UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ

PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Edi Junior Peliçon

APLICAÇÃO DA ESPECTROSCOPIA DE LENTE TÉRMICA PARA A DETERMINAÇÃO DA EFICIÊNCIA QUÂNTICA DA FLUORESCÊNCIA DE SÓLIDOS EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA

Este exemplar compreende a redação final da Dissertação de Mestrado defendida pelo aluno Edi Junior Peliçon

Maringá, 09 de março de 2001.

Banca Examinadora:

Prof. Dr. MauroLuciano Baesso– presidente

Prof. Dr. Norberto Cella

Prof. Dr. Antonio Carlos Bento

Maringá-PR., Março - 2001.

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ

PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Edi Junior Peliçon

Aplicação da espectroscopia de Lente Térmica para a determinação da eficiência quântica da fluorescência de sólidos em função da temperatura

Orientador: Prof. Dr. Mauro Luciano Baesso

Dissertação apresentada ao Departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá como requisito parcial para a obtenção do Título de Mestre

Maringá, março de 2001.

Dedicatória

Dedico este trabalho a Adriana, sem a qual o mundo certamente perderia muito de sua graça.

Agradecimentos

A Deus, que me estendeu a mão e me guiou nesta minha caminhada.

Aos meus pais. Minha mãe, que nunca deixou de acreditar na minha capacidade; meu pai, que mesmo ausente agora, deixou comigo os ensinamentos para uma vida digna e vitoriosa.

Ao Prof. Dr. Mauro Luciano Baesso pela paciência, dedicação e ensinamentos a mim transmitidos, sem os quais este trabalho não teria se constituído.

Ao Prof. Dr. Antonio Medina Neto pela co – orientação, amizade e dedicação.

Aos colegas do mestrado pelo companheirismo.

Ao povo brasileiro, que através do pagamento de seus impostos, permitiu a CAPES me oferecer o suporte financeiro.

Enfim, a todos os que colaboraram, direta ou indiretamente, para a realização deste trabalho.

Resumo

A eficiência quântica de fluorescência, definida como a probabilidade de emissão de um fóton por fóton absorvido, é um parâmetro fundamental na caracterização de um material para aplicações ópticas. Seu valor absoluto, no entanto, é de difícil avaliação por meio das técnicas convencionais, conforme demonstra a literatura corrente. Isso tem motivado a busca de métodos alternativos para a sua determinação. É nesse contexto que a Espectroscopia de Lente Térmica foi introduzida recentemente por nosso grupo como um novo método para medidas de eficiência quântica em sólidos à temperatura ambiente.

A técnica de Lente Térmica baseia-se nos efeitos térmicos produzidos pela absorção de radiação laser e pela consequente geração de calor num dado material, induzindo um perfil de temperatura radial ao longo do feixe com uma distribuição espacial gaussiana de índice de refração, semelhante à de uma lente. Por ser uma técnica remota, permite a manipulação das condições a que a amostra está submetida durante a medida e, assim, os experimentos podem ser realizados em função da temperatura.

O objetivo principal deste trabalho é introduzir a espectroscopia de Lente Térmica para determinar a eficiência quântica de sólidos fluorescentes em função da temperatura. Os experimentos foram realizados em amostras de vidro aluminosilicato de cálcio dopadas com diferentes concentrações de Nd_2O_3 no

intervalo de temperatura entre 20 °C e 200 °C. A escolha deste intervalo de temperatura foi motivada por nosso interesse em utilizar o referido material como meio ativo para um protótipo de laser de estado sólido, e 200 °C é o limiar de temperatura do meio ativo durante a operação do laser.

Os vidros foram preparados com a seguinte composição (em peso): 47.4 % CaO, (41.5 % - X) Al_2O_3, 7.0 % SiO_2 e 4.1 % MgO, dopados com Nd_2O_3(X) com X = 0.5 %, 2.0 %, 3.0 %, 4.5 % e 5.0 %.

Utilizamos a espectroscopia de Lente Térmica na configuração de feixe duplo no modo descasado para deteminar a difusividade térmica e a diferença de fase do feixe de prova em função da temperatura, fazendo posteriormente medidas complementares de calor específico e coeficiente de absorção óptica em função da temperatura, o que possibilitou o cálculo da condutividade térmica em função da temperatura.

De posse destes parâmetros e ainda do valor da variação do caminho óptico com a temperatura (ds/dT), obtido em trabalhos anteriores, calculamos a eficiência quântica de fluorescência em função da temperatura. Os resultados mostraram uma queda neste parâmetro com o aumento da temperatura que variou de 15.2 % para a amostra dopada com 0.5 % de Nd_2O_3 até 59.7 % para a amostra dopada com 5.0 % de Nd_2O_3. Esta diminuição no valor da eficiência quântica com o aumento da temperatura pode ser atribuída principalmente ao aumento na taxa de relaxação não – radiativa via interação íon – íon, e em menor escala, ao processo de relaxação multifonon.

