



**UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE MARINGÁ**



PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Alexsander Ramos Duarte

**DETERMINAÇÃO DAS PROPRIEDADES ÓPTICAS E
TÉRMICAS DE VIDRO ALUMINATO DE CÁLCIO DOPADOS
COM Nd_2O_3 ATRAVÉS DA ESPECTROSCOPIA DE LENTE
TÉRMICA**

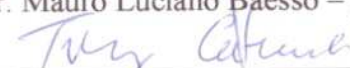
Este exemplar compreende a redação final
da dissertação de mestrado defendida pelo
aluno Alexsander Ramos Duarte

Maringá, 03 de setembro de 1999.

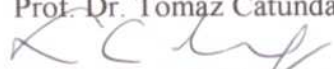
Banca Examinadora:



Prof. Dr. Mauro Luciano Baesso – presidente



Prof. Dr. Tomaz Catunda



Prof. Dr. Luiz Carlos Moura Miranda

Maringá – PR., Setembro de 1999.

Determinação das propriedades ópticas e térmicas de vidros aluminato de cálcio dopados com Nd_2O_3 através da Espectroscopia de Lente Térmica

Alexsander Ramos Duarte

Orientador: Prof. Dr. Mauro Luciano Baesso

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado do Departamento de Física, da Universidade Estadual de Maringá, para obtenção do Título de Mestre em Física.

Agosto de 1999

Universidade Estadual de Maringá

Departamento de Física

Agradecimentos

Primeiramente a Deus que até aqui, tem me ajudado e auxiliado.

E tudo que consegui e conquistei foi graças a ele.

À minha família, meu pai Lazo, minha mãe Eroy e minha irmã Alessandra que me apoiaram e incentivaram financeiramente e espiritualmente em todos os momentos da minha vida.

Ao Prof. Mauro Luciano Baesso, pela orientação, apoio, incentivo e amizade no decorrer deste trabalho.

Ao Prof. Antonio Carlos Bento, pelo apoio e amizade, pela ajuda no laboratório e pela ajuda na confecção das figuras.

Ao Prof. Antonio Medina Neto e ao Prof. Luiz Carlos Moura Miranda, pela ajuda muito valiosa no dia-a-dia no laboratório e pelas sugestões.

A Laudilene Olenka, pela amizade e convívio durante o mestrado

Ao Prof. José Roberto Dias Pereira, pelo seu empenho em montar e informatizar o experimento de lente térmica.

Ao Juraci Aparecido Sampaio pelo preparo das amostras utilizadas no trabalho.

Ao Sandro Marcio Lima pela ajuda na parte experimental da tese.

Ao Elderi pela ajuda e auxílio no laboratório

A Maria Casagrande e Sérgio pela amizade e convívio e a ajuda eletrotécnica.

Ao pessoal da mecânica Jurandir, Dirlei e Márcio pela confecção de peças para o laboratório.

As colegas de mestrado Hercília, Tânia, Adriana e também à Madalena e Akiko pelo convívio e amizade.

A Elvira, Nicolau, Daniele, Renata, Regina, Edinaldo, Luizinho que indiretamente me ajudaram e auxiliaram.

A todos que, direta ou indiretamente, participaram no desenvolvimento deste trabalho

À CAPES, pelo apoio financeiro.

Índice

1. Introdução	10
1.1 Efeito de Lente Térmica	10
1.2 Teoria para a Espectroscopia de Lente Térmica	14
1.2.1 Teoria da espectroscopia de lente térmica na configuração de dois feixes descasados.	15
<i>Características de um Feixe Gaussiano</i>	15
<i>Modelo para a Lente Térmica na configuração descasada</i>	17
<i>O desenvolvimento teórico do modelo de lente térmica é realizado através de três passos básicos</i>	19
<i>Determinação do aumento de temperatura na amostra</i>	19
<i>Variação do caminho óptico para o laser de prova induzido pela lente térmica.</i>	21
<i>Propagação do feixe de prova</i>	23
<i>Eficiência Quântica</i>	27
2. Objetivos	29
3. Experimental	30
3.1 Espectroscopia de lente térmica	30
3.2 Determinação dos parâmetros geométricos do sistema	33
3.3 Vidros de aluminato de cálcio	35
3.4 Preparação das amostras	37
4. Resultados e Discussão.	42
4.1 Propriedades ópticas e térmicas do vidro aluminato de cálcio dopado com diferentes concentrações de Nd_2O_3 à temperatura ambiente.	42
4.1.1 Determinação de ds/dT	50
4.2 Propriedades ópticas e térmicas do vidro aluminato de cálcio dopado com diferentes concentrações de Nd_2O_3 em função da temperatura.	55
5. Conclusões	63
Perspectivas de estudos futuros	64
6. Referências Bibliográficas.	65

RESUMO

O efeito de lente térmica é resultante do processo de interação de um feixe laser com um meio absorvedor. A radiação absorvida é convertida em calor pela amostra induz um perfil de temperatura radial ao longo do feixe com uma distribuição espacial gaussiana de índice de refração semelhante à uma lente. A propagação de um laser de prova através da lente térmica gerada é afetada provocando mudança no caminho óptico deste laser. Este efeito deu origem à técnica denominada Espectroscopia de Lente Térmica (ELT). A ELT é atualmente um método largamente empregado no estudo das propriedades ópticas e térmicas de materiais transparentes. Embora os estudos tenham sido realizados em sólidos, líquidos e em gases transparentes, a maior ênfase em estudos quantitativos tem sido sua utilização para a determinação das propriedades ópticas e térmicas de vidros e de cristais ópticos.

A determinação do efeito de lente térmica em vidros ópticos é extremamente importante porque a lente térmica gerada pode provocar desvio na propagação do laser que nela inside. Para os vidros que são projetados para serem utilizados como meio ativo para lasers de estado sólido deve-se tentar minimizar o referido efeito, uma vez que ele pode gerar instabilidades durante o funcionamento do laser projetado.

Os vidros aluminato de cálcio com baixa concentração de sílica são transparentes na região do infravermelho (IR) até aproximadamente 6 μm , e são fortes candidatos para serem utilizados como meio ativo para lasers de estado sólido. Estes vidros são interessantes devido às suas excelentes propriedades, isto é, boa durabilidade química, alta temperatura de vitrificação, baixa energia de fônons, alta condutividade térmica, e ainda porque são obtidos sem o uso de formadores de rede tradicionais.

A introdução de pequenas quantidades de sílica e óxido de magnésio (ou óxido de bário) no sistema binário, $\text{CaO}:\text{Al}_2\text{O}_3$, melhora a formação do vidro sem que haja uma

significativa perda na transmissão no IR. Isto faz com que este vidro seja um candidato para ser utilizado em sistemas ópticos, especialmente em um ambiente hostil como é a cavidade de um laser de estado sólido. A adição de óxidos terras-raras na sua composição, necessária para se obter um meio ativo para laser, induz mudanças estruturais, modificando suas propriedades físicas. Desta forma, é desejável introduzir-se grandes quantidades de terras-raras e investigar as mudanças induzidas por estes elementos nas propriedades do vidro.

Neste trabalho, a espectroscopia de lente térmica foi utilizada para estudar vidros aluminato de cálcio com baixa concentração de sílica com a seguinte composição em peso: 47,4 % CaO, (41,5 %-X) Al_2O_3 , 7 % SiO_2 e 4,1 % MgO, e dopados com diferentes concentrações de $\text{Nd}_2\text{O}_3(\text{X})$, de 0,5 % a 5,0 %. Os experimentos foram realizados em duas etapas. Inicialmente a ELT foi empregada para determinar a difusividade térmica das amostras em função da concentração de neodímio em temperatura ambiente. Nesta fase, resultados obtidos a partir de medidas de densidade, calor específico e micro-dureza foram utilizados de forma complementar. Observou-se que ao se aumentar a concentração de neodímio na amostra, a estrutura do vidro foi sendo modificada, sendo que suas propriedades apresentaram um comportamento que foi descrito por uma função logística com dependência tipo exponencial. Com a condutividade térmica determinada a partir dos dados de difusividade térmica e de calor específico, obtivemos pela primeira vez o valor da variação do caminho óptico (ds/dT) para este vidro. Além disso, o coeficiente de temperatura da polarizabilidade eletrônica da amostra também foi determinado.

Na segunda parte do trabalho, os experimentos de lente térmica foram realizados em função da temperatura, no intervalo de 20 °C a 180 °C. Os resultados mostraram que a eficiência quântica diminuiu com o aumento da temperatura, variando aproximadamente 30% quando a temperatura atingiu 180 °C.

Os resultados deste trabalho mostraram que através da ELT pode-se obter o valor absoluto das grandezas determinadas, permitindo uma avaliação indireta das propriedades estruturais das amostras. Além disso, devido ao fato da técnica ser remota estas propriedades podem ser determinadas em função da temperatura. Em conclusão, a ELT pode ser empregada como uma sonda com resolução espacial de dezenas de μm (definida pelo diâmetro mínimo do feixe laser que pode ser utilizado), podendo acompanhar as mudanças estruturais produzidas pela adição de íons a materiais transparentes.

Abstract

The thermal lens effect is created when the excitation beam passes through the sample and the absorbed energy is converted into heat. The consequent change in the optical path length induced by a temperature rise will produce a lenslike optical element at the sample, the so called thermal lens effect (TL). The propagation of a probe beam through the TL will be affected resulting in a spreading or focusing of the beam center. The Thermal Lens Spectrometry (TLS) is a technique based on the TL effect. This technique has proved to be a valuable method to study transparent materials. Special attention has been paid in their use to investigate thermo-optical properties of optical crystals and glasses.

The thermal lens effect is very important in the area of optical glasses, since TL induces deviation in the optical path length of the beam when it passes through the material. For glasses which are used as an active medium for glass lasers the thermal lens effect must be minimized.

Low silica calcium aluminate glasses are transparent in the infrared spectral range (IR) up to 6 μm . These glasses are strong candidates to be used as active medium for solid state lasers. They present high transformation temperature, low phonon energy (800 cm^{-1}), high thermal conductivity and good chemical durability. A particular characteristic of these glasses is that they are obtained without using the traditional network former.

The introduction of small amounts of silica or magnesium oxide in the $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ system improve the glass forming region in the phase diagram without reducing the infrared transmission. These mentioned properties indicate that these glasses are strong candidates to be used in optical systems, specially in the cavity of a high power solid state laser. The addition of rare-earth oxides in their compositions, necessary to obtain a fluorescent glass, induces structural changes modifying their physical properties. Therefore, it is desirable to introduce large amount of rare-earth into the low silica calcium aluminate system and to study the consequent modifications in their structure.

In this work the thermal lens spectrometry was applied to study low silica calcium aluminate glasses doped with different concentration of Nd_2O_3 . The composition of the basic sample was (47.4 % wt CaO , (41.5% -X) wt Al_2O_3 , 7% wt SiO_2 e 4.1% wt MgO . Where X changed from 0.5 % wt up to 5.0 % wt of Nd_2O_3 .

First, the experiments were performed at room temperature in order to obtain the samples thermal diffusivity and the temperature coefficient of the optical path length (ds/dT) as a function of the Nd_2O_3 concentration. The results were associated with data obtained from specific heat, mass density and Vickers micro-hardness. It has been observed that the glass structure has changed accordingly to a logistic function (exponential) as the Nd_2O_3 concentration was increased. Through the ds/dT value the sample temperature coefficient of electronic polarizability (ϕ) was obtained.

Finally, for the basic sample and the samples doped with 2%wt and 4% wt of Nd_2O_3 the TL experiments were performed as a function of the temperature from 20 °C up to 180 °C. The results showed a decrease in the sample fluorescence quantum efficiency of about 30% when the temperature reached 180 °C, as compared to the value of this parameter at room temperature.

The results of this work have shown that the thermal lens spectrometry is a powerful technique to provide the absolute value of the thermo-optical properties of Nd_2O_3 doped low silica calcium aluminate glasses, allowing the determination of the structural changes of the samples. It was observed that these methods can be used as a local probe to investigate the sample micro-structure changes. In addition, due to the remote nature of this technique, it can be applied to study the samples thermo-optical properties as a function of the temperature. In conclusion, we have shown that TLS can be successfully applied as a local probe to study structural changes in transparent materials

1. Introdução

1.1 Efeito de Lente Térmica

A descoberta do laser na década de 60[1] provocou uma drástica mudança nos procedimentos até então utilizados no estudo da interação da radiação com a matéria. Logo após sua descoberta observou-se que por apresentar coerência e distribuição espacial de intensidade de luz o laser permitia a obtenção de alta densidade de potência. Isto motivou toda uma geração de pesquisadores que passou a utilizá-lo no estudo de materiais.

O efeito de lente térmica foi descoberto em 1964, três anos após o desenvolvimento do primeiro laser[2,3]. Estudando o comportamento de substâncias orgânicas e de vidros inseridos dentro de uma cavidade de um laser de He-Ne, um grupo de pesquisadores da Bell Laboratories (EUA), entre eles os brasileiros Prof. Dr. Sérgio P.S.Porto e o Prof. Dr. Rogério C.C.Leite, observaram que a presença destas amostras dentro do laser induzia o aparecimento de um transiente no osciloscópio provocado pela divergência do feixe laser. Foi observado que o feixe laser ao ser absorvido pela amostra induzia um perfil de índice de refração semelhante à distribuição da intensidade de luz neste laser. Este efeito foi denominado de “*efeito de lente térmica(LT)*”[2,3]. Em 1970, este efeito foi observado em amostras posicionadas fora da cavidade do laser[4]. A interpretação do fenômeno, utilizada até hoje, é a de que a energia do laser ao ser absorvida e convertida em calor provoca um aumento de temperatura na amostra com um perfil radial gaussiano com o formato espacial de uma lente. O efeito de lente térmica deu origem à técnica denominada Espectroscopia de Lente Térmica (ELT).

Em 1973, Whinnery e Hu [5] demonstraram que o efeito de lente térmica induzido quando a amostra estava fora da cavidade do laser era mais simples de ser tratado do ponto de vista teórico oferecendo ainda vantagens com relação ao intracavidade. Este experimento, além de ser mais fácil de ser realizado, poderia também ser empregado para o estudo de amostras extremamente transparentes, por ser um método muito sensível, apresentando maior reprodutibilidade nos resultados obtidos.

Nos primeiros testes com a amostra fora da cavidade os autores já obtiveram o coeficiente de absorção óptica do álcool na ordem de 10^{-4} cm^{-1} , que até então não podia ser obtido através da espectroscopia convencional.

Nos anos posteriores vários arranjos experimentais tanto com um laser como com dois feixes lasers foram sendo desenvolvidos sempre tentando-se aumentar ainda mais a sensibilidade do sistema[6-12].

A configuração de modo descasado utilizada neste trabalho é atualmente considerada a mais sensível e teve seu tratamento teórico desenvolvido recentemente[7,13-16]. Ela é composta de dois feixes lasers, um para gerar a lente térmica, denominado feixe de excitação, e outro para provar a lente, denominado feixe de prova, arranjos de modo a obter-se dois lasers com diâmetros diferentes na amostra. A figura 1 mostra os diagramas experimentais que utilizam um feixe laser, o do modo casado e do modo descasado.

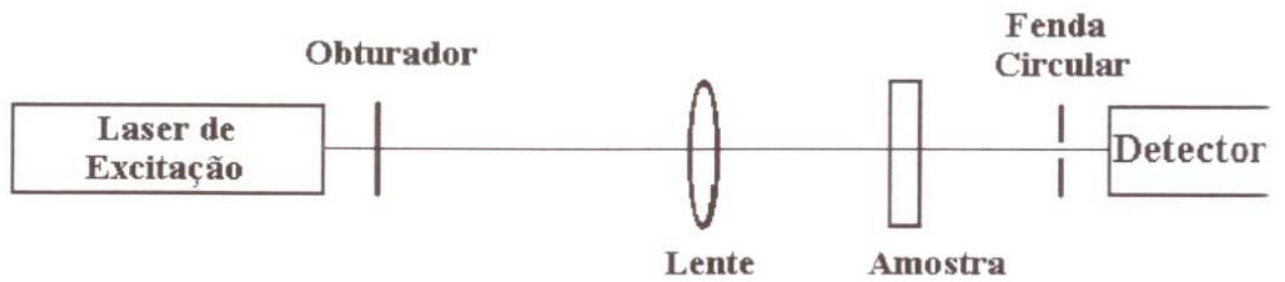
A Espectroscopia de Lente Térmica está hoje inserida na família de técnicas fototérmicas. Estas técnicas compreendem um conjunto de métodos caracterizados por um número muito grande de arranjos experimentais. Os princípios básicos destas técnicas estão relacionados com o processo de interação da radiação com a matéria, em que a luz absorvida promove a excitação de uma fração dos elétrons do sistema, resultando em relaxação através da geração de calor. Como resultado deste processo, ocorre uma mudança na densidade e consequentemente no índice de refração do material.

A Espectroscopia de Lente Térmica (ELT) é empregada atualmente para a caracterização de amostras altamente transparentes. Ela apresenta uma sensibilidade de aproximadamente quatro ordens de grandeza maior do que a espectrofotometria de absorbância convencional, sendo portanto ideal para a determinação de dopantes em nível de ultra traço[17-19], medidas de espectro de absorção[20], das propriedades térmicas da amostra, etc. A ELT pode ser empregada também para a determinação da eficiência quântica de fluorescência sem a necessidade de utilização de amostras padrão[16,21,22].

