

ESPECTROSCOPIA FOTOACÚSTICA LASER: CÁLCULO DE EFICIÊNCIA QUÂNTICA RADIATIVA DO ÍON Nd^{3+} DOPADO EM VIDRO SODA-LIME

Gilson A.R. Lima

Departamento de Física dos Materiais e Mecânica. Instituto de Física. USP. São Paulo, SP.

RESUMO

Calculou-se a eficiência quântica radiativa do íon Nd^{3+} dopado em vidro soda-lime através da espectroscopia fotoacústica laser. A variação da intensidade do sinal luminoso incidente com a frequência da modulação está de acordo com a teoria do efeito fotoacústico. A determinação da eficiência quântica radiativa nesse material é descrita usando dois comprimentos de onda diferente em função de uma frequência de modulação fixa. O valor medido $\eta=0.87 \pm 0.04$ é comparado com aqueles obtidos por outros métodos.

SUMMARY

LIMA, G.A.R., 1988. Laser photoacoustic spectroscopy: computation of the radiated quantum efficiency of Nd^{3+} doped ion on soda-lime glass. *Ciência e Natura*, 10:7-12.

Laser photoacoustic spectroscopy measurements of radiative quantum efficiency were made on Nd^{3+} ion doped in soda-lime glass. The variations of signal intensities with chopping frequency of the incident light are in agreement with the predictions of standard photoacoustic effect theory. The determination of radiative quantum efficiency of this material is described using two different wave length as a function of a fixed chopping frequency. The measured value $\eta=0.87 \pm 0.04$ is compared with those obtained by other methods.

INTRODUÇÃO

Em um senso amplo, a espectroscopia pode ser definida como sendo o estudo da interação entre radiação e matéria, onde toda a informação acerca do material analisado está contida no seu espectro característico associado aos vários estados da matéria. Em muitos casos, as técnicas espectroscópicas convencionais, tais como espectroscopia de transmissão, reflexão, Raman e outras são inadequadas devido às suas limitações de aplicabilidade, na espectroscopia fotoacústica tais limitações são eliminadas, podendo ser aplicada a materiais sólidos, líquidos ou gasosos.

A interpretação teórica da técnica fotoacústica está baseada no modelo unidimensional desenvolvido por Rosencwaig e Gersho (1), onde a análise é feita através da medida direta da absorção. A amostra a ser analisada é colocada no interior de uma célula fotoacústica fechada de volume constante conforme pode ser visto na Figura 1, sendo o espectro fotoacústico o complemento do espectro

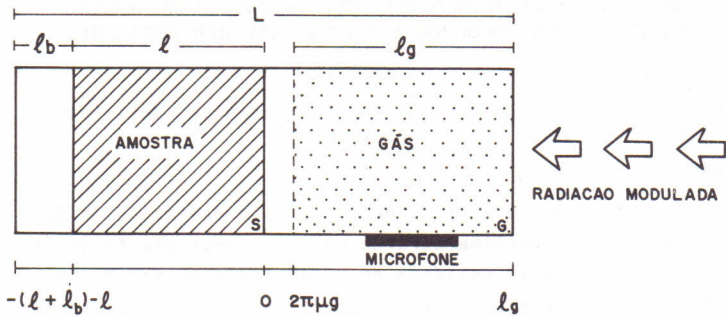


Figura 1 - Esquema simplificado da célula fotoacústica.

fluorescente, podemos utilizar a técnica fotoacústica para determinar eficiência quântica de íons fluorescentes dopados em sólidos. Este é um parâmetro importante no entendimento e caracterização de lasers de estado sólido, sendo definido como a fração de fótons que pulam o nível excitado e que decaem por processos radiativos.

$$\eta \equiv \frac{W_r}{W_r + W_{nr} + W_x} \quad (1)$$

Existem vários métodos fotoacústicos para se determinar a eficiência quântica. Quimby e Yen (2) calcularam a eficiência quântica absoluta, medindo o sinal fotoacústico e tempo de vida fluorescente em função da concentração. Rosencwaig (3) calculou a eficiência quântica absoluta medindo o sinal fotoacústico normalizado para dois comprimentos de ondas diferentes.