Este trabalho, além de comprovar a viabilidade da técnica de Lente Térmica como método para a deteminação da eficiência quântica de fluorescência em função da temperatura, fornece informações sobre as características favoráveis do aluminosilicato de cálcio para a utilização como meio ativo para laser de estado sólido, abrindo, portanto, novas perspectivas para estudos de outras matrizes, dopantes e intervalos de temperatura.

Abstract

Fluorescence quantum efficiency, defined as the ratio between the absorbed and the emitted light of a fluorescent material, is one of the most important properties of optical materials. Despite the fact that several methods have been developed to investigate the fluorescence quantum efficiency, the precise determination of its absolute value, especially for solid samples, has been shown to be very difficult. Therefore, the development of new methods to obtain more accurate values for this parameter is required. Recently, our group has introduced the two beam mode mismatched thermal lens spectrometry method to determine the absolute value of the fluorescence quantum efficiency in Nd_2O_3 doped low silica calcium aluminosilicate glasses. In this first work the fluorescence quantum efficiency was determined at room temperature.

The thermal lens method is based on the induced thermal lens effect in an partially transparent medium. The effect is created when an excitation laser beam passes through the sample and the absorbed energy is converted into heat, changing the optical path length and producing a lenslike optical element at the sample. One of the most important characteristics of the thermal lens method is that it is a remote technique, allowing, therefore, to perform the experiments as a function of the temperature.

The aim of this work is to apply the thermal lens spectrometry to determine the fluorescence quantum efficiency of fluorescent solids as a function of the temperature. The experiments were performed in low silica calcium aluminosilicate glasses doped with different concentrations of Nd_2O_3 in the temperature range from 20 °C up to 200 °C. Our choice for this temperature range was due to the fact that 200 °C is close to the temperature threshold at which the active media of solid state lasers operates.

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. The experiments were performed using the mode mismatched configuration in order to determine the temperature dependence of both the sample thermal diffusivity and the probe beam phase shift. From complementary measurements of specific heat the temperature dependence of the thermal conductivity was obtained. In addition, the optical absorption coefficient was determined using the same experimental set up adopted for the thermal lens measurements.

Combining the probe beam phase shift, the thermal conductivity and the optical absorption coefficient data, the temperature dependence of the sample fluorescence quantum efficiency was obtained. The results showed a decrease of 15.2 % in the value of this parameter for the sample doped with 0.5 wt % of Nd_2O_3 and 59.7 % for the sample doped with 5 wt % of Nd_2O_3 when the temperature was changed from 20 °C up to 200 °C. Our results suggest that this quenching of the fluorescence occurred as a consequence of the nonradiative relaxation mechanism induced by the ion-ion interaction processes.

In conclusion, in this work the absolute value of the fluorescence quantum efficiency was obtained as a function of the temperature in low silica calcium aluminosilicate glasses doped with different concentration of Nd_2O_3. Since this material is a candidate to be used as active medium for solid state lasers, the presented data provide information related to the working temperature and sample composition, which may be useful in the development

of more efficient lasers. The obtained results showed that the thermal lens technique is a promising method to be applied to determine the fluorescence quantum efficiency as a function of the temperature, indicating that it can be extended to measure this parameter in a wide range of fluorescent materials.

Índice

Capítulo 1.Introdução 1

Capítulo 2. O Efeito de Lente Térmica 3

2.1.O que é Lente Térmica 3

2.2.Desenvolvimento histórico 5

2.3.As possíveis configurações experimentais para a Lente Térmica 6

2.4.O modelo parabólico para a Espectroscopia de Lente Térmica 8

2.5. O modelo aberrante para a Espectroscopia de Lente Térmica na configuração descasada 11

2.5.1.A distribuição de temperatura ΔT na amostra induzida pelo feixe de excitação 13

2.5.2.Variação do caminho óptico (ds/dT) do feixe de prova 14

2.5.3.Propagação do feixe de prova 16

Capítulo 3.Eficiência Quântica de Fluorescência 21

3.1.Eficiência quântica a partir da Espectroscopia de Lente Térmica 23

Capítulo 4.Experimental 25

4.1.Arranjo experimental e descrição dos equipamentos 25

4.2.Procedimento experimental 27

4.3.Como determinar os parâmetros geométricos do sistema 29

4.4.Determinação do coeficiente de absorção óptica 32
4.5.Determinação da diferença de fase induzida pela Lente Térmica 33
4.6.Determinação do calor específico 34
4.7.O sistema aluminosilicato de cálcio 36
4.8.Preparação das amostras 40
Capítulo 5.Resultados e Discussão 43
Capítulo 6.Conclusões 64
6.1.Perspectivas para estudos futuros 65
6.2.Publicações decorrentes deste trabalho 65
Apêndice A.Características de um feixe gaussiano 66
Apêndice B.Variação do caminho óptico com a temperatura 69
Apêndice C.Condutividade térmica 73
Bibliografia 76
Cópia do trabalho publicado 79