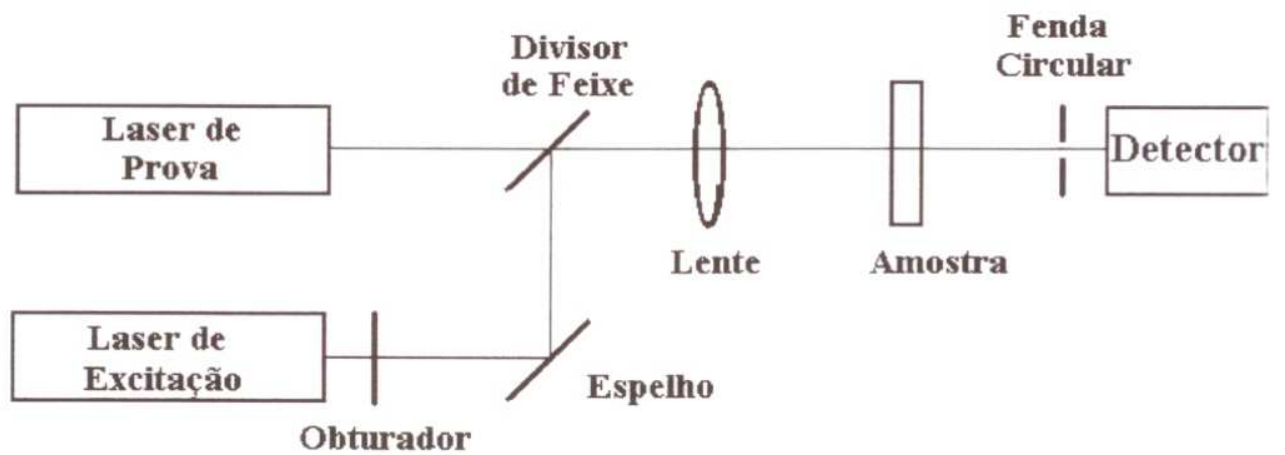
O efeito de lente térmica foi identificado imediatamente como sendo um dos principais fatores que determinam a eficiência dos lasers, uma vez que este efeito está sempre presente no meio ativo do laser provocando distorção no caminho óptico do feixe. Isto fez com que o método tenha sido muito empregado para o estudo de materiais que são utilizados como meio ativo para lasers de estado sólido. Dentre estes materiais, os vidros ópticos são os que mais têm sido estudados [9,23-25].

Os vidros de aluminato de cálcio com baixa concentração de sílica, objeto de estudo nesta dissertação, são transparentes na região do infravermelho (IR) até aproximadamente 6 μm e são candidatos para serem utilizados como meio ativo para laser de estado

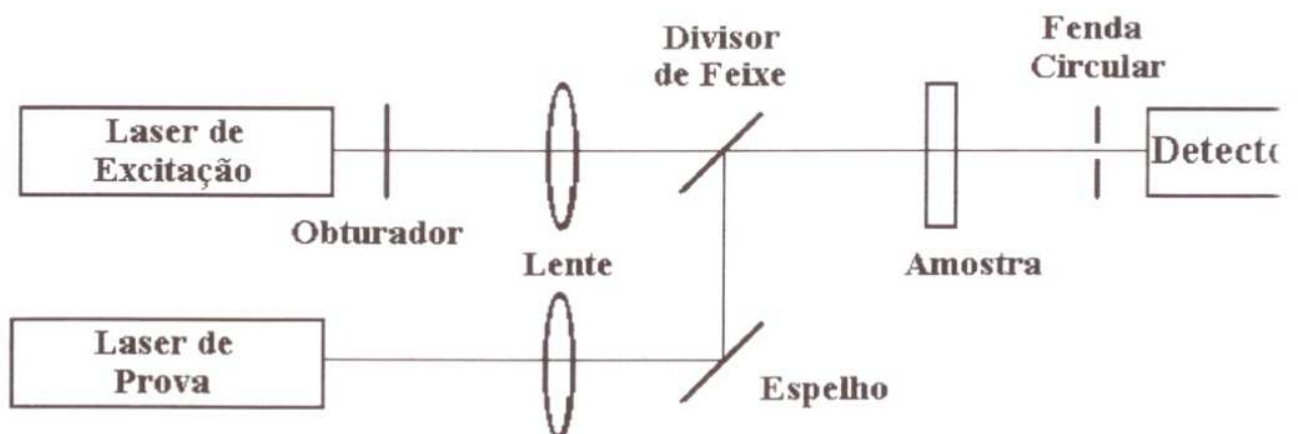
sólido[9,16,26-29]. Embora estes vidros apresentem excelentes propriedades, isto é, boa durabilidade química, alta temperatura de vitrificação, alta resistência contra choque térmico e alta condutividade térmica, a adição de óxidos terras-raras em sua composição induz mudanças estruturais, modificando suas propriedades físicas. Isto ocorre porque este vidro é obtido apenas em um intervalo restrito do diagrama de fase e assim a introdução de íons terras-raras, na sua composição, ocasiona a devitrificação. Desta maneira, é desejável introduzir grandes quantidades de terras-raras e investigar as mudanças induzidas nas propriedades do vidro.



a) Configuração para a LT com apenas um Laser



b) Configuração para a LT no modo casado



c) Configuração para a LT no modo descasado

Fig. 1: Arranjos experimentais para a Espectroscopia de Lente Térmica

1.2 Teoria para a Espectroscopia de Lente Térmica

O primeiro modelo teórico para a lente térmica foi desenvolvido na década de 60 e considera a LT como uma lente fina ideal usando uma aproximação parabólica [3,5,7,12]. Este tratamento não é realista porque não considera os efeitos de difração, e portanto a natureza aberrante da LT. A natureza aberrante da LT foi observada experimentalmente por Whinnery e cols. em 1967 [30]. Nestes experimentos a presença de anéis de interferência formados pela lente térmica evidenciaram a natureza aberrante da referida lente. Portanto os efeitos de difração devem ser considerados para obter-se um tratamento teórico mais realista para descrever a lente térmica [31,32].

O primeiro modelo de LT aberrante foi desenvolvido por Sheldon e cols. em 1982 [32]. Este modelo é mais realista que o parabólico, descrevendo o comportamento da lente térmica quantitativamente, apresentando uma expressão analítica para o tratamento dos dados experimentais. Assume-se que a amostra é um meio infinito, em ambas as direções radial e axial (em coordenadas cilíndricas), e só se considera o aumento de temperatura na direção radial da amostra. Este tratamento tem a fragilidade de considerar que a temperatura na amostra aumenta indefinidamente [3,33], o que não corresponde à realidade, uma vez que o estado estacionário pode ser obtido facilmente durante os experimentos com a ELT. Para contornar esta deficiência, Wu e Dovichi [33] propuseram um modelo tridimensional para a LT que leva em conta o fluxo de calor na direção do eixo de propagação do laser. Com este tratamento os experimentos com a LT podem fornecer os valores absolutos das propriedades ópticas e térmicas das amostras estudadas.

Embora considere os efeitos de aberração esférica da LT, o modelo apresentado por Sheldon e posteriormente generalizado para três dimensões por Dovichi, só descreve a lente térmica obtida a partir de experiências realizadas com apenas um feixe laser ou com dois feixes no modo casado, isto é, com os dois lasers tendo o mesmo diâmetro na amostra.

Recentemente, foi desenvolvido o modelo teórico aberrante para a configuração de lente térmica descasada, que é a configuração mais sensível já desenvolvida [13-16]. As expressões analíticas obtidas foram utilizadas no estudo de sólidos e líquidos para a determinação das propriedades ópticas e térmicas das amostras.

Embora a ELT tenha sido introduzida no Brasil por nosso grupo, esta é a primeira dissertação no Curso de Mestrado em Física da Universidade Estadual de Maringá que utiliza

esta técnica. Julgamos, portanto, pertinente a descrição dos passos mais importantes referentes ao desenvolvimento do modelo teórico aberrante da Espectroscopia de Lente Térmica para a configuração de modo descasado, que é o arranjo experimental utilizado neste trabalho.

1.2.1 Teoria da espectroscopia de lente térmica na configuração de dois feixes descasados.

O modelo de lente térmica aberrante foi desenvolvido para o caso em que os dois lasers têm um perfil de intensidade gaussiano. Assim, inicialmente apresentaremos a descrição que deve ser adotada para a intensidade de um laser de modo transversal TEM₀₀.

Características de um Feixe Gaussiano

Um feixe de luz emitido por um laser com perfil de intensidade Gaussiano é chamado de “Modo Fundamental” ou modo TEM₀₀. O decréscimo da amplitude do campo com a distância r do eixo no feixe Gaussiano é descrito pela equação [34]:

$$E(r) = E_0 \exp\left(\frac{-r^2}{\omega^2}\right) \quad (1.1)$$

Assim, a distribuição de intensidade do feixe é:

$$I(r) = I_0 \exp\left(\frac{-2r^2}{\omega^2}\right) \quad (1.2)$$

em que $I_0 = \frac{2P_0}{\pi\omega^2}$

A quantidade ω é a distância radial em que a amplitude do campo cai a $1/e$ do seu valor sobre o eixo e a intensidade $I(r)$ diminui na taxa de $1/e^2$ do seu valor axial. O parâmetro ω é chamado de raio do feixe e 2ω é o diâmetro do feixe. P_0 é a potência do feixe. As frações da potência total de um feixe Gaussiano que está contido na abertura radial de $r = \omega$, $r = 1.5\omega$, e $r = 2\omega$ são 86.5%, 98.9% e 99.9%, respectivamente. Se um feixe Gaussiano passar por uma abertura radial de 3ω , somente 10⁻⁶ % da potência do feixe será perdida devido à obstrução.

Se considerarmos agora a propagação de um feixe Gaussiano, podemos notar que, embora a distribuição de intensidade seja Gaussiana em toda seção reta do feixe, a largura do

perfil de intensidade muda ao longo do eixo de propagação. O feixe Gaussiano reduz-se a um diâmetro mínimo de $2\omega_0$ na cintura do feixe, onde a fase da frente da onda é planar. Se medirmos a largura do feixe a uma distância z desta cintura, a lei de expansão para o feixe assume uma forma simples. O raio do feixe a uma distância z de sua cintura expande-se como uma hipérbole, que tem a forma:

$$\omega(z) = \omega_0 \left[1 + \left(\frac{\lambda z}{\pi \omega_0^2} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (1.3)$$

estando sua assintota inclinada por um ângulo de $\theta/2$ em relação ao eixo, conforme mostra a figura 2. O ângulo de divergência total para o modo fundamental é dado por:

$$\theta = \lim_{z \rightarrow \infty} \frac{2\omega(z)}{z} = \frac{2\lambda}{\pi \omega_0} = 1.27 \frac{\lambda}{2\omega_0} \quad (1.4)$$

Destas considerações, para pontos distantes o suficiente, o raio do feixe aumenta linearmente com z , e o feixe diverge num cone constante de ângulo θ . O ponto mais interessante aqui é que, quanto menor o raio do feixe ω_0 na cintura, maior será a sua divergência.

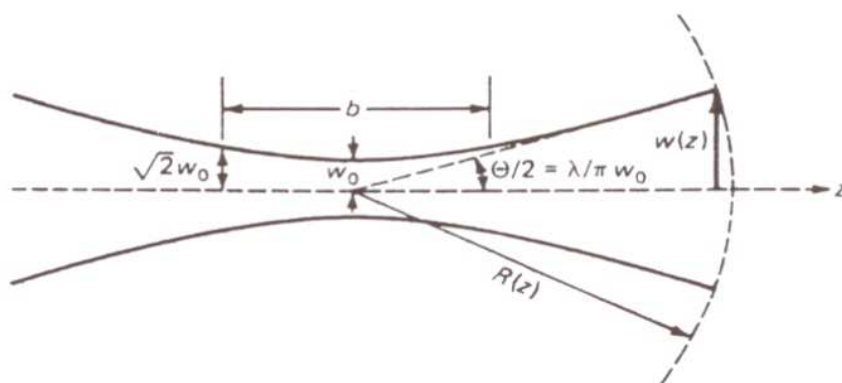


Figura 2 - Divergência de um feixe Gaussiano [34].

Quando a onda propagante está suficientemente afastada da cintura do laser, ela tem uma frente esférica, parecendo emanar de um ponto sobre o eixo do feixe na cintura. Se $R(z)$ for o raio de curvatura da frente de onda que intercepta o eixo em z , então:

$$R(z) = z \left[1 + \left(\frac{\pi \omega_0^2}{\lambda z} \right)^2 \right] \quad (1.5)$$

É importante notar que no feixe Gaussiano a frente de onda tem a mesma fase através de toda superfície.

É conveniente especificar o parâmetro confocal como:

$$Z_c = \frac{b}{2} = \frac{\pi \omega_0^2}{\lambda}, \quad (1.6)$$

em que b é a distância entre os pontos de cada lado da cintura do feixe para o qual $\omega(z) = \sqrt{2} \omega_0$, e Z_c a distância confocal do feixe laser, figura 2.

Modelo para a Lente Térmica na configuração descasada

Na configuração de modo descasado a amostra é iluminada por dois feixes lasers (figura 3). Para obter-se maior densidade de potência na amostra, o feixe de excitação é focalizado na mesma através de uma lente. O aumento de temperatura é produzido através da conversão da energia absorvida em calor. A mudança no índice de refração com a temperatura apresenta um perfil radial semelhante a uma lente, a chamada *lente térmica*. O laser de prova tem sua cintura na origem do eixo Z . Neste arranjo a sensibilidade do experimento aumenta em função do acréscimo da razão entre os diâmetros dos lasers de prova e de excitação.

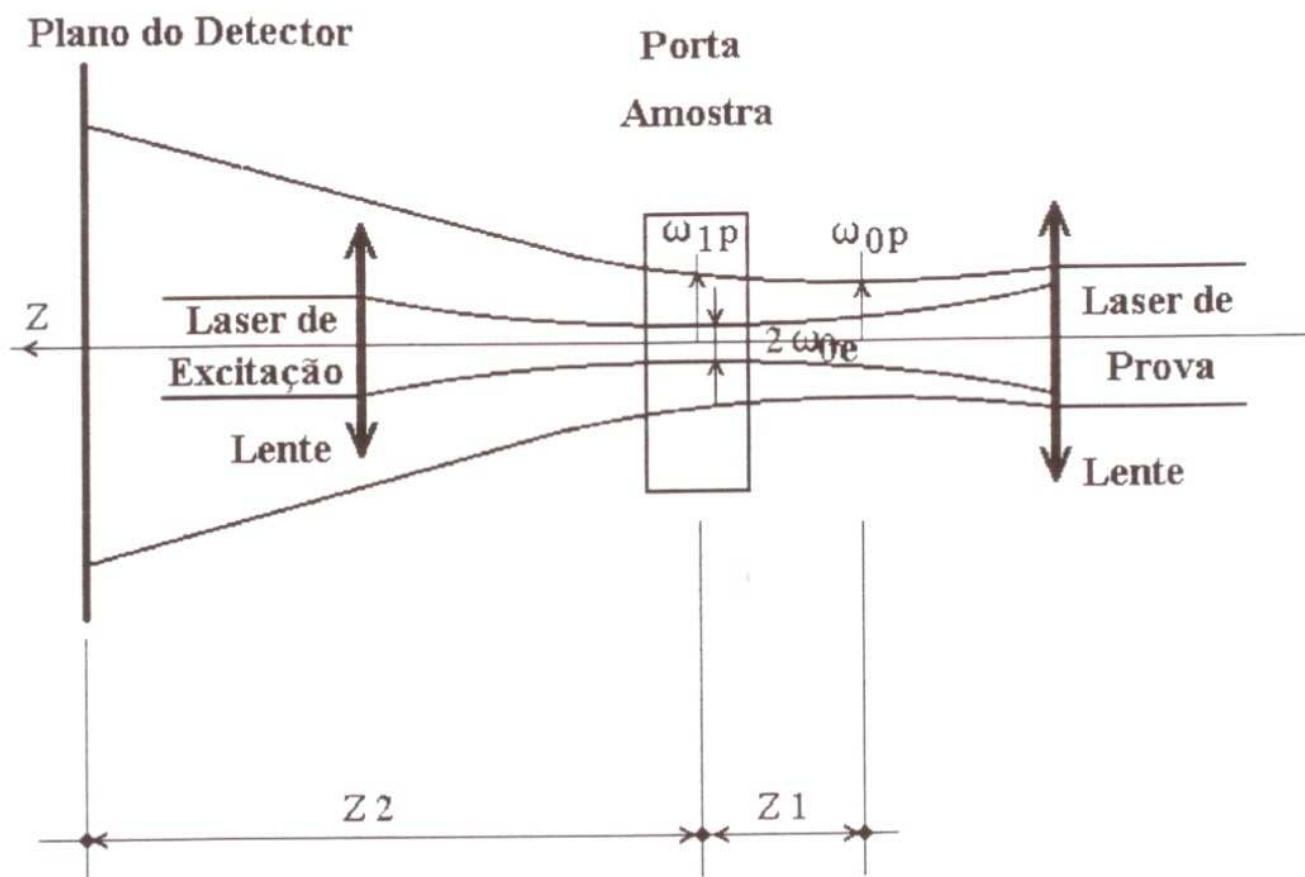


Figura 3 - Representação dos dois feixes lasers no modelo de lente térmica na configuração descasada.

A propagação do laser de prova através da lente térmica induzida pelo feixe de excitação resultará em uma variação da sua intensidade num campo distante. A posição da cintura do feixe de prova é tomada como a origem ao longo do eixo Z , enquanto a amostra é posicionada em Z_1 . O plano do detector é posicionado em $Z_1 + Z_2$. A cintura do feixe de prova é definida como ω_{0p} , os raios dos feixes de prova e de excitação na amostra são respectivamente ω_{1p} e ω_{0e} .

Na espectroscopia de lente térmica o aumento de temperatura é uma das variáveis mais importantes, porém o seu valor absoluto é difícil de ser calculado usando tanto o modelo teórico de lente térmica aberrante quanto o modelo teórico parabólico, uma vez que ambos consideram a amostra com dimensões infinitas, em que o equilíbrio da lente térmica não poderia ser alcançado. Esta dificuldade está relacionada com a solução da equação de difusão

amostra-ar ou amostra-suporte. Uma boa revisão bibliográfica dos vários modelos teóricos da LT, com ênfase neste modelo aberrante para a configuração descasada, pode ser encontrada na tese de doutorado de Shen [1994] [7], e ainda nas subsequentes teses de mestrado de Pereira[1997] [35], Sampaio[1997] [28] e Lima[1999] [36].