De acordo com o modelo de Rosencwaig, a magnitude do sinal fotoacústico em função de λ , θ_F , l e β . Sendo $\beta l < 1$ é dado pela seguinte equação:

$$S_F(\lambda_k, \theta) = R A_{\lambda k} P_{\lambda k} \sum_{i,j} \phi_{ij}^{nr} \frac{E_{ij}}{E(\lambda_k)} \cos[\Omega + tg^{-1}(l/\mu_s) + tg^{-1}\omega\tau_{ij} - \theta] \quad (2)$$

onde:

$A_{\lambda k}$ absorvância da amostra, $P_{\lambda k}$ potência da radiação incidente, $E_{\lambda k}$ energia do nível eletrônico absorvedor, $E_{ij} = E_i - E_j$ energia emitida do nível i para j , ϕ_{ij}^{nr} probabilidade das transições dos processos não radiativos entre os níveis i e j , R sensibilidade do sistema, Ω deslocamento de fase devido ao sistema eletrônico e célula fotoacústica, $tg^{-1}(l/\mu_s)$ deslocamento de fase devido ao fluxo de calor na amostra, $tg^{-1}\omega\tau_{ij}$ deslocamento de fase devido ao tempo de vida do estado E_{ij} , μ_s comprimento de difusão térmica.

DESENVOLVIMENTO DO TRABALHO

A técnica consiste em focalizar sob a célula fotoacústica uma radiação modulada em intensidade. Se algum fóton incidente é

absorvido pela amostra, ocorrerá uma excitação de seus níveis de energia e uma subsequente desexcitação, com a geração de calor através de mecanismo de transferência de energia. O processo de desexcitação em geral não ocorre de maneira única, podendo envolver vários processos, como por exemplo, processos fluorescentes, fotoquímicos e fotoelétricos. O calor gerado se difundirá até a superfície da amostra de maneira periódica sendo conduzido até o gás que irá se contrair e se expandir periodicamente com o calor, produzindo assim ondas de pressão que por sua vez, produzirá vibrações mecânicas captadas pelo microfone na célula fotoacústica. Utilizou-se como fonte de excitação um laser de argônio com potência estabilizada de 300 mW. A luz incide verticalmente na célula fotoacústica, o microfone está montado de maneira a fazer um ângulo de 90° com o feixe luminoso incidente, Figura 2. O sinal captado pelo microfone é então levado para o polarizador que transforma as vibrações mecânicas do microfone em sinal elétrico, o qual é enviado ao amplificador, onde será lida a intensidade e a fase do sinal.

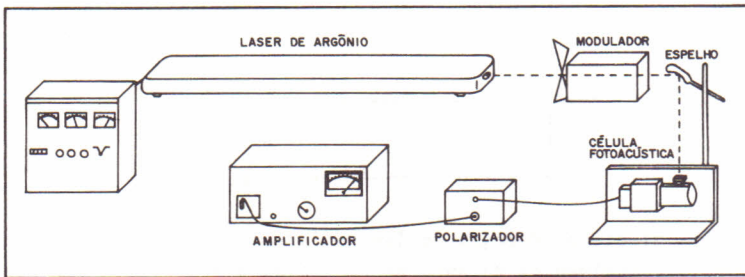


Figura 2 - Arranjo experimental usado no cálculo de eficiência quântica.

Para descrever o método, considera-se o caso específico, onde uma amostra é dopada com óxido de neodímio (Nd_2O_3). A estrutura dos níveis de energia do neodímio é mostrado na Figura 3, a qual é independente da matriz usada seja ela vidro ou cristal. Quando os níveis $2_{G9/2}$ e $4_{G11/2}$ são opticamente excitados, parte de sua energia é liberada durante a desexcitação via cascata não radiativa até o nível metaestável $4_{F3/2}$. Há neste nível uma fluorescência para os três níveis abaixo 4_{I_J} com as respectivas razões b_{53} , b_{52} e B_{51} e probabilidade W_r . Também o nível $4_{F3/2}$ decai por processo não radiativo com liberação de calor com probabilidade ϕ_{ij}^{nr} .