Capítulo 1

Introdução

Com a descoberta do laser na década de 60 [1] os estudos sobre a interação da radiação com a matéria tiveram grande impulso, principalmente devido à sua alta densidade de potência proporcionada pela coerência e pela distribuição espacial de intensidade de luz do feixe. Muitos pesquisadores passaram, então, a utilizá-lo no estudo de materiais. Num mundo onde o laser é aplicado desde a construção civil até a medicina é natural que existam muitos grupos de pesquisa empenhados no estudo e desenvolvimento de novos materiais que possam proporcionar a construção de lasers mais eficientes e de menor custo, tornando os benefícios decorrentes de sua utilização mais acessíveis às camadas de menor poder aquisitivo da sociedade.

Nesse contexto apresentamos a *Espectroscopia de Lente Térmica* que utiliza a radiação laser como base para o estudo de propriedades termo-ópticas de materiais transparentes. Esta técnica, por ser remota, permite que se possa estudar as propriedades da amostra sob diversas condições, como variação da temperatura, por exemplo.

O objetivo deste trabalho é estudar o comportamento da eficiência quântica de fluorescência em função da temperatura do vidro aluminosilicato de cálcio dopado com vários teores do íon Nd^{3+}. Este parâmetro é um dos mais importantes na avaliação das potencialidades de um material no que se refere à sua utilização como meio ativo para laser de estado sólido. Para tanto utilizamos os valores da diferença de fase θ e do tempo característico de formação da Lente Térmica t_c (parâmetros fornecidos pela espectroscopia de Lente Térmica), bem como os resultados de medidas complementares de calor específico c_p e densidade ρ para o cálculo da difusividade térmica D e da condutividade térmica K em função da temperatura, parâmetros essenciais para a determinação da eficiência quântica de fluorescência.

Além de sua boa emissão no infravermelho próximo, uma das linhas de emissão mais utilizadas na fabricação de laser para diversas aplicações, os vidros baseados no sistema aluminato de cálcio têm atraído considerável atenção nos últimos anos pela

sua baixa perda de energia por espalhamento [2] e por sua alta resistência, maior que a dos vidros fosfatos que são, atualmente, os mais usados na fabricação de lasers. Soma-se a isto sua alta eficiência quântica de fluorescência, que constitui-se numa das características mais desejáveis para materiais passíveis de serem usados como meio ativo de lasers de estado sólido. Além disso, o estudo das propriedades físicas deste vidro é de interesse de nosso grupo de pesquisa, uma vez que um pedido de patente deste sistema foi solicitado recentemente pelo nosso grupo.

Para a realização deste trabalho a espectroscopia de Lente Térmica foi usada na configuração de feixe duplo no modo descasado. O princípio básico da técnica de Lente Térmica, bem como o seu desenvolvimento histórico; as várias configurações possíveis; o modelo teórico utilizado, proposto por Shen et al [3] e todo o seu desenvolvimento matemático serão apresentados no Capítulo 2.

A aplicação da Lente Térmica como um novo método para o estudo da eficiência quântica de fluorescência é descrita no Capítulo 3.

No Capítulo 4 apresentamos os equipamentos e descrevemos os métodos experimentais utilizados.

Os resultados obtidos para os vidros de aluminosilicato de cálcio dopados com diferentes concentrações do íon Nd^{3+} são apresentados e comentados no Capítulo 5 e as conclusões do trabalho são encontradas no Capítulo 6.

Capítulo 2

O Efeito de Lente Térmica

Descoberto quase que por acaso, não é por acaso que o Efeito de Lente Térmica é hoje um dos métodos mais sensíveis de espectroscopia. Por se tratar da base para o desenvolvimento deste trabalho, dedicaremos este capítulo à sua descrição, desenvolvimento e à construção do modelo teórico para o tratamento dos dados experimentais.

2.1 O que é Lente Térmica?

A Lente Térmica insere-se num conjunto de técnicas denominado *Técnicas Fototérmicas*. Estas caracterizam-se fundamentalmente pela medida do calor gerado num determinado material pela absorção de radiação laser.