Para o desenvolvimento do modelo, as seguintes suposições devem ser consideradas:

- i) A espessura da amostra deve ser menor que a distância confocal do laser de prova;
- ii) As dimensões da amostra devem ser maiores do que o raio do feixe de excitação ω_e .
- iii) A potência absorvida pela amostra deve ser baixa, a fim de evitar correntes de convecção na amostra (caso de líquidos);
- iv) dn/dT deve ser constante no interior da amostra.

O desenvolvimento teórico do modelo de lente térmica foi realizado através de três passos básicos:

- 1. Determinação do aumento local de temperatura $\Delta T(r, t)$;
 - 2. Determinação da mudança do caminho óptico na amostra ds/dT , induzido pela variação de $\Delta T(r, t)$;
 - 3. Determinação da intensidade do campo elétrico resultante do laser de prova no detector $I(t)$.
- Para a propagação do laser de prova da amostra até o detector, é usada a teoria de difração de Fresnel.

Determinação do aumento de temperatura na amostra

O calor gerado na amostra resultante da absorção do laser de excitação por unidade de comprimento por unidade de tempo, entre r e $r + dr$ é representado por $Q(r)$. $Q(r)$ tem uma dependência radial da forma [3]:

$$Q(r) = 2\pi A I(r) r dr \quad (1.7)$$

sendo A o coeficiente de absorção da amostra (cm^{-1}).

A equação de difusão de calor para um meio isotrópico pode ser escrita como [3,37]:

$$c\rho \frac{\partial}{\partial t} [\Delta T(r,t)] - k \nabla^2 [\Delta T(r,t)] = Q(r), \quad (1.8)$$

com as seguintes condições de contorno:

$$\Delta T(r, 0) = 0, \quad (1.9)$$

$$\Delta T(\infty, t) = 0 \quad (t > 0), \quad (1.10)$$

sendo c , ρ e K o calor específico ($J g^{-1} K^{-1}$), densidade ($g cm^{-3}$) e a condutividade térmica ($J s^{-1} cm^{-1} K^{-1}$) da amostra, respectivamente. A solução da equação (1.8) é dada por Gordon e cols.[3].

$$\Delta T(r, t) = \int_0^t \int_0^\infty Q(r') G(r, r', t') dt' dr', \quad (1.11)$$

em que $G(r, r', t')$ é a função de Green dada por Carslaw e Jaeger [37],

$$G(r, r', t') = \frac{1}{4\pi k t'} \exp\left(-\frac{r^2 + r'^2}{4Dt'}\right) J_0\left(\frac{rr'}{2Dt'}\right) \quad (1.12)$$

em que $D = K / \rho c$ é a difusividade térmica ($cm^2 s^{-1}$) da amostra e J_0 é a função de Bessel modificada. Lembrando que I_0 é $\frac{2P_e}{\pi\omega_e^2}$ e combinando com as equações acima, o aumento de temperatura $\Delta T(r, t)$ na amostra produzida pelo feixe do laser de excitação pode ser escrito como [3,32]

$$\Delta T(r, t) = \frac{2P_e A_e}{\pi c \rho \omega_e^2} \int_0^t \left(\frac{1}{1 + \left(\frac{2t'}{t_c}\right)} \right) \exp\left(-\frac{2r^2 \omega_e^2}{1 + \left(\frac{2t'}{t_c}\right)}\right) dt', \quad (1.13)$$

em que

$t_c = \frac{\omega_{0e}^2}{4D}$, é a constante de tempo térmica característica da formação da lente térmica.

Variação do caminho óptico para o laser de prova induzido pela lente térmica.

A variação do índice de refração da amostra com a temperatura pode ser escrita como:

$$n(r, t) = n_0 + \frac{dn}{dT} \Delta T(r, t) \quad (1.14)$$

que é uma função do raio e do tempo, e atua como um elemento óptico, causando uma diferença de fase do feixe de prova [15].

A espessura de uma amostra sólida e homogênea, também pode mudar durante a formação da lente térmica indicando que o tratamento mais adequado é considerar a mudança ocorrida no comprimento do caminho óptico $s(r, t)$ com a temperatura T , induzida pela lente térmica. Ou seja[15]:

$$s(T) = n(T)l(T) \quad (1.15)$$

A variação do caminho óptico relativo entre os planos de incidência e saída após a absorção da energia do laser de excitação em relação ao eixo, está esquematizada na figura 4, e pode ser escrita como:

$$\Delta s(r, t) = n(r, t) l(r, t) + [\Delta l(0, t) - \Delta l(r, t)] - n(0, t) l(0, t) \quad (1.16)$$

sendo, $\Delta l(0, t) - \Delta l(r, t)$ o comprimento do caminho óptico através do ar em (r, t) e

$$\Delta l(r, t) = \left(\frac{\partial l}{\partial T} \right)_{T_0} \Delta T(r, t) \quad (1.17)$$

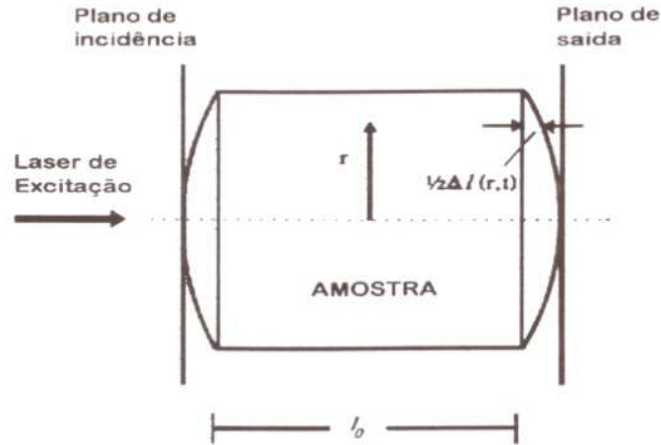


Figura 4 - Representação esquemática da mudança do comprimento do caminho óptico depois da absorção da energia do feixe de excitação [15].

expandindo em série de Taylor, temos:

$$\Delta s(r,t) = l_0 \left[\frac{(n_0 - 1)}{l_0} \left(\frac{\partial l}{\partial T} \right)_{T_0} + \left(\frac{\partial n}{\partial T} \right)_{T_0} \right] [\Delta T(r,t) - \Delta T(0,t)] \quad (1.18)$$

em que l_0 é a espessura da amostra e n_0 o seu índice de refração na temperatura inicial T_0 , e

$$\frac{ds}{dT} = \left(\frac{n_0 - 1}{l_0} \right) \left(\frac{\partial l}{\partial T} \right)_{T_0} + \left(\frac{\partial n}{\partial T} \right)_{T_0} \quad (1.19)$$

é o coeficiente de temperatura do comprimento do caminho óptico na amostra. O primeiro termo desta equação representa a mudança na espessura da amostra e o segundo termo a mudança do índice de refração. O uso de ds/dT em lugar de dn/dT é devido ao fato de que consideramos aqui a contribuição da mudança da espessura da amostra.

A propagação do feixe de prova através da lente produzirá uma leve distorção na frente de onda. Esta distorção pode ser expressa como uma diferença de fase adicional, que está associada com a mudança no comprimento do caminho óptico em relação ao eixo.

$$\begin{aligned} \frac{\Phi \lambda_p}{2\pi} &= l_0 \left[\frac{n_0 - 1}{n_0} \left(\frac{\partial l}{\partial T} \right)_{T_0} + \left(\frac{\partial n}{\partial T} \right)_{T_0} \right] [\Delta T(r,t) - \Delta T(0,t)] \\ &= l_0 \frac{ds}{dT} [\Delta T(r,t) - \Delta T(0,t)] \end{aligned} \quad (1.20)$$

sendo Φ a diferença de fase induzida quando o feixe de prova passa pela lente térmica, λ_p o comprimento do feixe de prova, n_0 o índice de refração na temperatura inicial e dn/dT é a mudança do índice de refração com a temperatura (K^{-1}). Substituindo a equação (1.13) na equação (1.20), Φ pode ser escrito como:

$$\Phi = \frac{\theta}{t_c} \int_0^t \frac{1}{1 + 2t'/t_c} \left[1 - \exp\left(\frac{-2r^2}{1 + 2t'/t_c} \frac{\omega_e^2}{t_c}\right) \right] dt' \quad (1.21)$$

em que

$$\theta = - \frac{P_e A l}{K \lambda_p} \frac{ds}{dT} \quad (1.22)$$

Propagação do feixe de prova

A amplitude complexa do campo elétrico do feixe de prova Gaussiano TEM_{00} incidente em uma amostra pode ser expressa como

$$U_p(r, Z_1) = \sqrt{\frac{2P_p}{\pi}} \frac{1}{\omega_{1p}} \exp\left[-j \frac{\pi}{\lambda_p} \left(2Z_1 + \frac{r^2}{R_{1p}}\right) - \frac{r^2}{\omega_{1p}^2}\right], \quad (1.23)$$

sendo P_p a potência total do feixe de prova e R_{1p} o raio de curvatura do feixe de prova em Z_1 . A amplitude complexa para o feixe de prova que emerge da amostra, que está sujeito a uma diferença de fase Φ devido à lente térmica é dada por [38].

$$U_p(r, Z_1) = B \exp\left[-j \left(\frac{\pi}{\lambda_p} \frac{r^2}{R_{1p}} + \Phi\right) - \frac{r^2}{\omega_{1p}^2}\right], \quad (1.24)$$

em que

$$B = \sqrt{\frac{2P_p}{\pi}} \frac{1}{\omega_{1p}} \exp\left(-j \frac{2\pi}{\lambda_p} Z_1\right). \quad (1.25)$$

Aqui, assume-se que a potência do feixe de prova absorvida pela amostra é desprezível se comparada com a potência do feixe de excitação.

O feixe de prova ao emergir da amostra propaga-se até o plano do detector e pode ser tratado usando a teoria de difração de Fresnel. Considerando somente o centro do feixe de prova no plano do detector, a amplitude complexa, usando coordenadas cilíndricas, é[13]:

$$U_p(Z_1 + Z_2, t) = \frac{j2\pi}{\lambda_p Z_2} \exp\left(-j \frac{2\pi}{\lambda_p} Z_2\right) \int_0^\infty U_p(r, Z_1) \exp\left(-j \frac{\pi}{\lambda_p} \frac{r^2}{Z_2}\right) r dr \quad (1.26)$$

Fazendo

$$g = \left(\frac{r}{\omega_{1p}}\right)^2, \quad (1.27)$$

$$C = B \frac{j\pi\omega_{1p}^2}{\lambda_p Z_2} \exp\left(-j \frac{2\pi}{\lambda_p} Z_2\right), \quad (1.28)$$

Substituindo a equação (1.28) na equação (1.26), temos

$$U_p(Z_1 + Z_2, t) = C \int_0^\infty \exp\left\{-g - j \left[\frac{\pi}{\lambda_p} \left(\frac{\omega_{1p}^2}{R_{1p}} + \frac{\omega_{1p}^2}{Z_2} g + \Phi \right) \right]\right\} dg \quad (1.29)$$

Para um feixe Gaussiano podemos ainda escrever:

$$\omega_{1p}^2 = \omega_{0p}^2 \left[1 + \left(\frac{Z_1}{Z_c} \right)^2 \right], \quad (1.30)$$

$$R_{1p} = \frac{(Z_1^2 + Z_c^2)}{Z_1}, \quad (1.31)$$

logo

$$\frac{\pi}{\lambda_p} \omega_{1p}^2 \left(\frac{1}{R_{1p}} + \frac{1}{Z_2} \right) = \frac{Z_1}{Z_c} + \frac{Z_c}{Z_2} \left[1 + \left(\frac{Z_1}{Z_c} \right)^2 \right] = V' + \frac{Z_c}{Z_2} (V'^2 + 1) = V \quad (1.32)$$

sendo

$$V' = Z_1 / Z_c \quad (1.33)$$

quando $Z_2 \gg Z_c$, $V \approx V'$.

A equação (1.23) pode agora ser reescrita como

$$U_p(Z_1 + Z_2, t) = C \int_0^\infty \exp\left[-(1 + jV)g\right] e^{-j\Phi} dg \quad (1.34)$$

Esta integral é difícil de ser resolvida. Uma aproximação é portanto feita para obter-se uma expressão analítica:

$$\exp(-j\Phi) \approx 1 - j\Phi \quad (1.35)$$

fazendo-se $\Phi \ll 1$. Então a integração de difração torna-se:

$$U_p(Z_1 + Z_2, t) = C \int_0^\infty (1 - j\Phi) \exp[-(1 + jV)g] dg \quad (1.36)$$

Fazendo agora

$$m = \left(\frac{\omega_{1p}}{\omega_e} \right)^2, \quad (1.37)$$

que indica a razão entre os raios dos feixes de prova e de excitação. A diferença de fase do feixe de prova é então

$$\Phi = \frac{\theta}{t_c} \int_0^{t_c} \frac{1}{1 + \frac{2t'}{t_c}} \left[1 - \exp\left(\frac{-2mg}{1 + 2t'/t_c}\right) \right] dt' \quad (1.38)$$

Substituindo a equação (1.38) na equação (1.36), integrando em g e depois em t' , o resultado final da intensidade no centro $I(t) = |U_p(Z_1 + Z_2, t)|^2$ é portanto,

$$I(t) = I(0) \left\{ \left[1 - \frac{\theta}{2} \tan^{-1} \left(\frac{2mV}{\left[(1 + 2m)^2 + V^2 \right] \left(\frac{t_c}{2t} \right) + 1 + 2m + V^2} \right) \right]^2 + \right. \quad (1.39)$$

$$\left. \left[\frac{\theta}{4} \ln \left(\frac{\left[1 + 2m \left(1 + 2t/t_c \right) \right]^2 + V^2}{(1 + 2m)^2 + V^2} \right) \right]^2 \right\}$$

aqui $I(0) = \left| \frac{C}{1 + jV} \right|^2$ é o valor de $I(t)$ quando t é zero ou θ é zero. Quando $m = 1$, temos a situação para dois feixes no modo casado (diâmetros dos dois feixes iguais) ou lente térmica com apenas um laser. Nestes cálculos foi feita a aproximação $\frac{a^4}{\lambda_p^3} \ll Z_2^3$, em que a é a dimensão transversa máxima do feixe de prova.

O segundo termo da equação 1.39 é consequência da aproximação realizada na integral de Fresnel e pode ser mostrado por método de cálculo numérico que pode ser desprezado [13]. Assim, devemos considerar apenas o primeiro termo desta equação. Desta maneira,

$$I(t) = I(0) \left\{ 1 - \frac{\theta}{2} \operatorname{atan} \left[\frac{2mV}{\left[(1+2m)^2 + V^2 \right] \frac{t_c}{2t} + 1 + 2m + V^2} \right] \right\}^2 \quad (1.40)$$

Relembrando que:

$$m = \left(\frac{\omega_{lp}}{\omega_e} \right)^2; V = \frac{Z_1}{Z_c} \text{ quando } Z_2 \gg Z_c; t_c = \frac{\omega_e^2}{4D}; \theta = -\frac{P_e A_e I_0}{K \lambda_p} \left(\frac{ds}{dT} \right)_p \quad (1.41)$$

sendo:

- t_c → Constante de tempo característica da lente térmica,
- ω_e → Raio do feixe laser de excitação na amostra,
- D → Difusividade térmica da amostra (cm^2/s),
- K → Condutividade térmica ($\text{J s}^{-1} \text{cm}^{-1} \text{K}^{-1}$),
- P_e → Potência do feixe laser de excitação (W),
- A_e → Coeficiente de absorção óptica no comprimento de onda da luz do feixe do laser de excitação,
- I_0 → Espessura da amostra,
- Z_c → Distância confocal do feixe de prova,
- Z_l → Distância entre a cintura do laser de prova e a amostra,
- Z_2 → Distância entre a amostra e o detector,
- ω_{lp} → Raio do feixe laser de prova na amostra,
- θ → Aproximadamente a diferença de fase do feixe de prova entre $r = 0$ e $r = \sqrt{2}\omega_e$ induzida pela lente térmica,
- λ_p → Comprimento de onda do feixe de prova,
- $I(0)$ → O valor de $I(t)$ quando o transiente de tempo, t , ou θ , é zero.

A equação 1.40 é portanto uma expressão analítica que ao ser utilizada para ajustar os dados experimentais da ELT no modo descasado fornece os valores absolutos das grandezas físicas especificadas na equação 1.41. Estas são as equações utilizadas neste trabalho.

Eficiência Quântica

A equação (1.40) é válida somente quando toda a energia absorvida é convertida em calor. Para amostras fluorescentes um fator deve ser introduzido na equação de θ , ou seja, o coeficiente de absorção óptica da amostra deve ser escrito como sendo de dois termos:

$$A = A_0 + A_d$$

em que A_0 representa o coeficiente de absorção óptica da amostra não dopada, enquanto A_d é o coeficiente de absorção óptica do dopante (neste trabalho o Nd). Assim, temos [16,26]:

$$\theta = -\frac{P_e I_0}{K \lambda_p} \left(\frac{ds}{dT} \right)_p \left[A_0 + (A_D - A_0) \left(1 - \varphi \frac{\lambda_e}{\langle \lambda_{em} \rangle} \right) \right] \quad (1.42)$$

sendo:

- φ → A eficiência quântica radiativa,
- λ_e → O comprimento de onda do feixe de excitação,
- $\langle \lambda_{em} \rangle$ → É o comprimento de onda médio da fluorescência,
- A_0 → Coeficiente de Absorção óptica da amostra não dopada,
- A_D → $A_0 + A_{Nd}$ (Neste trabalho A_{Nd} está associado ao coeficiente de absorção óptica do neodímio).

