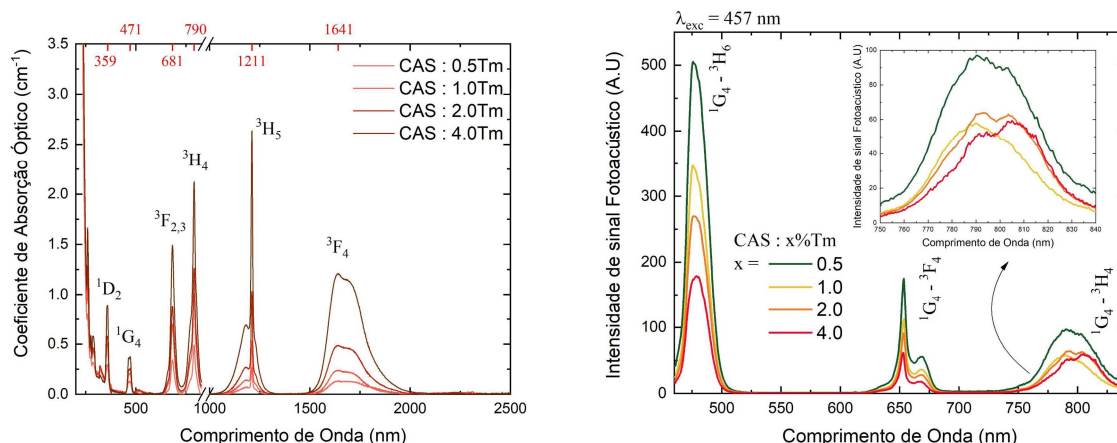


Figura 1: (a) Espectro de coeficiente de absorção óptica, (b) espectro de fotoluminescência na região do visível e início do infravermelho para as amostras em função da concentração de Tm³⁺.

A Figura 2 apresenta as eficiências quânticas de emissão das amostras em função da concentração, obtidas por Lente Térmica. No *inset* da figura são apresentados os valores de θ_{Lr} obtidos via ajuste teórico para diferentes potências do laser de excitação para as amostras com diferentes concentrações de Tm³⁺. Observa-se que θ_{Lr} varia linearmente com a potência para todas amostras, possibilitando obter η . Observa-se também que, para a amostra de 0,5% de Tm, possui uma eficiência quântica de aproximadamente 80%, tendo esse valor reduzido com o aumento da concentração, chegando a aproximadamente 45% para a amostra de 4% de Tm³⁺.

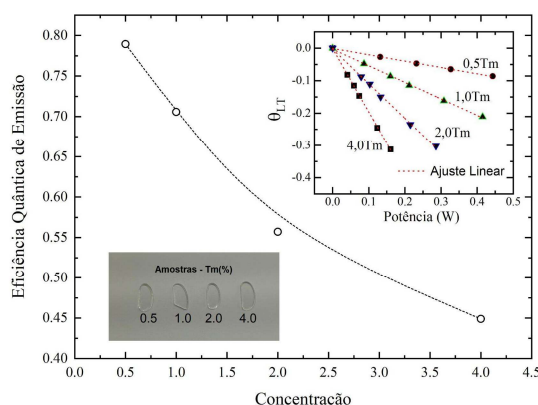


Figura 2: Eficiência quântica de emissão para as amostras em função da concentração de Tm³⁺. *Inset* apresenta o comportamento de θ_{Lr} variando a potência do laser de excitação.

CONCLUSÃO

Em suma, foi possível confirmar as bandas de emissão do Túlio e suas respectivas transições de energia, em conjunto dos comprimentos de onda em que há emissão e absorção. Por conseguinte, via Lente Térmica, obtivemos as eficiências quânticas de emissão das amostras, que diminui com o aumento da concentração. Assim, vidros LSCAS com baixa concentração de Túlio, como as de 0,5% e 1,0%, possuem potencial para serem utilizados com materiais opticamente ativos para laser, ou amplificador óptico.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos à Universidade Estadual de Maringá por disponibilizar a infraestrutura para execução deste trabalho e ao CNPq pelo auxílio financeiro, possibilitando à bolsista dedicação exclusiva ao projeto.

REFERÊNCIAS

REN, F. et al. Demonstration of laser emission at $1.9 \mu\text{m}$ in heavy Tm^{3+} doped bismuth-tellurite low hydroxyl content glass fiber, **Ceramics International**, *In press*, 2025. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2025.08.012>

ROHLING, H. J. **Preparação e caracterização do vidro aluminosilicato de cálcio dopado com terras raras para emissão laser no infravermelho próximo e médio**. 2004. Tese de Doutorado - Departamento de Física, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2004.

Wong, K.-L., Bünzli, J.-C. G., & Tanner, P. A. (2020). Quantum yield and brightness. **Journal of Luminescence**, 117256. doi:10.1016/j.jlumin.2020.117256.