Quando um feixe laser de perfil gaussiano (Apêndice A) passa pelo material, produz um aquecimento local com uma distribuição radial de temperatura, a qual induz uma mudança na densidade da mesma e, consequentemente, no seu índice de refração. O perfil desta variação de índice de refração apresenta-se similar à distribuição gaussiana da intensidade de luz do laser e também ao perfil de índice de refração de uma lente. Daí a denominação *Efeito de Lente Térmica* [4, 5].

À medida que o efeito de Lente Térmica foi sendo estudado de forma a otimizá-lo, revelou-se uma ferramenta extremamente poderosa para a caracterização de materiais transparentes e, devido à sua alta sensibilidade, ideal para a detecção de dopantes em espécies químicas orgânicas e inorgânicas [6, 7, 8], medidas de espectro de absorção [9], das propriedades térmicas da amostra, sendo também empregada para a determinação da eficiência quântica de fluorescência sem a necessidade de amostras padrão [10, 11]. Nesse sentido a utilização do efeito dá origem ao que chamamos de *Espectroscopia de Lente Térmica*.

Se a amostra, na presença do efeito, comporta-se como uma lente, esta, consequentemente, ocasionará uma mudança no caminho óptico de um feixe laser que passe

por ela. A figura 2.1 mostra esquematicamente o comportamento de um feixe laser ao cruzar uma amostra com e sem o efeito de Lente Térmica.

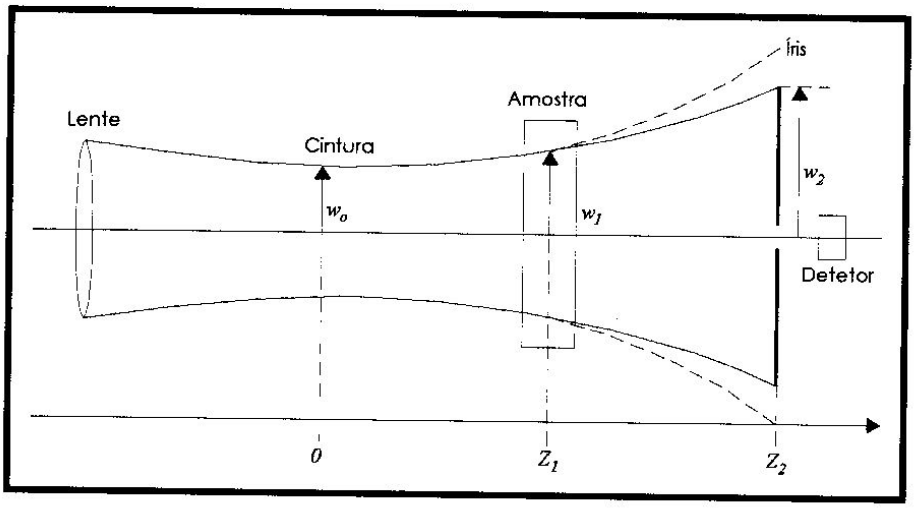

*Figura 2.1.*Divergência de um feixe laser ocasionada pelo efeito de Lente Térmica (linha tracejada)

A variação na intensidade de luz do feixe laser ocasionada pela Lente Térmica ocorre em intervalos de tempo da ordem de milissegundos e a curva obtida (I x t) é conhecida como sinal característico de lente térmica. Esta curva pode ser exemplificada pela figura 2.2.

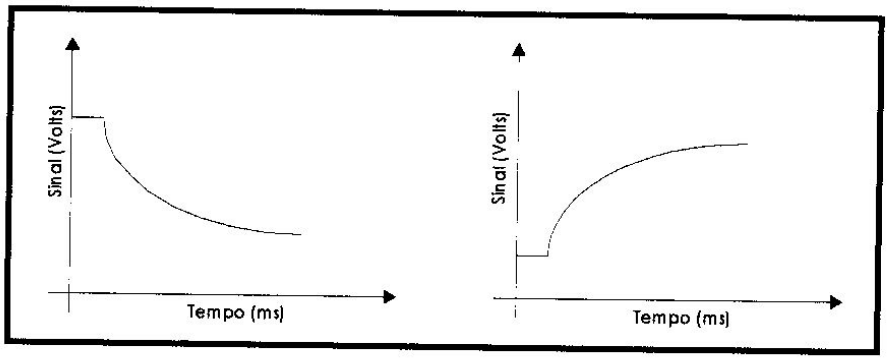

*Figura 2.2.*Sinal característico de Lente Térmica. Na curva decrescente, temos uma lente divergente; na curva crescente, uma lente convergente

Não devemos perder de vista o fato de que a Lente Térmica é uma técnica remota, o que permite uma manipulação das condições a que a amostra está submetida durante a medida. Podemos, por exemplo, variar a temperatura da amostra, como fizemos no presente trabalho; aplicar campo magnético; ou fazer uma série de experiências de acordo com as propostas de estudo em questão.