A eficiência quântica φ pode ser calculada tomando a razão da equação (1.42) para a amostra dopada e para a amostra não dopada como segue:

$$\frac{\theta_D}{\theta_0} = \frac{A_0 + (A_D - A_0) \left(1 - \varphi \frac{\lambda_e}{\langle \lambda_{em} \rangle} \right)}{A_0} \quad (1.43)$$

reescrevendo esta expressão para φ temos

$$\varphi = \frac{\langle \lambda_{em} \rangle}{\lambda_e} \left[1 - \frac{(\theta_D \theta_0 - 1)}{(A_D A_0 - 1)} \right] \quad (1.44)$$

Na equação (1.44) θ_0 e θ_D são a diferença de fase da amostra não dopada e da dopada, respectivamente (normalizadas em relação à potência do feixe de excitação e espessura da amostra). Portanto, medindo-se os coeficientes de absorção óptica e as diferenças de fase, e considerando que a média do comprimento de onda da fluorescência $\langle \lambda_{em} \rangle$, que para o caso do neodímio é aproximadamente $1.054 \mu\text{m}$, podemos obter o valor da eficiência quântica. A proposta deste novo método para obtenção da eficiência quântica tem como principal vantagem fornecer seu valor absoluto sem a necessidade de determinar o tempo de vida fluorescente, como geralmente é utilizado na literatura através do método de Judd-Ofelt [39,40]. Ressaltamos que este modelo foi desenvolvido em nosso grupo e foi aplicado para medidas realizadas à temperatura ambiente [16]. Sua adaptação para determinar a eficiência quântica em função da temperatura está sendo feita pela primeira vez neste trabalho.

2. Objetivos

Os objetivos deste trabalho são:

Utilizar a espectroscopia de lente térmica para estudar as propriedades ópticas e térmicas de vidros aluminato de cálcio com baixa concentração de sílica dopados com diferentes concentrações de Nd_2O_3 .

1. À temperatura ambiente

- Utilizar a ELT para determinar a difusividade térmica e a variação do caminho óptico das amostras em função da concentração de Nd_2O_3 à temperatura ambiente.
- Correlacionar os dados de difusividade térmica com as medidas de densidade e de calor específico, determinados separadamente, para a determinação da condutividade térmica das amostras em função da concentração de neodímio.
- Correlacionar estes resultados às possíveis mudanças que os íons de neodímio podem provocar na estrutura do vidro.

2. Em função da temperatura.

- Utilizar a ELT para determinar a difusividade térmica e a eficiência quântica das amostras em função da temperatura, no intervalo de 20 °C até 180 °C.

3. Experimental

Neste capítulo descreveremos a metodologia experimental utilizada durante a realização deste trabalho. São apresentados os detalhes experimentais que devem ser seguidos para a realização dos experimentos de lente térmica assim como uma breve descrição da preparação das amostras de vidro estudadas e de algumas de suas propriedades fundamentais.

3.1. Espectroscopia de lente térmica

Os experimentos com a Espectroscopia de Lente Térmica foram realizados através do arranjo experimental no modo descasado, esquematizado na figura 5. Os dois lasers utilizados foram: o de argônio, Coherent modelo Innova 90 Plus, como laser de excitação e um laser de He-Ne, Uniphase, como laser de prova. Os fotodiodos utilizados apresentam resposta linear para a variação de intensidade da luz laser e tempo de resposta da ordem de nanosegundos. O osciloscópio utilizado foi modelo HP n° 54615B, 500 MHz, equipado com memória de armazenamento dos dados. O fotodiodo PD2 foi utilizado como gatilho para disparar a aquisição dos dados a partir da formação da lente térmica.

As amostras foram colocadas em uma unidade de aquecimento resistivo, conforme ilustrado na Figura 6. A temperatura das amostras foi ajustada no intervalo de 20 °C até 180°C. A abertura no centro do forno permite a passagem dos dois lasers de modo que ambos estejam centralizados na amostra. As lentes L_1 e L_2 foram montadas em transladores XY para permitir um perfeito alinhamento dos dois feixes. Todo sistema foi colocado sobre uma mesa óptica, Melles Griot (1.8m x 2.0m). A incidência do laser de excitação na amostra foi controlada por um obturador de luz Melles Griot, acionado por sinais provenientes da porta de comunicação paralela do microcomputador Pentium 133 Mhz. O sistema de aquisição utilizado foi uma placa de comunicação do tipo GPIB (Ziathec padrão IEE488) comandada por instruções de código, executadas no ambiente gráfico Windows. O laser de prova, após passar pela amostra foi desviado através dos espelhos M3-M5 para o fotodiodo conectado ao sistema de aquisição de dados. Um diafragma com abertura de 2mm foi colocado sobre o fotodiodo possibilitando analisar somente o centro do feixe laser. O

ângulo de inclinação do laser de prova na amostra foi aproximadamente de um grau em relação ao feixe de excitação. Um filtro com banda passante em 632.8 nm foi posicionado na frente do fotodiodo 1, impedindo que a luz ambiente ou do laser de argônio contribuíssem para o sinal.

Para os experimentos os seguintes passos foram adotados: inicialmente a amostra foi posicionada na cintura do laser de excitação e a aproximadamente 10 cm da cintura do laser de prova, conforme mostra a Figura 6. Em seguida, através do ajuste do espelho M5 realizou-se o alinhamento de modo a que o centro do laser de prova passasse pelo diafragma, maximizando-se portanto o sinal no detector. Durante este processo a luz do laser de excitação é interrompida através de um anteparo posicionado antes do espelho M1. O próximo passo a ser seguido é permitir que o laser de excitação passe através da amostra. Para que se obtenha um perfeito alinhamento, através do translador XY, a lente L1 é ajustada de modo que o laser de excitação passe pelo centro do laser de prova. Nesta fase podem ocorrer duas situações: se a amostra apresenta ds/dT positivo, o laser de prova tornar-se-á convergente ao passar pela lente térmica da amostra e portanto o sinal no fotodiodo PD1 aumentará; caso contrário, o sinal no referido detector diminuirá. Portanto, o processo de alinhamento consiste sempre em maximizar o sinal do laser de prova após passar pela lente térmica quando ds/dT for positivo ou minimizá-lo se ds/dT for negativo. Uma vez obtido o alinhamento, o experimento no modo transiente pode ser realizado automaticamente com o controle eletrônico do obturador. Ao abri-lo, o sinal gerado no detector é armazenado em função do tempo e assim uma curva característica do tempo de formação da lente térmica é transferida para o computador.

Outro procedimento que pode ser adotado é a realização das medidas no estado estacionário. Esta condição é obtida considerando-se $t = \infty$ na equação 1.40. Experimentalmente a medida no estado estacionário é obtida aproximadamente um segundo após a formação da lente térmica.

Por fim, simultaneamente aos experimentos de lente térmica, mediu-se o coeficiente de absorção óptica da amostra a partir da medida da transmitância da mesma no comprimento de onda do laser de excitação.

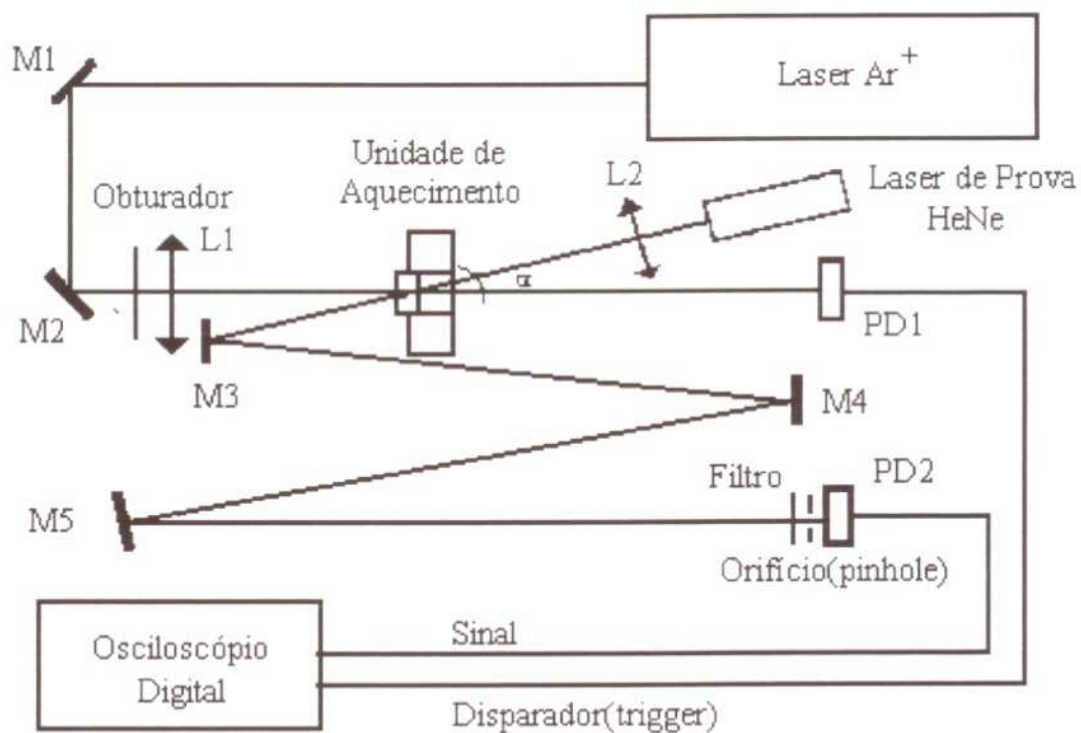


Figura 5 – Arranjo esquemático da montagem de Lente Térmica na configuração descasada.

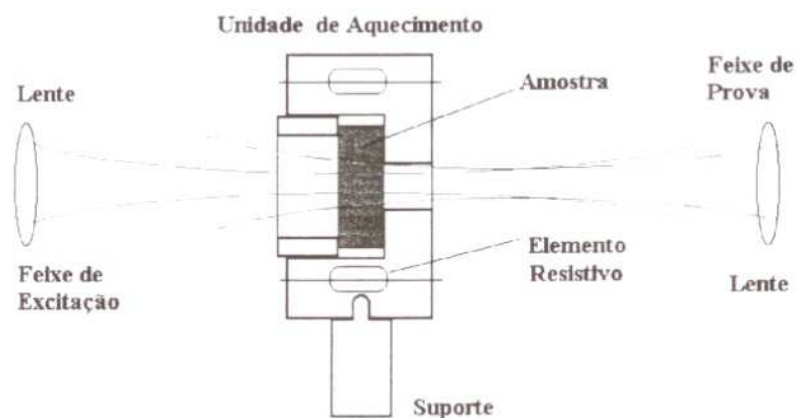


Figura 6 – Detalhe da unidade de aquecimento da amostra.

3.2 - Determinação dos parâmetros geométricos do sistema

Uma vez obtida a curva do transiente de lente térmica, para a utilização da equação 1.40, a fim de obter-se os parâmetros físicos envolvidos, é necessário determinar-se os valores de m e V , ou seja, dos parâmetros geométricos do arranjo experimental adotado. Estes parâmetros foram determinados através de um experimento independente em que um orifício de $15 \mu\text{m}$ de diâmetro foi acoplado a um fotodiodo. Assim, a intensidade do centro do feixe do laser em diferentes posições ao longo do eixo Z pôde ser obtida, conforme mostra a Figura 7. A intensidade de um feixe laser gaussiano, TEM_{00} , ao longo do eixo Z pode ser escrita como[32,38]

$$I(r) = \frac{2P}{\pi \omega^2(Z)} \exp\left[-\frac{2r^2}{\omega^2(Z)}\right] \quad (3.1)$$

e

$$\omega^2(Z) = \omega_o^2 \left[1 + \left(\frac{Z}{Z_c} \right)^2 \right] \quad (3.2)$$

para o raio do feixe na posição Z . Nas expressões acima, P é a potência do feixe, ω_o é o raio na cintura ($Z = 0$) e r é a coordenada radial.

Uma vez que o orifício tem diâmetro muito menor do que o do feixe laser, ele deixa passar somente o centro do feixe, permitindo que o detector descreva a variação da intensidade em função da posição ao longo do eixo Z . A potência no detector pode então ser escrita como:

$$P_{\text{det}} = 2\pi \int_0^{\delta} I(r) r dr \approx \frac{2P\delta^2}{\omega^2(Z)} \quad [\delta^2 \ll \omega^2(Z)] \quad (3.3)$$

onde δ é o raio do orifício. Substituindo Z por $(Z - Z_o)$, as Eqs. 3.2 e 3.3 podem ser reescritas como:

$$\omega^2(Z - Z_o) = \omega_o^2 \left[1 + \left(\frac{Z - Z_o}{Z_c} \right)^2 \right] \quad (3.4)$$

e

$$P_{\text{det}}(Z - Z_o) \approx \frac{2P\delta^2}{\omega^2(Z - Z_o)} \quad [\delta^2 \ll \omega^2(Z - Z_o)] \quad (3.5)$$

e agora substituindo a Eq. 3.4 na Eq. 3.5 temos que a equação para a potência no detector pode ser dada em função de Z

$$P_{\text{det}}(Z - Z_o) \approx \frac{2P\delta^2 / \omega_o^2}{1 + [(Z - Z_o) / Z_c]^2} \quad [\delta^2 \ll \omega^2(Z - Z_o)] \quad (3.6)$$

onde $2P\delta^2 / \omega_o^2$ é uma constante que depende do feixe laser usado no experimento e da área de incidência no detector, Z_o é a posição da cintura do feixe, ω_o é o raio da cintura do feixe laser e Z_c é a distância confocal do laser devida à lente (colocada em $Z = 0$ neste caso).

A Eq. 3.6 pode ser usada para ajustar os dados experimentais obtidos ao longo do eixo Z . Ela permite encontrar os valores de Z_o , Z_c e $2P\delta^2 / \omega_o^2$. Encontrando-se a distância confocal dada por:

$$Z_c = \pi \omega_o^2 / \lambda \quad (3.7)$$

onde λ é o comprimento de onda do laser, podemos determinar ω_o (raio do laser de excitação ou raio do laser de prova na cintura). Na Figura 7 está representado o ajuste dos dados experimentais na medida da posição da cintura do feixe laser de excitação.

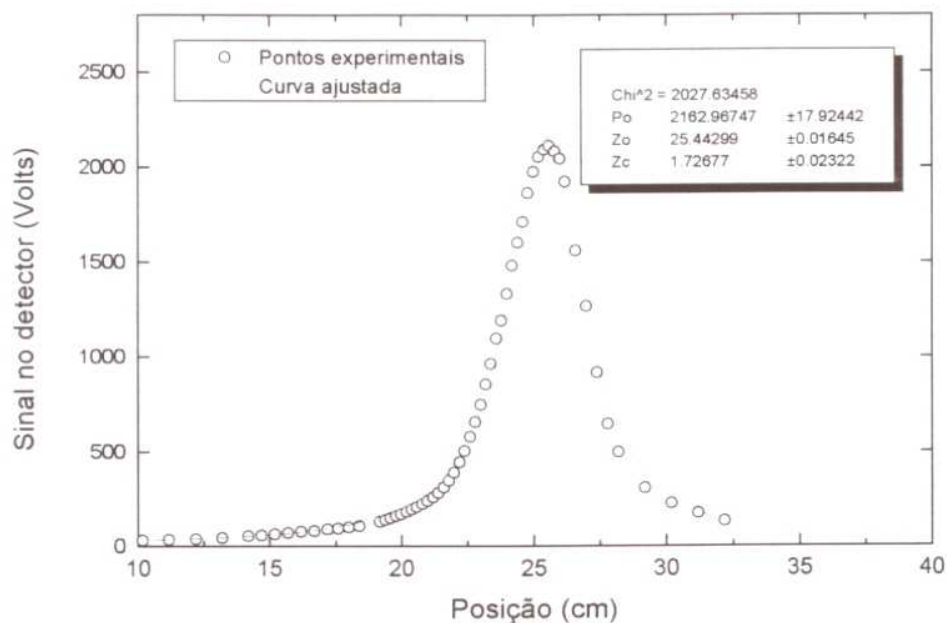


Fig. 7: Perfil da intensidade no centro do feixe de excitação (514.5 nm) ao longo do eixo z.

Utilizando o valor de Z_c encontrado no ajuste podemos calcular o raio do laser na amostra por meio da Eq. 3.7 e em seguida o valor de V e de m . Na tabela abaixo estão apresentados os valores dos parâmetros utilizados em nossos experimentos.

Tabela 3.1 – Parâmetros experimentais utilizados.

Potência do laser de prova na amostra	$\approx 1 \text{ mW}$
Raio do laser de excitação na amostra (ω_1)	$(5.3 \pm 0.1) \times 10^{-3} \text{ cm}$
Distância confocal do laser de excitação	1.73 ± 0.02
Distância confocal do laser de prova	2.58 ± 0.02
Raio do laser de prova na amostra (ω_{lp})	$(25.9 \pm 0.1) \times 10^{-3} \text{ cm}$
M	23.7 ± 0.2
V	3.45 ± 0.2
Comprimento de onda do laser de excitação	514.5 nm

3.3 Vidros de aluminato de cálcio

Embora o sistema aluminato de cálcio com baixa concentração de sílica tenha sido descoberto na década de cinquenta, somente recentemente o interesse nesta família de

vidros ganhou considerável atenção. A maioria dos artigos eram, até recentemente, direcionados ao estudo do intervalo de concentração e temperatura de fusão necessário para a formação destes vidros. Foi mostrado, por exemplo, que a adição de pequenas quantidades de sílica [41,42] ou óxido bário[43] à composição base do aluminato de cálcio aumenta a região de formação do vidro no diagrama de fase. Além disso, foi observado que amostras preparadas a vácuo apresentam excelente transmissão na região espectral do infravermelho até 6 μm [27,44], e ainda energia de fônons na ordem de 800 cm^{-1} , que é mais baixa do que a dos vidros silicatos [45], da ordem de 1000 cm^{-1} . No caso de vidros dopados com terras-raras é essencial que o vidro base (aluminato de cálcio) apresente absorção óptica muito baixa na região do comprimento de onda onde haverá a emissão do laser, para obter-se uma melhor eficiência no processo de conversão de luz para luz, reduzindo assim o efeito de lente térmica, ou seja, a interferência dos efeitos térmicos durante a operação do laser.