Em geral a razão dos decaimentos não radiativo é composta de dois termos; um independente da concentração proveniente dos processos de multifônons com probabilidade W_{nr} , e outro, proveniente da interação íon-íon durante o processo de cross relaxação, possuindo uma dependência da concentração (c^2), sendo dominante em concentrações

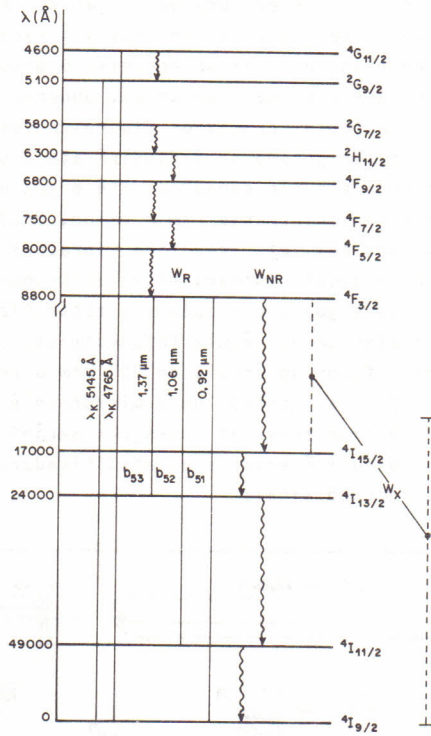


Figura 3 - Níveis de Energia do Ion Nd^{3+} isolado: onde λ_k 's são os comprimentos de onda de excitação e b_{53} , b_{52} e b_{51} são as razões dos decaimentos radiativo do nível metaestável $4F_{3/2}$ para os respectivos comprimentos de onda.

superiores a 1% e ocorrendo com probabilidade W_X . O processo de "Cross Relaxação" envolve dois íons próximos um do estado excitado $4F_{3/2}$ que decai para o nível $4I_{15/2}$ e outro do estado fundamental que é bombeado para este nível. Os dois então decaem em cascata por processos não radiativo até o estado fundamental.

Voltando a equação (2) de acordo com o modelo de Rosenzweig, se a amostra for termicamente grossa, isto é $\ell \gg \mu_s$ para todas as frequências de modulação teremos $\phi \tau_{ij} \ll 1$. Como consequência a fase do sinal fotoacústico será independente tanto de ω quanto de λ_k . Também para baixas frequências de modulação o efeito de deslocamento de fase é desprezível logo a equação (2) pode ser reescrita na seguinte forma.

$$S_F(\lambda_k) = R A_k P_{\lambda_k} \sum_{ij} \phi_{ij}^{nr} \frac{E_{ij}}{E_k} \quad (3)$$

como somente os processos de decaimento não radiativo contribuem para

o sinal acústico, podemos escrever:

$$\phi_{ij}^{nr} = Wnr + Wx \quad (4)$$

e

$$\eta + \phi_{ij}^{nr} = 1 \quad (5)$$

onde ϕ_{ij}^{nr} representa os processos de decaimento não radiativo e η os processos radiativos. Da equação (5) podemos concluir que; o que é medido é o calor gerado na amostra durante a desexcitação (efeito fotoacústico) representado pelo termo ϕ_{ij}^{nr} .

Para um sistema que tenha somente um nível fluorescente como o neodímio, podemos usar as equações (4) e (5) e reescrever a equação (3) na seguinte forma.

$$S_F(\lambda_k) = R A_k P_{\lambda k} \left[1 - \eta \frac{E_{ij}}{E_k} \right] \quad (6)$$

Se um átomo existe no estado $^4F_{3/2}$ e decai espontaneamente para o estado 4I_J , a diferença de energia $E_i - E_j$ aparece sob forma de fóton, que corresponde a uma radiação emitida com frequência ν (processo radiativo) e comprimento de onda λ_e . Logo temos:

$$S_F(\lambda_k) = R A_k P_{\lambda k} \left[1 - \eta \frac{\lambda_k}{\lambda_e} \right] \quad (7)$$

como o neodímio emite luz em vários comprimentos de onda, λ_e é calculado pelo valor médio.

$$\frac{1}{\lambda_e} = \frac{\sum \frac{bm}{\lambda_m}}{m} \quad (8)$$

onde os bm 's são as respectivas razões de decaimento, e cujo valor médio é $\lambda_e = 1,014 \mu m$.