O efeito de Lente Térmica constitui-se num dos principais fatores determinantes da eficiência dos lasers, uma vez que está sempre presente no seu meio ativo provocando

distorção no caminho óptico do feixe laser. Por isso a espectroscopia de Lente Térmica tem sido amplamente utilizada no estudo de materiais candidatos a meio ativo para lasers de estado sólido. Dentre esses materiais os mais estudados têm sido os vidros ópticos [12, 13, 14, 15].

A técnica de Lente Térmica para a caracterização de materiais quanto à suas propriedades ópticas e térmicas será apresentada nas seções subsequentes.

A Espectroscopia Fotoacústica, a Radiometria Optotérmica e a Espectroscopia de Deflexão do Feixe Fototérmico pertencem à mesma família da Lente Térmica e são importantes à medida que podem produzir resultados complementares.

2.2 Desenvolvimento Histórico

Em 1964, três anos depois do desenvolvimento do primeiro laser, observou-se pela primeira vez o efeito de Lente Térmica. A descoberta se deu nos laboratórios da Bell Telephone, em New Jersey, por um grupo de pesquisadores que incluia os físicos brasileiros Rogério C. C. Leite e Sérgio P. S. Porto [4]. Ao estudar o comportamento de líquidos e vidros inseridos dentro da cavidade de um laser de He-Ne (a experiência era feita dentro da cavidade devido à maior densidade de potência) eles observaram o aparecimento de um decaimento transiente no osciloscópio provocado pela divergência do feixe laser. A figura 2.3 mostra o transiente observado pelos pesquisadores.

Numa publicação posterior, em 1965, este mesmo grupo concluiu que o efeito de Lente Térmica poderia ser usado para a determinação de pequenas absorbâncias [5].

Rieckhoff [16] realizou a primeira montagem experimental para a Lente Térmica extracavidade, quando observou uma divergência induzida em um laser de He-Ne por uma célula com $98cm$ de comprimento, contendo uma série de solventes puros.

Em 1973, Whinnery e Hu [17] demonstraram que o efeito de Lente Térmica extracavidade oferecia uma série de vantagens sobre o intracavidade. Do ponto de vista teórico ele apresenta um tratamento mais simples. Do ponto de vista experimental o arranjo é mais fácil de ser realizado e poderia ser usado para o estudo de materiais extremamente transparentes, oferecendo maior reprodutibilidade dos resultados obtidos, uma vez que se tem maior controle sobre os parâmetros experimentais. Nos primeiros testes extracavidade já se obteve o coeficiente de absorção óptica do álcool da ordem de $10^{-4}cm^{-1}$, o que, até então, não poderia ser obtido através da espectroscopia convencional.

Gordon et al. [4] desenvolveram o primeiro modelo teórico para a Lente Térmica. Era o chamado Modelo Parabólico que será discutido na seção 2.4.

Sheldon et al. [18] foram os primeiros a considerar a natureza aberrante do efeito de Lente Térmica usando a teoria de difração para encontrar uma expressão para a

intensidade do centro do feixe no campo distante (detector).

Fang e Swofford [19] aumentaram a sensibilidade do método usando um sistema de dois feixes, um para formar a lente e outro para prová-la, com cinturas não coincidentes ou *descasadas* na amostra.

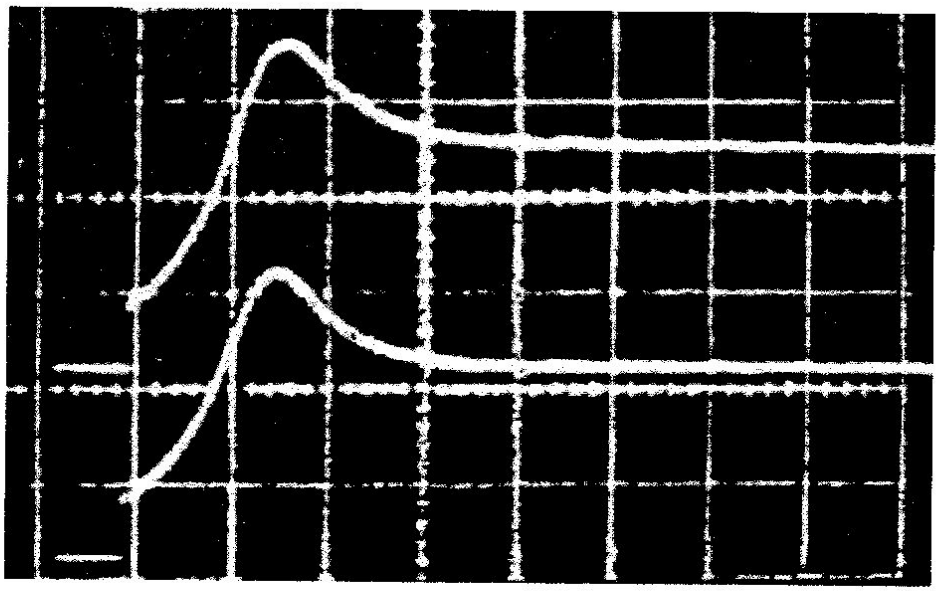

*Figura 2.3.*Transiente observado no sinal do laser pelos pesquisadores da Bell Telephone