A combinação dessas propriedades confere a esta classe de vidro grande potencial para aplicações ópticas. Os primeiros dispositivos desenvolvidos a partir desta família de vidros foram os filtros de absorção óptica para o visível e o infravermelho próximo, obtidos através da dopagem deste vidro com elementos da família da primeira série dos metais de transição[27]. Observou-se que através da fusão a vácuo, os estados de oxidação dos elementos dopantes eram significativamente diferentes dos obtidos nos vidros silicatos. A alta transmissão na região do infravermelho, aliada as suas excelentes propriedades termomecânicas tornam este vidro forte candidato para ser utilizado como um material para ser usado como meio ativo para laser de estado sólido [9,28,29]. Para esta aplicação, é necessário investigar as mudanças nas suas propriedades quando grande quantidade de terras raras são introduzidas em sua composição.

Embora 37 anos tenham se passado desde o advento do laser de vidro, continua grande o interesse na procura por novos vidros para meio ativo de lasers. Todos os lasers de vidro até o momento usaram lantanídeos trivalentes como íons ativos. Entre estes vidros, os dopados com neodímio são os mais investigados, o que faz com que se encontre uma vasta literatura sobre as propriedades do Nd em vidros. Os vidros fluoretos, fosfatos e silicatos, têm sido usados como vidro base para lasers, sendo que a maior parte dos lasers de vidro atuais são construídos a partir de vidros fosfatos.

Embora sejam candidatos para serem utilizados como meio ativo para lasers, só recentemente os vidros de aluminato de cálcio com baixa concentração de sílica vêm sendo

investigados com tal objetivo. Em trabalhos anteriores foi demonstrado que o vidro aluminato de cálcio com baixa concentração de sílica, fundidos a vácuo e dopados com Nd_2O_3 apresentam alta eficiência quântica de fluorescência[16].

Assim, considerando-se que a dopagem com terras raras induz mudanças estruturais no vidro base, é importante investigar a dependência das propriedades térmicas e ópticas em função da concentração do dopante no vidro.

3.4 Preparação das amostras

As amostras de vidro estudadas neste trabalho foram preparadas pelo aluno de doutorado do Instituto de Física de São Carlos, Juraci Aparecido Sampaio. Uma vez que a infra-estrutura necessária para a preparação deste vidro está sendo montada em nosso grupo, descreveremos os principais passos utilizados na preparação das amostras. Uma descrição mais detalhada da preparação e caracterização deste vidro pode ser encontrada nas referências [27,28]. Os vidros foram preparados a partir de reagentes puros de CaCO_3 , Al_2O_3 , MgO , SiO_2 e Nd_2O_3 com as seguintes composições (em peso%): 47,4 CaO , (41,5 -x) Al_2O_3 , 7,0 SiO_2 , 4,1 MgO , x Nd_2O_3 em que $x = 0,5, 1,0, 1,5, 2,0, 2,5, 3,0, 3,5, 4,0, 4,5$, e 5,0. As porções foram fundidas em quantidades de 15g sob vácuo (10^{-3} atm) em cadinhos de grafite por aproximadamente 2h a 1500°C em um forno de grafite(figura 8). Depois de desligado o aquecedor, o cadinho era movido 60 cm para cima para uma câmara resfriada. Com este choque térmico o vidro pode ser obtido.

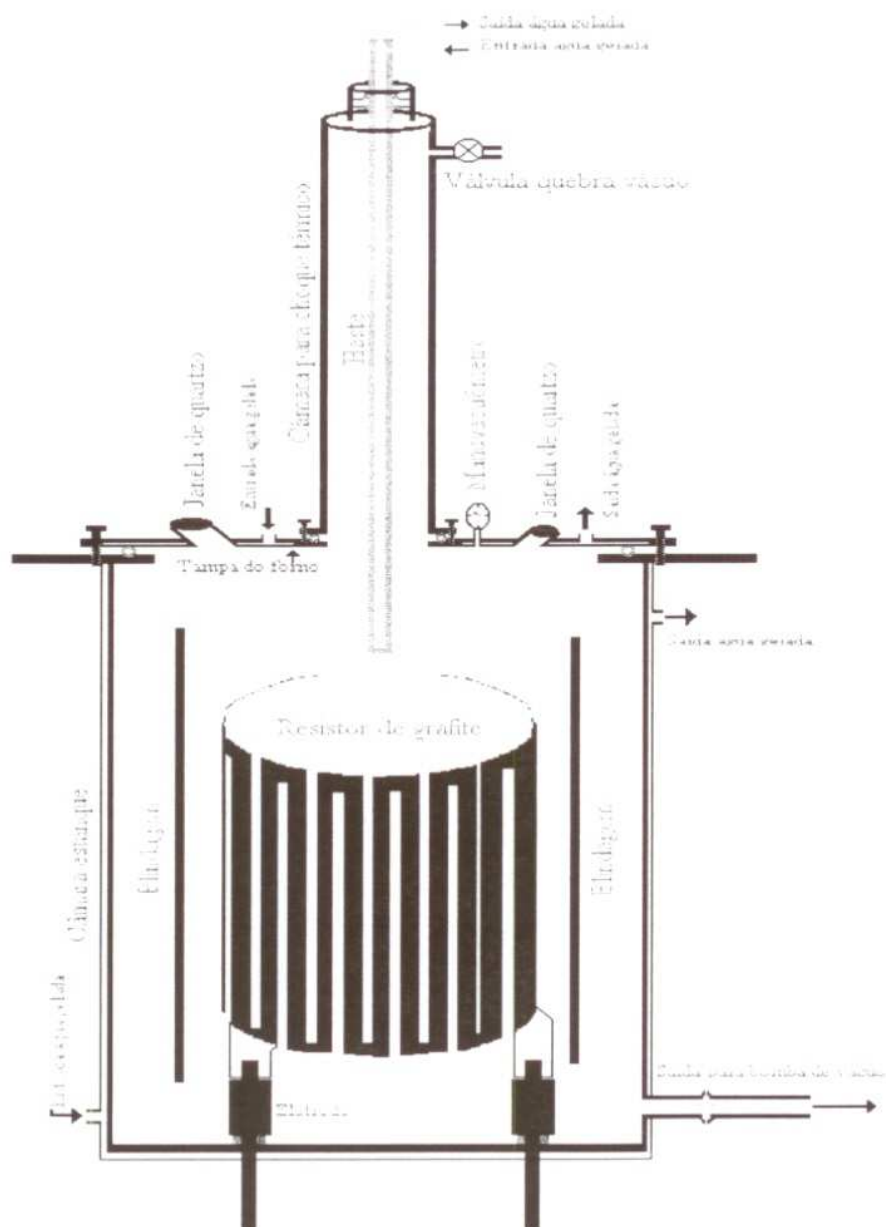


Figura 8 – Representação esquemática do forno utilizado na preparação das amostras.

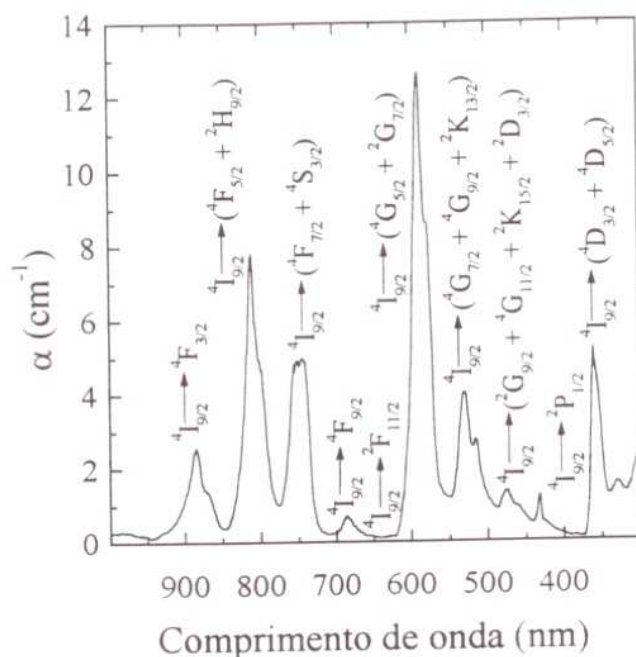


Figura 9 – Espectro de absorção do vidro aluminato de cálcio com 5% de Nd_2O_3 .

As amostras obtidas foram cortadas e polidas em dois formatos diferentes: discos de 3mm de espessura por 10mm de diâmetro, para as medidas de lente térmica, e discos com 2mm de espessura por 6 mm de diâmetro para medidas de calor específico. A difração de raio X e a microscopia óptica mostraram que o procedimento de preparação das amostras resultou em vidros livres de bolhas, homogêneos e amorfos sem qualquer evidência de devitrificação. Para a composição base em vigor, o limite de vitrificação correspondeu a uma concentração de dopagem de Nd_2O_3 máxima de 5% em peso. As concentrações de dopagem em nossas amostras foram confirmadas medindo-se o coeficiente de absorção óptica na faixa do pico de absorção centrado em 590 nm. Foram ainda realizadas medidas de transmissão na região do infravermelho para determinar se a absorção das hidroxilas, OH, foi eliminada pelo procedimento de fundição a vácuo.

A figura 9 mostra o espectro de absorção da amostra dopada com 5% de Nd_2O_3 . A figura 10 mostra o diagrama dos níveis de energia simplificado para o Nd:vidro [34]. O íon Nd^{3+} no vidro apresenta um sistema de quatro níveis fluorescentes. O nível laser inicial é a componente mais abaixo do par $^4\text{F}_{3/2}$ com tempo de vida de emissão espontânea da ordem de várias centenas de microsegundos. O nível laser final é o nível mais abaixo do par no multipletto $^4\text{I}_{11/2}$. O grupo $^4\text{I}_{11/2}$ esvazia-se espontaneamente, por uma transição via fônon para o estado fundamental $^4\text{I}_{9/2}$ em torno de 1500 cm^{-1} .

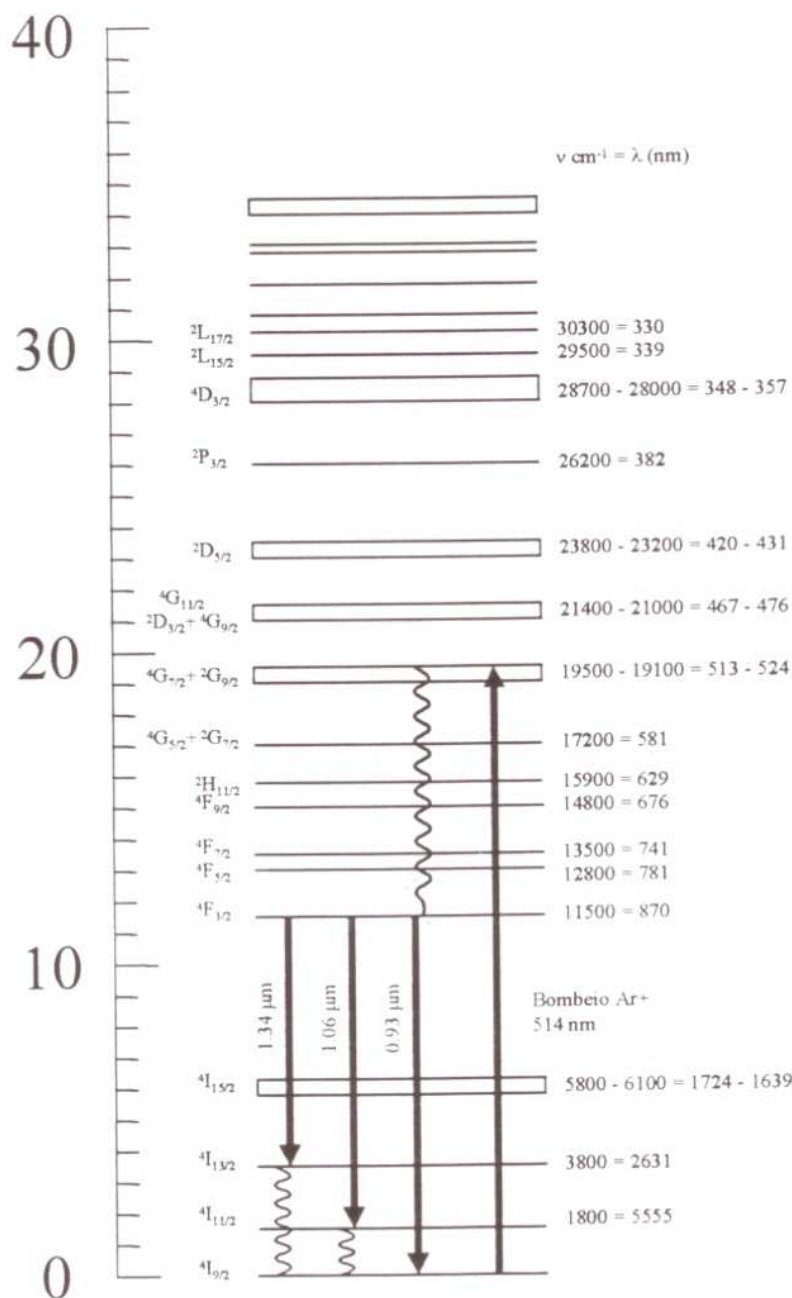


Figura 10 – Diagrama dos níveis de energia para o Nd^{3+} em vidros.

Foram realizadas as seguintes medidas complementares: índice de refração, temperatura de transição vítrea, T_g , densidade, micro-dureza de Vickers, coeficiente de expansão térmica, coeficiente de Poisson. Estas medidas foram realizadas pelo aluno de doutorado J.A.Sampaio.

Além disso, foram realizados experimentos para a determinação do calor específico das amostras, através de um calorímetro de relaxação térmica construído em nosso grupo, que utiliza o laser de argônio como fonte de aquecimento da amostra[46,47]. As medidas foram feitas variando-se a temperatura da amostra no intervalo de temperatura desde ambiente até 120°C. Estes experimentos foram conduzidos pelo Prof. Dr. A.M. Neto.

4. Resultados e Discussão.

4.1 Propriedades ópticas e térmicas do vidro aluminato de cálcio dopado com diferentes concentrações de Nd_2O_3 à temperatura ambiente.

Neste capítulo são descritas as medidas de lente térmica nas amostras de vidro de aluminato de cálcio com baixa concentração de sílica que foram realizadas à temperatura ambiente, fornecendo os valores da difusividade térmica e de ds/dT destes vidros. Estes resultados foram correlacionados com medidas de densidade, de calor específico e de microdureza. Com estes parâmetros foi determinada a condutividade térmica das amostras em função da concentração de Nd_2O_3 .

A Fig. 11 mostra o transiente do sinal de LT para a amostra de vidro dopada com 4% de Nd_2O_3 . A partir do ajuste teórico com a equação 1.40, os valores de t_c e θ foram respectivamente (1.45 ± 0.01) ms e $0,1774 \pm 0.0004$. Com a equação 1.41 e o valor de ω_c da tabela I, a difusividade térmica obtida para esta amostra foi $(5.39 \pm 0.03) \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$.

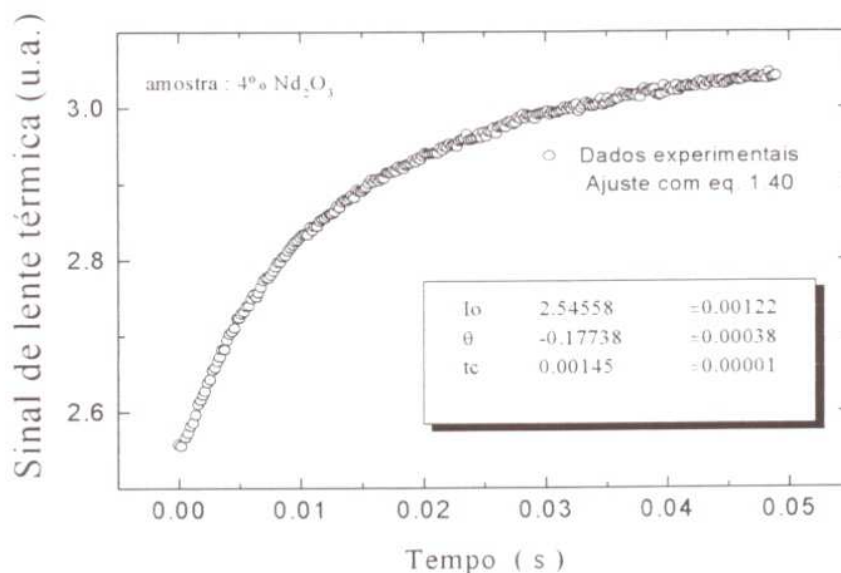


Figura 11 – Transiente de lente térmica para a amostra dopada com 4% de Nd_2O_3 .

Repetindo o mesmo procedimento para todas as amostras, a difusividade térmica em função da concentração de neodímio foi determinada (Figura 12). A curva contínua desta figura é uma função logística tipo exponencial (eq.3.1), que descreve os dados experimentais. Esta curva, assim como aquelas das figuras de 13 a 16 serão discutidas mais adiante neste capítulo.