Se tomarmos a equação (7), notaremos que para determinar o valor de η , devemos conhecer a sensibilidade do sistema R, o qual é um parâmetro difícil de ser calculado. Para resolver o problema, usaremos a aproximação usada por Rockley (4) que oferece uma solução conveniente, isto é, medir o sinal fotoacústico para dois comprimentos de onda diferentes, sendo a razão entre eles dada por:

$$\frac{S_F(\lambda_i)}{S_F(\lambda_j)} = \frac{R A_i P_i}{R A_j P_j} \frac{\left[1 - \eta \frac{\lambda_i}{\lambda_e} \right]}{\left[1 - \eta \frac{\lambda_j}{\lambda_e} \right]} \quad (9)$$

definindo o sinal fotoacústico normalizado de acordo com a expressão abaixo temos:

$$S_F^*(\lambda_k) = \frac{S_F(\lambda_k)}{A_k P_k} \quad (10)$$

onde

$$A_k = (1 - e^{-\beta \mu S}) \quad (11)$$

sendo β o coeficiente de absorção óptica.

Introduzindo a equação (10) em (9) obtemos:

$$\eta = \frac{[S_F^*(\lambda_i) - S_F^*(\lambda_j)] \lambda_e}{[S_F^*(\lambda_i) \lambda_j - S_F^*(\lambda_j) \lambda_i]} \quad (12)$$

onde as grandezas $S_F(\lambda)$ e P_k são obtidas experimentalmente, A_k é calculado desde que se conheça β e μ_s . Sendo λ_i e λ_j os respectivos comprimentos de onda de excitação.

Usou-se como fonte de excitação as linhas de emissão 5145 e 4665 Å do laser de argônio modulada a uma frequência de 20Hz. Tomando os valores de $\alpha = 0,005 \text{ cm}^2/\text{s}^2$ e $\beta = 0,1 \text{ cm}^{-1}$ para a matriz de vidro soda-lime, obteve-se o seguinte valor de η :

$$\eta = 0,87$$

que pode ser comparado com a Tabela abaixo:

AMOSTRA	TÉCNICA FOTOACÚSTICA		OUTROS MÉTODOS	REFERÊNCIA
	GÁS - MICROFONE	PIZOELETRICO		
1% Nd ₂ O ₃	0.87 ± 0.03	0.93 ± 0.05	0.87	(5)

CONCLUSÃO

A experiência realizada demonstra que a espectroscopia fotoacústica é uma técnica simples e precisa, que pode ser utilizada na determinação de eficiência quântica absoluta de íons dopados em sólidos para diferentes concentrações. Embora, a eficiência quântica seja um importante parâmetro, sua determinação é complicada e difícil, a utilização de dois comprimentos de onda diferentes permite-nos calcular a razão entre os sinais fotoacústicos normalizados, eliminando as dificuldades produzidas pelas propriedades de resposta do sistema.

AGRADECIMENTOS

Este trabalho foi financiado pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

BIBLIOGRAFIA CITADA

1. ROSENCWAIG, A. & GERSHO, A.J. Appl. Phys. 47(1), 64, 1976.
2. QUIMBY, R.S. & YEN, W.A. Opt. Lett., 3(5)181, 1978.
3. ROSENCWAIG, A. & HILDUM, E.A. Phys. Rev. B(23), 7, 3301, 1981.
4. ROCKLEY, M.G. Chem. Phys. Lett., 50, 427, 1977.
5. BRECHER, C. RISEBERG, L.A. and WEBER, M.J. Phys. Rev. B(18), 5799, 1978.

Recebido em outubro, 1988; aceito em novembro, 1988.