Berthould et al. [20] desenvolveram um modelo teórico para este arranjo com dois feixes no modo descasado.

Shen et al. [3] desenvolveram recentemente um modelo quantitativo para a Lente Térmica que se aplica a medidas no estado estacionário e resolvidas no tempo, e com experimentos de feixe único ou feixe duplo, na configuração de modo casado ou descasado, sendo, portanto, um modelo bastante flexível. Este é o modelo por nós adotado para a concepção deste trabalho.

2.3 As possíveis configurações experimentais para a Lente Térmica

Como vimos na seção anterior, desde a sua descoberta o efeito de Lente Térmica tem sido estudado por muitos pesquisadores com o intuito de otimizá-lo como técnica espectroscópica conseguindo assim maior precisão na caracterização de materiais quanto às suas propriedades ópticas e térmicas. Nesse sentido, várias configurações foram testadas: a configuração de feixe único; a configuração com dois feixes no modo casado e a configuração com dois feixes no modo descasado. A figura 2.4 mostra esquematicamente os arranjos experimentais para estas configurações.

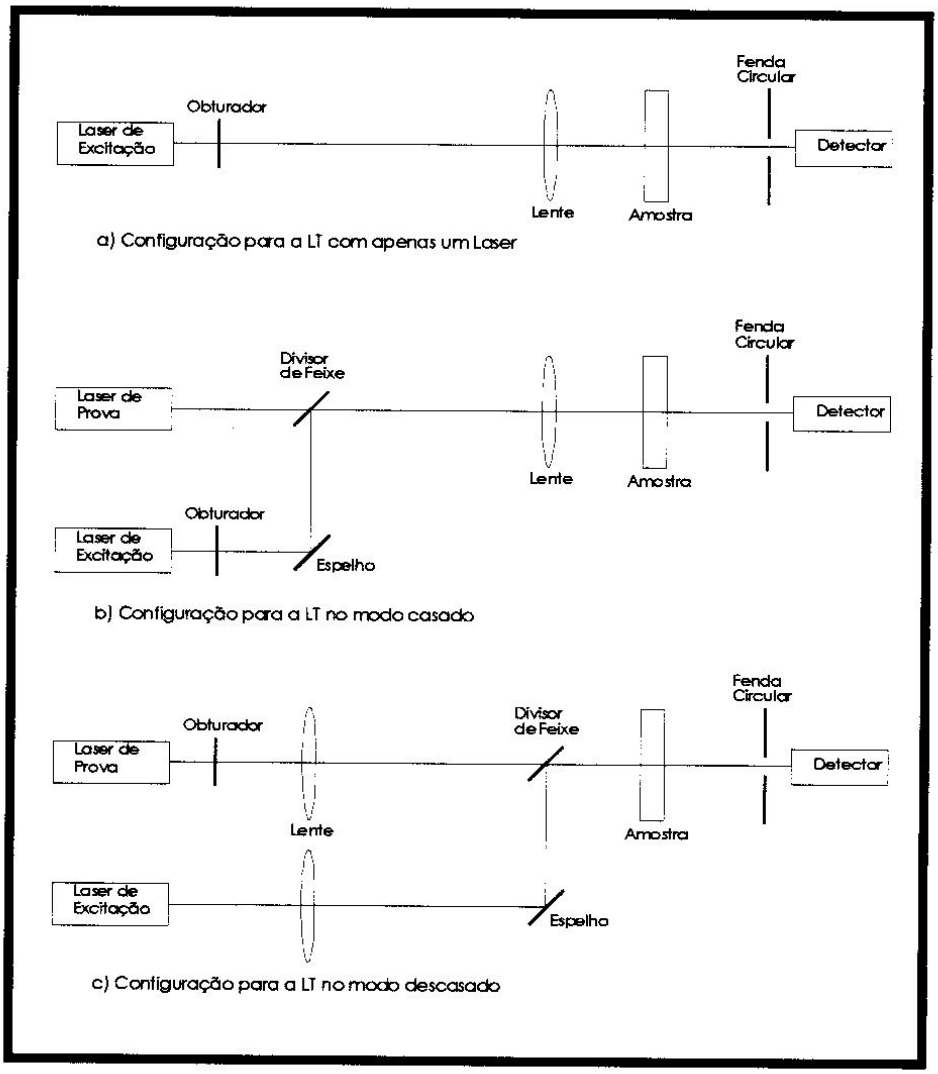

*Figura 2.4.*Diagrama esquemático das configurações para a espectroscopia de Lente Térmica

Na configuração de feixe único, um mesmo feixe laser é usado para gerar e provar a Lente Térmica. Esta foi a primeira configuração para a técnica.