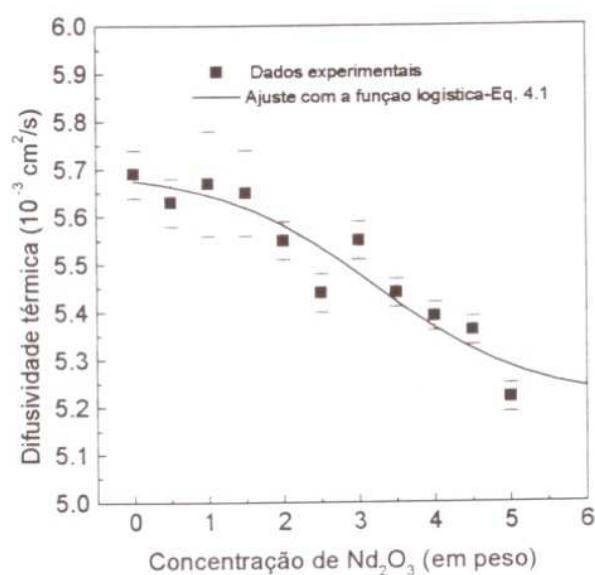


Figura 12 – Difusividade térmica em função da concentração de Nd_2O_3 .

Observa-se que o aumento da concentração de Nd_2O_3 induziu um decréscimo na difusividade térmica, que variou de $5.69 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ para a amostra base para $5.22 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ para a amostra dopada com 5 % de Nd_2O_3 .

A difusividade térmica é um parâmetro que descreve a velocidade do calor no meio e portanto está diretamente relacionada com a estrutura do material. Para auxiliar na análise destes resultados, foram realizadas medidas de calor específico, densidade e de micro-dureza. Na figura 13 está o comportamento da micro-dureza de Vickers das amostras em função da concentração de neodímio, enquanto na Figura 14 temos os valores do calor

específico. As medidas da densidade estão mostradas na Figura 15. A tabela 2 mostra os valores destas grandezas. A partir da relação $K=D_{pc}$ e dos dados da tabela 2, a condutividade térmica das amostras foi calculada e está representada na Figura 16.

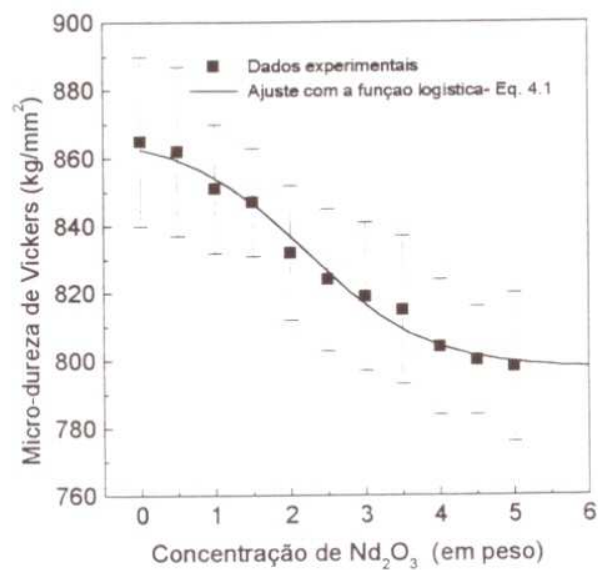


Figura 13 – Micro-dureza de Vickers em função da concentração de Nd_2O_3 .

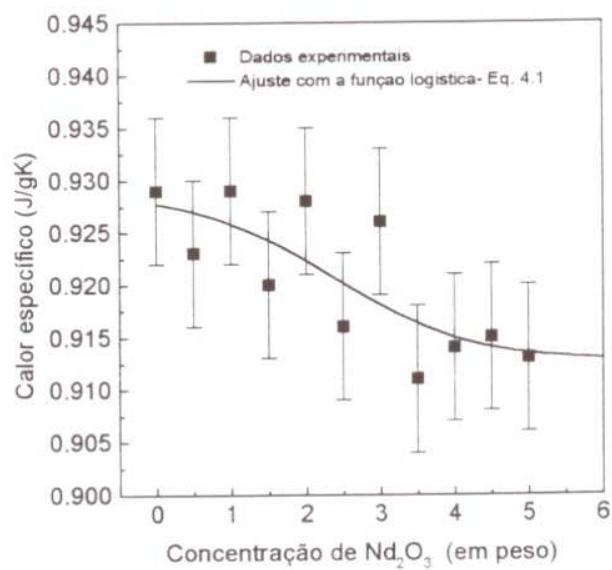


Figura 14 – Calor específico em função da concentração de Nd_2O_3 .

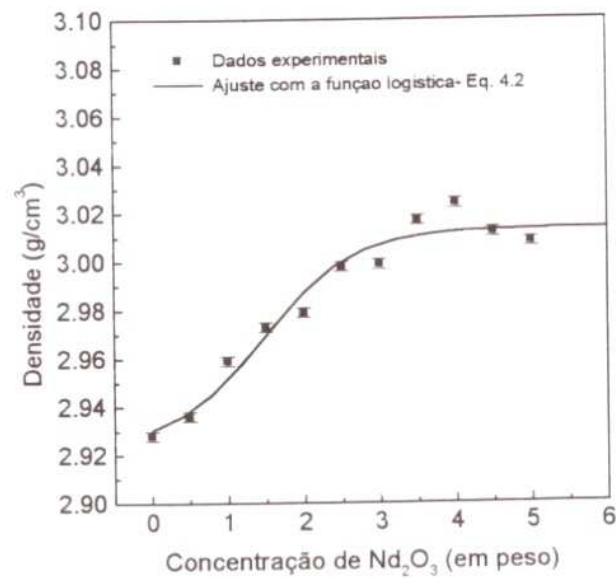


Figura 15 – Densidade em função da concentração de Nd_2O_3

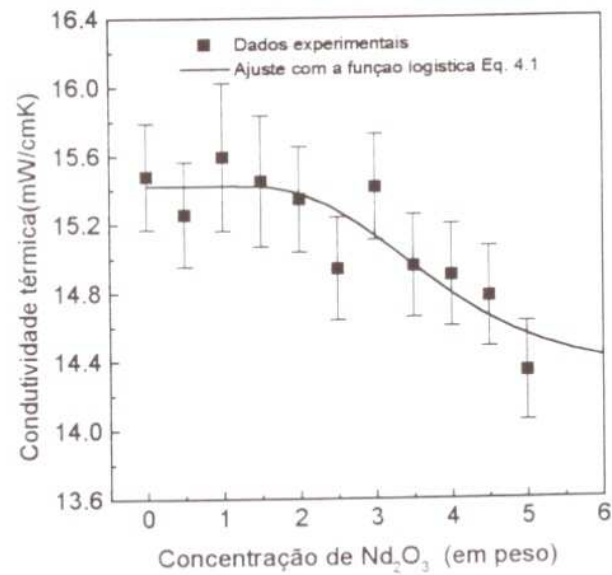


Figura 16 – Condutividade térmica em função da concentração de Nd_2O_3 .

Tabela 2 – Valores medidos dos parâmetros físicos para o vidro aluminato de cálcio dopado com diferentes concentrações de Nd_2O_3 .

Nd_2O_3 (em peso)	ρ (g/cm^3)	H (kg/mm^2)	D ($10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$)	c (J/gK)	K (mW/cmK)
0.0	2.928 ± 0.002	865 ± 25	5.69 ± 0.05	0.929 ± 0.007	15.48 ± 0.31
0.5	2.936 ± 0.002	862 ± 25	5.63 ± 0.05	0.923 ± 0.007	15.25 ± 0.30
1.0	2.959 ± 0.002	851 ± 19	5.67 ± 0.11	0.929 ± 0.007	15.59 ± 0.43
1.5	2.973 ± 0.002	847 ± 16	5.65 ± 0.09	0.920 ± 0.007	15.45 ± 0.38
2.0	2.979 ± 0.002	832 ± 20	5.55 ± 0.04	0.928 ± 0.007	15.34 ± 0.31
2.5	2.998 ± 0.002	824 ± 21	5.44 ± 0.04	0.916 ± 0.007	14.94 ± 0.30
3.0	2.999 ± 0.002	819 ± 22	5.55 ± 0.04	0.926 ± 0.007	15.41 ± 0.31
3.5	3.017 ± 0.002	815 ± 22	5.44 ± 0.03	0.911 ± 0.007	14.95 ± 0.30
4.0	3.024 ± 0.002	804 ± 20	5.39 ± 0.03	0.914 ± 0.007	14.90 ± 0.30
4.5	3.012 ± 0.002	800 ± 16	5.36 ± 0.03	0.915 ± 0.007	14.77 ± 0.29
5.0	3.008 ± 0.002	798 ± 22	5.22 ± 0.03	0.913 ± 0.007	14.33 ± 0.29

Pode ser observado que em todos os resultados apresentados nas Figuras 12 a 16, as propriedades das amostras são dependentes da concentração de Nd_2O_3 , e apresentam uma variação dos parâmetros da ordem de 8%. Além disso a forma de curva destes parâmetros em função da concentração foi muito parecida. A inexistência de um modelo teórico que descreva a dependência destas propriedades em função da concentração do dopante, levou-nos a propor dois tipos de curvas de logística com comportamento tipo s. Estas curvas podem descrever o comportamento das propriedades investigadas, fornecendo informações sobre as mudanças estruturais ocorridas nas amostras devidas ao processo de dopagem. Para os dados da difusividade térmica, da micro-dureza, do calor específico e da condutividade térmica utilizamos uma curva tipo s decrescente em função da concentração do dopante,

enquanto que para os dados de densidade a curva é do tipo crescente. As equações utilizadas foram:

a)- Decrescente (utilizada para descrever os dados de: difusividade térmica, calor específico, micro-dureza de Vickers e condutividade térmica)

$$H = H_s + \left[\frac{\Delta H}{1 + e^{\frac{(x-x_0)}{\Delta x}}} \right] \quad (4.1)$$

em que x representa a concentração de neodímio, H_s é o valor de saturação do parâmetro (micro-dureza, calor específico, difusividade térmica e condutividade térmica) no limite de concentração de Nd_2O_3 e ΔH representa a mudança do referido parâmetro desde a amostra não dopada até a mais dopada.

b) – Crescente (utilizada para descrever os dados de densidade)

$$\rho = \rho_0 + \Delta\rho \left[\frac{e^{\frac{(x-x_0)}{\Delta x}}}{1 + e^{\frac{(x-x_0)}{\Delta x}}} \right] \quad (4.2)$$

em que ρ_0 representa a densidade da amostra não dopada e $\Delta\rho$ é a variação da densidade até a saturação do dopante, x_0 é a concentração de neodímio em que a densidade do vidro atinge metade do seu valor de saturação e Δx corresponde ao intervalo de concentração do dopante dentro do qual a saturação ocorre.

O ajuste da equação 3.2 com os dados da densidade mostrados na Figura 15 foi realizado considerando-se ρ_0 , $\Delta\rho$, Δx e x_0 como parâmetros ajustáveis. A curva obtida é do tipo s. Esta curva de logística pode ser utilizada em processos em que uma certa quantidade, por exemplo f muda de um dado valor inicial para um valor final de saturação, f_s de modo

que a razão da mudança $\partial f / \partial x$ seja proporcional ao produto do valor no ponto considerado pelo que falta para atingir o valor de saturação da grandeza, ou seja: $\partial f / \partial x \propto f (f_s - f)$.

As curvas sólidas nas Figuras 13, 14 e 16 mostram o ajuste da equação 3.1 aos dados experimentais, enquanto na Figura 15 a equação 3.2 descreve o comportamento da densidade. A partir destes ajustes pode-se observar dois aspectos: primeiro, as curvas da difusividade térmica, do calor específico, da condutividade térmica, da micro-dureza de Vickers e da densidade são do tipo *s*; e o segundo aspecto é que existe uma saturação no valor destas propriedades para a concentração de aproximadamente 5% em peso de Nd_2O_3 , concentração esta que é o limite de vitrificação das amostras. Ou seja, para concentrações maiores a amostra cristaliza e o vidro não pode ser obtido. Observa-se ainda que a influência da dopagem nestes parâmetros foi tal que todos, exceto a densidade que aumentou, decresceram a grosso modo na mesma quantidade, a saber 8%, entre a amostra não dopada e a dopada com 5 % de Nd_2O_3 . A dependência desses parâmetros, como uma função do dopagem Nd_2O_3 , indica que os íons de Nd^{3+} podem atuar como um modificador de rede na estrutura do vidro.

Em trabalhos anteriores [48,49] já foi demonstrado que no caso do sistema Al_2O_3 - CaO - MgO - SiO_2 a estrutura dos primeiros vizinhos do vidro consiste de uma rede com coordenação tetraedral com ligações do tipo Al-O-Si e de tetraedros de $(\text{AlO}_4)^-$ ligados com os íons de Ca^{2+} . A diminuição da dureza em função da concentração de íons de Nd^{3+} indica que estes íons interrompem a rede de tetraedros do vidro quebrando as pontes de oxigênio da estrutura. Uma consequência deste fato é que a presença de oxigênio não ligado à estrutura do vidro combinada à menor conectividade da rede de tetraedros tende a provocar uma diminuição na temperatura de transição vítrea, T_g , do material. Em nossas amostras T_g diminui 42 K com o aumento da concentração de Nd. Portanto, estes resultados indicam que os íons de Nd^{3+} atuam como um modificador de rede, com consequente modificação da estrutura do vidro.

Uma outra consequência da diminuição da conectividade da estrutura da amostra e da substituição de Al_2O_3 por Nd_2O_3 , que são íons maiores e mais pesados, é o aumento do volume e massa molar do vidro. Isto indica que deve haver uma correlação entre as mudanças ocorridas na densidade em função da concentração com as observadas na micro-

dureza. Na Figura 17 a micro-dureza de Vickers é correlacionada com a densidade e observa-se que existe uma correlação linear entre estas duas propriedades. Isto indica que as mudanças ocorridas na rede do vidro induzidas pelos íons de Nd^{3+} afetam a micro-dureza e a densidade de modo semelhante.

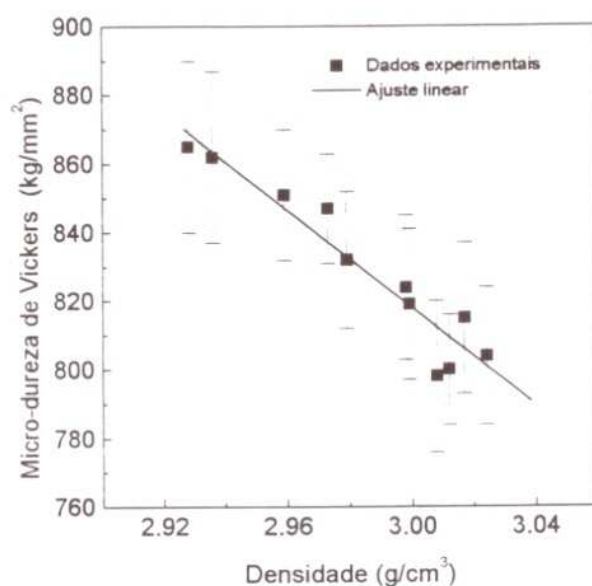


Figura 17 – Micro-dureza de Vickers x Densidade em função da concentração de Nd_2O_3 .

Na Figura 18 a micro-dureza de Vickers é correlacionada com os valores da difusividade térmica. O comportamento é também linear como o ocorrido entre a micro-dureza e a densidade. Vale lembrar que a difusividade térmica descreve essencialmente o tempo de termalização da amostra e é extremamente dependente da microestrutura, da composição, assim como das condições de preparação do material investigado. Portanto, o decréscimo no valor da difusividade térmica das amostras em função da concentração de Nd pode ser explicado como sendo devido ao fato de que os íons de Nd^{3+} atuam como modificadores de rede no vidro. Assim, a diminuição da conectividade da estrutura faz com que os íons de Nd^{3+} atuem como barreiras térmicas adicionais no vidro, diminuindo consequentemente a velocidade do calor na amostra, conforme demonstram os dados da

difusividade térmica em função da concentração de Nd_2O_3 . Esta interpretação está de acordo com os dados de micro-dureza.

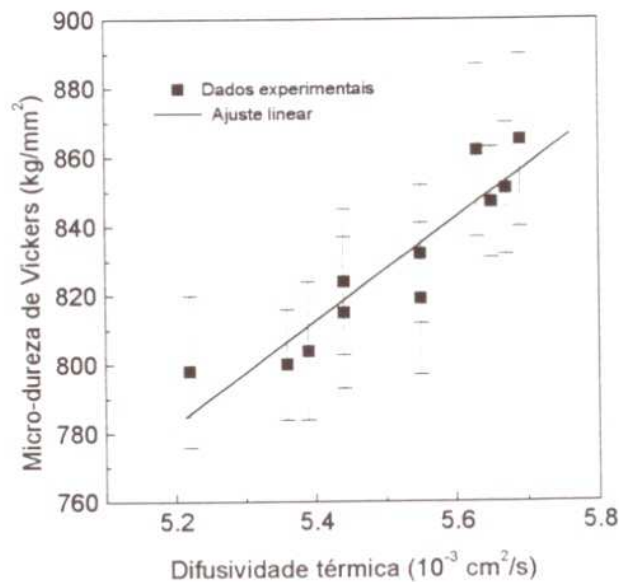


Figura 18 – Micro-dureza de Vickers x Difusividade térmica em função da concentração de Nd_2O_3 .

Finalmente, observa-se que a condutividade térmica também apresentou um comportamento semelhante ao da difusividade térmica e da micro-dureza.

Os resultados acima demonstraram que o ajuste da curva de logística que foi utilizada para descrever a dependência dos parâmetros em função da concentração do dopante foi muito bom. A razão desta concordância é o fato que esta curva descreve processos envolvendo transições a partir de um estado inicial até um estado final de saturação, em que a passagem é suave e contínua.

4.1.1 Determinação de ds/dT

Além da difusividade térmica, os resultados do ajuste da lente térmica fornecem o valor do parâmetro θ . Assim, a partir da equação 1.41, o valor de ds/dT pode ser determinado, como:

$$\theta = -\frac{P_e A_e I_0}{K \lambda_p} \left(\frac{ds}{dT} \right)_p \quad (4.3)$$

A maior dificuldade para a determinação de ds/dT para a amostra base é a imprecisão que ocorre na medida do coeficiente de absorção óptica desta amostra. Uma alternativa a esta limitação é determinar ds/dT para a amostra dopada através da equação 1.42. Neste caso o valor de θ medido inclui o termo de reemissão de luz, apresentado entre parênteses como se segue:

$$\theta = -\frac{P_e A_e I_0}{K \lambda_p} \left(\frac{ds}{dT} \right)_p \left(1 - \phi \frac{\lambda_{ex}}{\lambda_{em}} \right) \quad (4.4)$$

Para nossas amostras a eficiência quântica foi determinada em trabalhos anteriores através da espectroscopia de lente térmica e ainda através do método de Juf-Ofelt[16]. Para determinar ds/dT para a amostra dopada com 4% de Nd_2O_3 , utilizamos os seguintes parâmetros: o comprimento de onda médio de emissão como 1.054 nm, o comprimento de onda do laser de excitação como 514.5 nm, a condutividade térmica como 14.90 ± 0.30 mW/(cmK), o comprimento de onda do laser de prova como 632.8 nm, o coeficiente de absorção óptica como 2.88 cm^{-1} , e a relação θ/P normalizada pela espessura obtida através do ajuste apresentado na Figura 11, como $\theta/Pl = -10.49 \text{ (W.cm)}^{-1}$. O valor da eficiência quântica desta amostra determinado anteriormente é: 0.92. Assim, o valor calculado de ds/dT é $6.2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Assumiremos este valor de ds/dT como constante para todas as amostras estudadas, uma vez que no comprimento de onda do laser de He-Ne não existe banda de absorção óptica associada aos íons de Nd. No final deste capítulo, após apresentarmos uma discussão detalhada do significado físico de ds/dT retornaremos a este ponto.

O parâmetro ds/dT descreve a mudança no caminho óptico induzida pela parte da energia do laser que foi convertida em calor e consequentemente gerou a lente térmica. Conforme mencionado anteriormente, este parâmetro revela a potencialidade que o referido material tem para ser utilizado como meio ativo para lasers de estado sólido. O desafio que deve ser perseguido ao se preparar um novo material, é projetar uma composição em que

ds/dT seja próximo de zero. Quando isto ocorre, o referido material é chamado de atérmico. Ou seja, um material com esta característica não provoca desvio no feixe laser que nele incide. Uma vez que os vidros de aluminato de cálcio dopados com Nd_2O_3 estudados neste trabalho foram preparados pela primeira vez por membros de nossa equipe e ainda não foram utilizados para o desenvolvimento de lasers é oportuna uma investigação detalhada deste parâmetro em nossas amostras. Para tanto, podemos reescrever a equação de ds/dT como [15,36].

$$\left(\frac{ds}{dT}\right)_p = (n-1)(1+\nu)\alpha + \left(\frac{dn}{dT}\right)_p + \frac{1}{4}n^3Y(q_{11}+q_{22})\alpha \quad (4.5)$$

em que n é o índice de refração da amostra; ν é o coeficiente de Poisson; α é o coeficiente linear da expansão térmica e q_{11} e q_{22} são os coeficientes de “stress” óptico e dn/dT é o coeficiente de temperatura do índice de refração. Y é o módulo de Young. O parâmetro dn/dT pode ainda ser escrito como [15,50]:

$$\left(\frac{dn}{dT}\right)_p = \frac{(n^2-1)(n^2+1)}{6n}(\varphi - \beta) \quad (4.6)$$

em que φ é o coeficiente de temperatura da polarizabilidade eletrônica e β é o coeficiente volumétrico da expansão térmica, que pode ser aproximado por 3α . A interpretação física do parâmetro φ tem sido dada como sendo de efeito inverso de β . Enquanto β descreve o coeficiente de expansão da amostra, aumento de volume com o aumento da temperatura, φ descreve o processo de contração que pode ocorrer devido à variação na polarizabilidade eletrônica induzida por aquecimento. Este parâmetro é dependente das características da estrutura do material e portanto do índice de refração da amostra. Foi mostrado recentemente que para amostras de vidros silicatos dopados com Fe_2O_3 o valor de ds/dT é maior em comprimentos de onda sobre a banda de absorção do ferro. Este comportamento foi associado ao aumento do valor de φ nestes comprimentos de onda [15]. Este não deve ser o caso para nossas amostras porque ds/dT foi determinado para o comprimento de onda do laser de He-Ne. Em 632.8 nm a amostra não apresenta absorção proveniente dos íons de Nd^{3+} . Além disso, os íons de Nd^{3+} não interagem fortemente com o campo cristalino.

conforme ocorre no caso do ferro, indicando que podemos considerar ds/dT em 632.8 nm constante para nossas amostras independentemente de serem dopadas ou não com íons terras raras.

A partir da equação 4.6 observa-se que ϕ e β determinam o sinal de dn/dT . A equação 4.5 pode ser re-escrita como:

$$\left(\frac{ds}{dT}\right)_p = (n-1)(1+\nu)\alpha + \frac{(n^2-1)(n^2+1)}{6n}(\phi - \beta) \quad 4.7$$

O ultimo termo da equação 4.5 foi desprezado porque a contribuição do “stress” óptico só é significativa quando as bordas da amostra são refrigeradas, o que não acontece em nossos experimentos. Além disso, o aumento de temperatura induzida pela lente térmica é menor que um grau. Nesta condição a dimensão da amostra pode ser considerada infinita quando comparada ao diâmetro do laser utilizado.

Assim, considerando que para esta amostra temos $\nu=0.297$, $n=1.655$ e $\beta = 9.0 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, e $ds/dT = 6.2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, o valor de ϕ é: **$6.7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$** .

Destes resultados pode-se concluir que, embora dn/dT seja negativo para este vidro, o primeiro termo da equação faz com que ds/dT seja positivo. Trata-se de um resultado importante, uma vez que ele indica que através de modificações na composição do vidro e consequentemente nos parâmetros ϕ e β , é provável que se possa minimizar ainda mais o valor de ds/dT desta família de vidros, para assim obter-se ds/dT próximo de zero, ou seja um vidro atérmico.

Em conclusão, neste capítulo investigamos os efeitos da substituição de Al_2O_3 por Nd_2O_3 nas propriedades termo-ópticas de vidros de aluminato de cálcio com baixa concentração de sílica. Através da espectroscopia de lente térmica foram determinados os valores da difusividade térmica das amostras em função da concentração do Nd_2O_3 . A influência da dopagem destes terras raras na difusividade térmica, na condutividade térmica e na micro-dureza de Vickers foi semelhante, provocando um decréscimo de aproximadamente 8% nestas propriedades a partir da amostra não dopada para a amostra dopada com 5% de Nd_2O_3 . Este resultado é altamente sugestivo de que os íons Nd^{3+} atuam como modificadores de rede no vidro. Esta explicação para o papel desempenhado pelos íons terras-raras parece estar de acordo com as medidas complementares de análises

térmicas em nossas amostras nas quais um decréscimo de T_g foi observado com o aumento de concentração da dopagem. Observamos ainda que a mudança da micro-dureza da amostra, como função da concentração de Nd_2O_3 , está linearmente correlacionada com as mudanças da difusividade térmica, da temperatura de transição do vidro, e da densidade da amostra.

A partir dos valores de θ para a amostra com 4% Nd_2O_3 determinamos ds/dT pela primeira vez para este vidro. Observamos que embora dn/dT seja negativo ds/dT foi positivo.

4.2 Propriedades ópticas e térmicas do vidro aluminato de cálcio dopado com diferentes concentrações de Nd_2O_3 em função da temperatura.

Nesta parte do trabalho as medidas de lente térmica foram realizadas em função da temperatura em três das amostras de vidro de aluminato de cálcio estudadas no item 4.1: a saber, na amostra pura e nas dopadas com 2% e com 4% de Nd_2O_3 . Foram determinados os valores da difusividade térmica e de θ/P_e no intervalo de temperatura de 22°C até 180°C. Estes resultados combinados com medidas de calor específico permitiram a determinação da condutividade térmica das amostras em função da temperatura. Para os dois vidros dopados a dependência da eficiência quântica de fluorescência com a temperatura foi determinada.

Conforme descrito anteriormente, os experimentos em função da temperatura foram realizados com a amostra inserida dentro de um forno, figura (6) e para cada temperatura selecionada a medida de lente térmica era realizada tanto no modo transiente como na condição de estado estacionário. Além disso, simultaneamente media-se o coeficiente de absorção óptica no comprimento de onda do laser de excitação.

A partir dos transientes de lente térmica obtidos para cada temperatura selecionada no forno, os valores de t_c e θ foram determinados. A Figura 19 mostra os valores da difusividade térmica das três amostras em função da temperatura. Observa-se que a difusividade térmica ficou praticamente constante para a amostra base e para a amostra dopada com 2% de Nd_2O_3 . Para a amostra dopada com 4 % de Nd_2O_3 , quando a temperatura foi aumentada de ambiente até 180 °C houve uma variação de aproximadamente 10 % no valor deste parâmetro.

A figura 20 mostra os valores de θ normalizados pela potência e pela absorção.

A figura 21 apresenta os valores do calor específico em função da temperatura. Observa-se que ocorre um aumento do valor deste parâmetro de aproximadamente 10% para a temperatura de 120 °C se comparado ao seu valor em temperatura ambiente. A curva sólida da Figura 21 mostra uma boa concordância entre o ajuste dos dados experimentais do valor do calor específico calculado através do modelo de Debye. A temperatura de Debye(θ_D) obtida foi 630 K, fornecendo um valor para a energia de fônons média de aproximadamente 440 cm^{-1} . Esta energia de fônon é menor do que a obtida através da

Espectroscopia Raman ($\approx 800 \text{ cm}^{-1}$) porque descreve a média de todas as frequências associadas às diferentes ligações químicas da matriz do vidro[46].

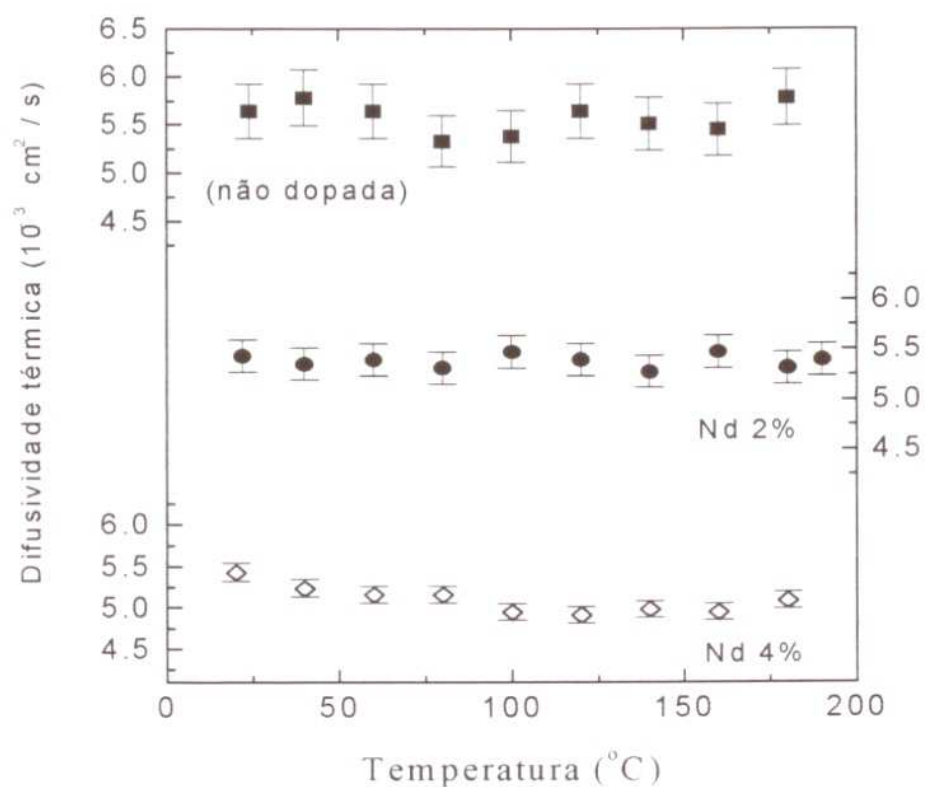


Figura 19 - Difusividade térmica do vidro aluminato de cálcio em função da temperatura.

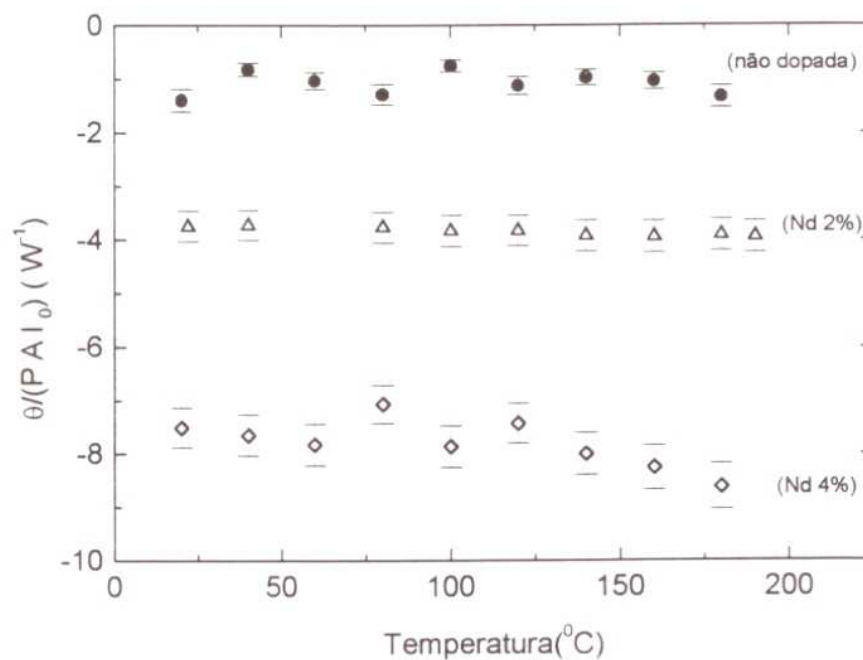


Figura 20 – Sinal de ELT normalizado pela potência, pela espessura e pela absorção da amostra.

Outra grandeza que pode variar com o aumento de temperatura é a densidade. A partir da medida do coeficiente de expansão térmica (dados não apresentados) a correção de seus valores foi obtida a partir da relação:

$$\rho = \rho_{amb} \frac{1}{(1 + 3\alpha\Delta T)} \quad (4.8)$$

em que ρ_{am} representa a densidade à temperatura ambiente e α foi obtido como sendo $3.0 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$.

Combinando os dados da difusividade térmica em função da temperatura, do calor específico e da densidade, e utilizando a relação $D=K/\rho C$, a condutividade térmica das amostras foi obtida desde a temperatura ambiente até 180°C (figura 22).

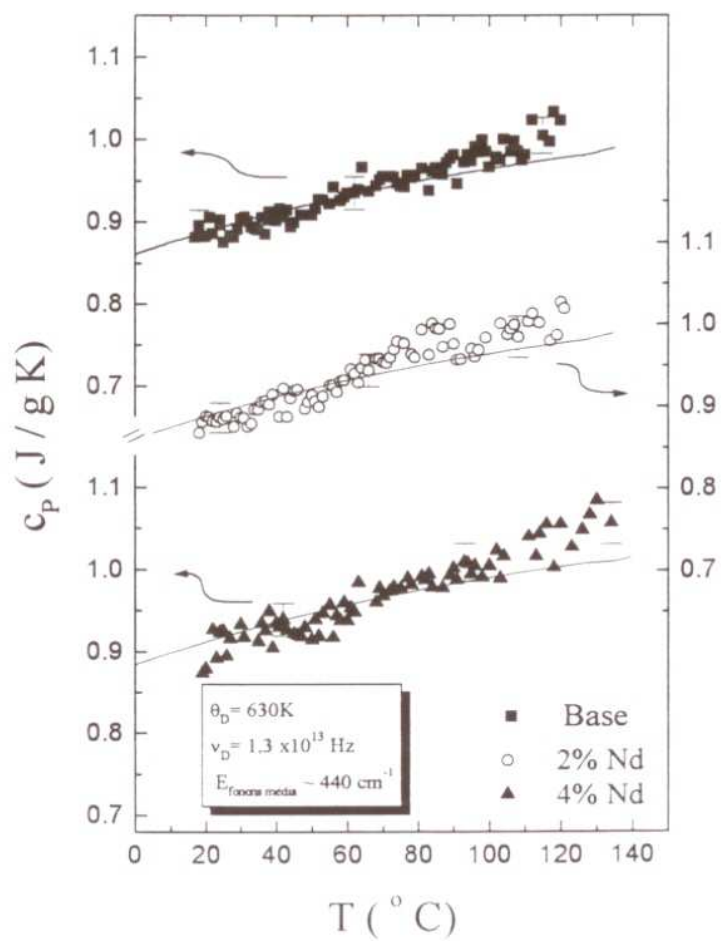


Figura 21 – Calor específico do vidro aluminato de cálcio em função da temperatura.