Na configuração de dois feixes no modo casado ambos os feixes são focalizados na amostra por uma única lente tendo, nesta posição, o mesmo diâmetro.

A configuração com dois feixes no modo descasado conta com um laser para gerar o efeito (laser de excitação) e outro para prová-lo (laser de prova) focalizados na amostra com diâmetros diferentes. Esta configuração se mostrou mais sensível que as anteriores e foi por nós adotada para a realização deste trabalho.

2.4 O modelo parabólico para a Espectroscopia de Lente Térmica

Como visto, este foi o primeiro modelo para descrever o efeito de Lente Térmica. Segundo ele, a Lente Térmica formada é ideal, fina e de formato parabólico. Do ponto de vista térmico, a amostra é tratada como um meio infinito, tanto na direção axial como radial. O nome parabólico se deve à aproximação parabólica feita sobre a distribuição do índice de refração da amostra [4, 21].

A variação quadrática do índice de refração é dada por [21]:

$$n(r,t) \approx n_0 \left[1 + \delta \left(\frac{r}{w_1}\right)^2\right] \tag{2.1}$$

onde w_1é o raio do feixe na amostra, n_0 é o índice de refração da amostra antes da formação da Lente, r é a coordenada radial em relação ao centro do feixe e δ é dado por:

$$\delta = -\frac{w_1^2}{2LF} \tag{2.2}$$

com L sendo a espessura da amostra e F a distância focal da Lente Térmica formada.

A limitação deste modelo reside no fato de o raio do feixe ser considerado somente até $r = w_1$, contabilizando apenas 87% da energia do mesmo, não prevendo, portanto, os anéis de interferência observados no experimento durante a formação da Lente Térmica.

Outros modelos foram desenvolvidos na tentativa de remover esta limitação. Na próxima seção descreveremos o modelo aberrante, que utiliza a teoria de difração de Fresnel para o tratamento do efeito de Lente Térmica.

O tratamento matemático para se obter uma expressão para a distribuição de temperatura na amostra é o mesmo para ambos os modelos e será apresentado na seção seguinte. Esse tratamento permite que a distribuição de temperatura $\Delta T(r,t)$ seja escrita como [22]:

$$\Delta T(r,t) = \frac{PA}{4\pi K}\left\{\ln\left(1+\frac{2t}{t_c}\right) + \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\left(-\frac{2r^2}{w_1^2}\right)^m}{mm!}\left[1-\left(\frac{1}{1+\frac{2t}{t_c}}\right)^m\right]\right\} \tag{2.3}$$

onde P é a potência do laser, A o coeficiente de absorção óptica e K a condutividade térmica.

Esta expressão pode fornecer a variação de temperatura em qualquer posição na amostra e a qualquer tempo.

Na aproximação parabólica, consideramos apenas o termo para $m = 1$ na somatória (até a segunda ordem em r) e, então, reescrevemos a distribuição de temperatura como [5]:

$$\Delta T(r,t) \approx \frac{PA}{4\pi K}\left[\ln\left(1+\frac{2t}{t_c}\right) - \left(\frac{4t}{2t+t_c}\right)\frac{r^2}{w_1^2}\right] \tag{2.4}$$

A figura 2.5 [31] mostra o comportamento da distribuição de temperatura na aproximação parabólica em contraste com o modelo aberrante, que será visto a seguir.