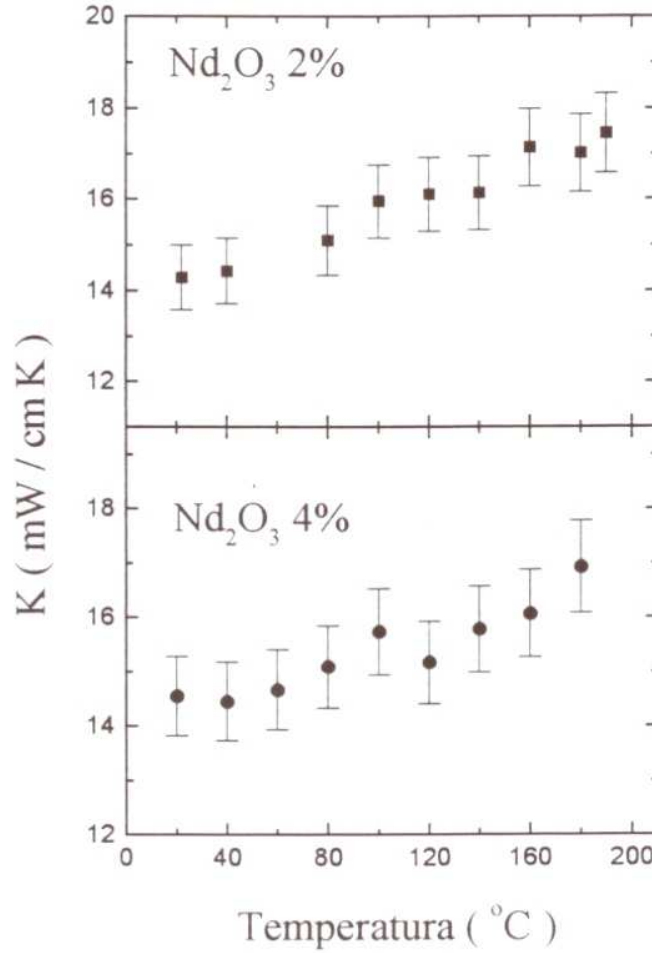


Figura 22 – Condutividade térmica em função da temperatura.

Observa-se que quando a temperatura atingiu 180 °C, houve um aumento na condutividade térmica de aproximadamente 15 % do seu valor inicial. Conhecendo-se a condutividade térmica e usando o valor de ds/dT deste vidro, determinado anteriormente como sendo $6.2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, a eficiência quântica das amostras em função da temperatura pode ser obtida, através da equação abaixo, figura 23.

$$\theta = \frac{P_e A_e I_0}{K \lambda_p} \left(\frac{ds}{dT} \right)_p \left(1 - \phi \frac{\lambda_e}{\langle \lambda_{em} \rangle} \right) \quad (4.9)$$

O valor de ϕ para as duas amostras variou de 0.92 para em torno de 0.60, o que implica em uma redução de aproximadamente 30% na emissão de luz das amostras.

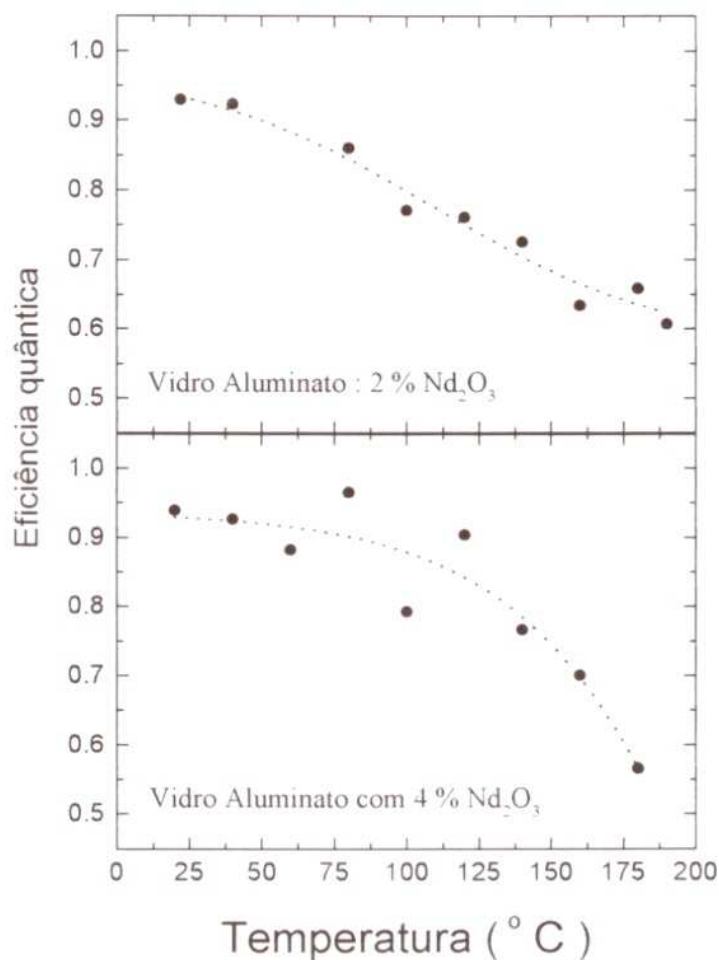


Figura 23 – Eficiência quântica em função da temperatura. A linha pontilhada é apenas um guia visual

Esta é a primeira vez que este procedimento é adotado para se determinar a eficiência quântica em função da temperatura, sendo portanto um novo método para se monitorar a diminuição da fluorescência do material em função da temperatura. Além disso, o resultado é também obtido pela primeira vez no vidro aluminato de cálcio e será muito útil

durante o processo de avaliação das potencialidades deste vidro como candidato a ser utilizado no desenvolvimento de um laser a partir deste material. É sabido que estes lasers são resfriados durante a operação e que a temperatura do meio ativo durante o funcionamento do laser é inferior a 200°C.

O método atualmente empregado na literatura para avaliar a eficiência quântica de sólidos dopado, chamado de Judd-Ofelt, depende da determinação do tempo de vida fluorescente do elemento absorvedor. Este procedimento apresenta várias limitações. A primeira e mais importante é que para uma avaliação completa da fluorescência é necessário investigar todas as linhas de emissão do elemento dopante e, portanto, dependeria da calibração do detector para todos os respectivos comprimentos de onda. Além disso, neste processo o tempo de vida é obtido através de uma função temporal que é adequada apenas para um sistema de dois níveis, que não é realista para o caso dos íons de Nd^{3+} .

É importante ressaltar que a ELT determina a eficiência quântica total da amostra, enquanto o método de Judd-Ofelt fornece a eficiência de emissão a partir do nível $^4\text{F}_{3/2}$. Neste sentido, a utilização da espectroscopia de lente térmica para a determinação da eficiência quântica é vantajosa porque nesta técnica a luz que foi absorvida e convertida em calor é quem gera o sinal, sendo portanto independente da medida de fluorescência. Assim, a ELT é uma técnica complementar ao método de Judd-Ofelt.

Uma avaliação do erro nesta medida deve incluir os desvios que ocorrem em todas as medidas complementares que são necessárias para a obtenção do resultado final. Fazendo a propagação dos erros de cada parâmetro observamos que o erro estimado na determinação da eficiência quântica é de aproximadamente 20%. Embora grande, este desvio não é maior do que o obtido através do método de Judd-Ofelt, que é superior a 20%[49].

Em conclusão, neste capítulo através da espectroscopia de lente térmica combinada com medidas complementares de calor específico e coeficiente de expansão térmica, a difusividade térmica das amostras base, 2 % e 4 % de Nd_2O_3 e a eficiência quântica das duas amostras do vidro aluminato de cálcio dopadas com 2 % e com 4 % de Nd_2O_3 foram

determinadas em função da temperatura. Os resultados mostraram que o valor de ϕ diminuiu de aproximadamente 30% quando a temperatura da amostra foi aumentada até 180 °C. Esta é primeira vez que a ELT é utilizada para determinar a eficiência quântica em função da temperatura, sendo portanto um novo método de investigação para materiais fluorescentes.

5. Conclusões

Neste trabalho, através da utilização da Espectroscopia de Lente Térmica combinada às medidas complementares de densidade, micro-dureza de Vickers e calor específico, investigamos os efeitos da substituição de Al_2O_3 por Nd_2O_3 nas propriedades termo-ópticas de vidros de aluminato de cálcio com baixa concentração de sílica. Através da ELT foram determinados os valores da difusividade térmica das amostras em função da concentração do Nd_2O_3 . Pela primeira vez foi determinado o valor de ds/dT deste vidro. O valor encontrado concorda com o encontrado na literatura para outros vidros oxidados ($\approx 5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$). A influência da dopagem destes terras raras na difusividade térmica, na condutividade térmica e na micro-dureza de Vickers foi semelhante, provocando um decréscimo de aproximadamente 8% nestas propriedades a partir da amostra não dopada para a amostra dopada a 5% de Nd_2O_3 . No caso da densidade houve um aumento em seu valor também de aproximadamente 8% a partir da amostra não dopada para a dopada com 5% Nd_2O_3 . Este resultado indica que os íons Nd^{3+} atuam como modificadores de rede no vidro. Esta interpretação para o papel desempenhado pelos íons terras-raras está de acordo com as medidas complementares de análises térmicas em nossas amostras nas quais um decréscimo de T_g foi observado com aumento de concentração da dopagem. Observamos ainda que a mudança da micro-dureza da amostra, como função da concentração de Nd_2O_3 , está linearmente correlacionada com as mudanças da difusividade térmica, da temperatura de transição do vidro, e da densidade da amostra.

A partir dos valores de θ para a amostra com 4% Nd_2O_3 determinamos o valor de ds/dT pela primeira vez para este vidro. Observamos que embora dn/dT seja negativo ds/dT foi positivo. Usando os valores dos coeficiente de expansão térmica obtivemos, pela primeira vez, a polarizabilidade eletrônica das amostras. Este resultado indica que através de modificações na composição do vidro-base e consequentemente nos valores de β e de ϕ

pode-se obter um vidro com ds/dT próximo de zero, ou seja, um vidro atérmico.

A espectroscopia de lente térmica combinada com medidas complementares de calor específico e do coeficiente de expansão térmica foram utilizadas para determinar a eficiência quântica em função da temperatura das duas amostras do vidro aluminato de cálcio dopadas com 2 % e com 4 % de Nd_2O_3 . Os resultados mostraram que o valor de ϕ diminuiu aproximadamente 30% quando a temperatura da amostra foi aumentada até 180 °C. Esta é a primeira vez que a eficiência quântica de amostras sólidas é determinada através da ELT, sendo este, portanto um novo método para a determinação deste parâmetro em função da temperatura. Para materiais que são utilizados como meio ativo para lasers, a eficiência quântica é um dos parâmetros mais importantes, uma vez que determinará a eficiência do laser projetado. Nossos resultados indicam que a ELT poderá ser utilizada para estes estudos em outros materiais ópticos.

Perspectivas de estudos futuros

A partir dos resultados deste trabalho destacamos as possíveis aplicações futuras para a Espectroscopia de Lente Térmica:

- 1 – Ampliar sua utilização como uma sonda local para o estudo de outros dopantes em vidros, tanto em função da concentração, como em função da temperatura.
- 2 – Através da mudança do comprimento de onda tanto do laser de excitação como do de prova investigar a dependência da eficiência quântica em relação ao comprimento de onda utilizado.
- 3 – Utilizar a ELT no estudo de polímeros fluorescentes.

Dos resultados apresentados nesta dissertação, até o momento publicamos os seguintes trabalhos:

- 1 - Baesso, M.L., Bento, A.C., Duarte, A.R., Neto, A.M., Miranda, C.M., Sampaio, A.J., Catumda, T., Gama, S., Gandra, F.C.G., J. Appl. Phys. **85** 8112(1999).

- 2 – Bento, A.C., Duarte, A.R., Pereira, J.R.D., Lima, S.M., Catunda, T., Baesso, M.L. Temperature dependence of fluorescence quantum efficiency in solids determined by Thermal lens Spectrometry. Anais da X International Conference on Photoacoustic and Photothermal Phenomena. Rome Agosto 1998.

6. Referências Bibliográficas

1. Maiman, T.H., Nature, **187** 493 (1960)
2. Gordon, J.P., Leite, R.C.C., Moore, R.S., Porto, S.P.S., and Whinnery, J.R. Bull. Am. Phys. Soc. **9** 501 (1964)
3. Gordon, J.P., Leite, R.C.C., Moore, R.S., Porto, S.P.S., and Whinnery, J.R. Appl. Phys. **36** 3 (1965)
4. Dabby, F.W., Gutafson, T.K., Whinnery, J.R., Kohanzadeh, Y., Kelley, L.P., Appl. Phys. Lett. **16**, 362 (1970)
5. Hu, C., Whinnery, J.R., Appl. Opt. **12** 72 (1973)
6. Higaishi, T., Imasaka, T., Ishibashi, N., Anal. Chem. **55** 1907 (1983).
7. Shen, J. "Theoretical Modelling of Photothermal Lens Spectrometry and Its Experimental Applications", tese de doutoramento apresentada a University of Manchester-Inglaterra, 1993
8. Bialkowski, S.E., "Photothermal Spectroscopy Methods for Chemical Analysis", John Wiley & Sons, INC. 1996.
9. Baesso, M.L., Bento, A.C., Duarte, A.R., Neto, A.M., Miranda, C.M., Sampaio, A.J., Catunda, T., Gama, S., Gandra, F.C.G., J. Appl. Phys. **85** 8112 (1999)
10. Long, M.E., Swofford, R.L., Albrecht, A.C., Science **191** 183 (1976)
11. Nakanishi, K., Imasaka, T., Ishibashi, N., Anal. Chem. **57** 1219 (1985)
12. Harris, J.M., Dovichi, N.J., Anal. Chem. **52** 659A (1980).
13. Shen, J., Lowe, R.D., Snook, R.D., Chem. Phys. **165** 385 (1992)
14. Shen, J., Baesso, M.L., Snook, R.D., J. Appl. Phys. **75** 3738 (1994)
15. Baesso, M.L., Shen, J., Snook, R.D., J. Appl. Phys. **75** 3732 (1994)
16. Baesso, M.L., Bento, A.C., Andrade, A.A., Sampaio, J.A., Pecoraro, E., Nunes, L.A.O.,

- Catunda,T., Gama.S., Phys. Rev. B **57** 10545(1998)
17. Dovichi,N.J., Harris,J.M., Anal.Chem. **53** 106(1981)
 18. Jansen,K.L., Harris,J.M., Anal.Chem. **57** 1698(1985)
 19. Shen,J., Snook,R.D., Anal.Proc. **26** 403(1989)
 20. Swofford,R.L., Long,M.E.,Albrecht,A.C., J. Chem. Phys. **65** 179(1976).
 21. Darée,K., Opt.Communi.**4** 238(1971)
 22. Shen,J., Snook,R.D., Chem. Phys. Lett. **155** 583(1989)
 23. Brannon, J.H. , Madge, D., J.Phys. Chem. **82**, 705 (1989)
 24. Sparks,M., J. Appl. Phys.**42** 5029(1971)
 25. Reisfeld,R., Jorgensen,C.K., "Lasers and Excited States of Rare Earths"Springer-Verlag 1977
 26. Baesso,M.L., Bento,A.C., Andrade,A.A., Sampaio,J.A., Catunda,T., Gama.S., J. Non-Cryst. Solids **219** 139(1997)
 27. Baesso,M.L., "Influência dos íons de metais de transição em vidros de aluminato de cálcio e soda-lime", tese de mestrado apresentada ao IFGW-Unicamp 1987.
 28. Sampaio,J.A., "Investigação de vidros aluminato de cálcio dopados com íons terras-raras", tese de mestrado apresentada ao IFGW-Unicamp 1997.
 29. Sousa,D.F., Zonetti,L.F.C., Bell,M.J.V., Sampaio,J.A., Nunes,L.A.O., Baesso,M.L., Bento,A.C., Miranda,L.C.M., Appl. Phys. Lett. **74** 908(1999).
 30. Whinnery,J.R., Miller,D.T., Dabby,F., IEEE J. Quantum Electron. **QE-3** 382(1967)
 31. Akhmanov,S.A., Krindach,D.P., Migulin, A.V., Sukhorukov,A.P., Khokhlov,R.V., IEEE J. Quantum Electron, **QE-4** 568(1968)
 32. Sheldon,S.J., Knight,L.V., Thorne,J.M., Appl. Opt. **21** 1663(1982).
 33. Wu.S., Dovichi,N.J., Appl. Phys. **67** 1170(1990)
 34. Koechner,W., "Springer Series in Optical Sciences, Solid-State Laser Engineering, 4th 1996
 35. Pereira,J.R.D., "Espectroscopia de Lente Térmica aplicada ao estudo de Cristais Líquidos " ,tese de mestrado apresentada ao IFGW-Unicamp 1997.
 36. Lima.S.M., "Aplicações da técnica de Lente Térmica em materiais ópticos",tese de mestrado apresentado ao Instituto de Física de São Carlos – USP, 1999.

37. Carslaw, H.S., Jaeger, J.C., "Conduction of heat in solids" 2ª edição, Clarendon Press, Oxford, 1959
38. A. E. Sigman, *"Introduction to Lasers and Masers"*, 2nd Ed., McGraw-Hill, New York, 1971.
39. Ofelt, G.S., J. Chem. Phys. **37** 511(1962)
40. Judd, B.R., Phys. Rev, **127** 750(1962)
41. Stanworth, J.E., J. Soc. Glass Technol. **32** 1549(1948)
42. Sun, K.H., Glass Ind. **27** 552-554, 581-590(1946)
43. Hafner, G.Y., Kreidl, N.J., Weidel, R.A., J. Am. Ceram. **41** 315(1958)
44. Dawy, J.R., Glass Technol. **19** 32(1978)
45. King, W.A., Shelby, J.E., Phys. Chem. Glasses **37** 1(1996)
46. Gavin, D.L., Chung, K.H., Bruce, A.J., Moynihan, C.T., Drexhage, M.G. and Bayomi, O.H.E., Com. Of the Am. Ceramic. Soc. **C-182** (1982).
47. Azechi, L.S., Costa, R.F., Medina, A.N., Gandra, F.C.G. Gandra, Rev. Bras. De Fisica de Inst. **10**, 70 (1995).
48. Kohli, J.T., Shelby, J.E., Phys. Chem. Glasses **32** 67(1991)
49. Shelby, J.E., Kohli, J.T., J. Am. Ceram. Soc. **73** 39 (1990)
50. Prod'homme, L., Phys. Chem. Glasses **1** 119(1962)
51. Digonnet, M.J.F., "Rare Earth Doped Fiber Lasers and Amplifiers (Marcel Dekker, New York), 1993.