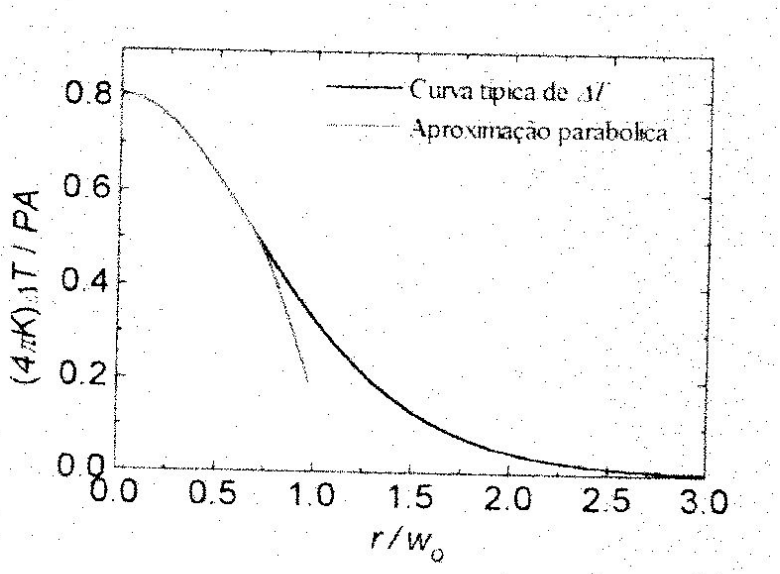

Figura 2.5. Distribuição radial de temperatura em função de r

Podemos perceber que, como dito anteriormente, as curvas da aproximação parabólica e do modelo aberrante coincidem até r igual a $\sim 87\%$ do valor de w.

Levando em conta a distribuição de temperatura (2.4), podemos escrever uma expressão para o índice de refração [21]:

$$n(r,t) = n_0 + \left(\frac{dn}{dT}\right)\frac{PA}{4\pi K}\left[\ln\left(1+\frac{2t}{t_c}\right) - \left(\frac{4t}{2t+t_c}\right)\frac{r^2}{w_1^2}\right] \tag{2.5}$$

Considerando a taxa $\left(\frac{dn}{dT}\right)$ pequena, o primeiro termo dos colchetes, independente de r, contribui com uma parte muito pequena para o índice de refração e pode ser desconsiderado.

Por comparação de (2.5) com (2.1), temos:

$$\delta = -\frac{1}{n_0}\left(\frac{dn}{dT}\right)\frac{PA}{\pi K}\left(\frac{t}{2t+t_c}\right) \tag{2.6}$$

Substituindo (2.6) em (2.2) encontramos a distância focal F da Lente Térmica em função do tempo t:

$$F(t) = F_\infty\left(1+\frac{t_c}{2t}\right) \tag{2.7}$$

com

$$F_\infty = \frac{n_0\pi K w_1^2}{PAL\left(\frac{dn}{dT}\right)} \tag{2.8}$$

onde L é a espessura da amostra.

Esta é a expressão para a distância focal da Lente Térmica com $t \to \infty$.

Considerando a amostra na posição confocal $Z_1 = Z_c = \frac{\pi w_0^2}{\lambda}$ (Apêndice A) onde w_0 é o raio do feixe na cintura e λ o comprimento de onda, e a posição do detector em Z_2, com $Z_2 \gg Z_c$ (a cintura do feixe está em $Z = 0$), o raio do feixe no detector durante a formação da Lente Térmica é dado por [23]:

$$w_2(t) = w_2(0)\left\{1+\frac{\theta}{1+\frac{t_c}{2t}}+\frac{1}{2}\left[\frac{\theta}{1+\frac{t_c}{2t}}\right]^2\right\}^{\frac{1}{2}} \tag{2.9}$$

com

$$\theta = -\frac{PAL}{\lambda K}\left(\frac{dn}{dT}\right) \tag{2.10}$$

A expressão para a intensidade do centro do feixe no detector é dada por [24]:

$$I(t) = I(0)\left\{1 + \frac{\theta}{1+\frac{t_c}{2t}} + \frac{1}{2}\left[\frac{\theta}{1+\frac{t_c}{2t}}\right]^2\right\}^{-1} \tag{2.11}$$

O sinal relativo de Lente Térmica é, então, dado por:

$$\Delta I = \frac{I(0) - I(\infty)}{I(\infty)} = \theta + \frac{1}{2}\theta^2 \tag{2.12}$$

As equações (2.11) e (2.12) são usadas para ajustar os dados experimentais e obter os parâmetros que caracterizarão a amostra quanto às suas propriedades termo-ópticas.

Este modelo, como dito anteriormente, não considera a natureza aberrante do efeito de Lente Térmica, não prevendo os anéis de interferência observados. Além disso, ele não é adequado para experimentos com feixe duplo no modo descasado, que é a configuração utilizada no presente trabalho. Adotamos, portanto, o modelo aberrante, que será descrito a seguir.

2.5 O modelo aberrante para a Espectroscopia de Lente Térmica na configuração descasada

Nesta configuração, utiliza-se dois lasers de perfil gaussiano: o feixe de excitação, que provoca o efeito lente por meio do aumento local de temperatura e a consequente variação no índice de refração da amostra, e o feixe de prova, que sofre uma mudança no seu caminho óptico induzida pela Lente Térmica.

A fim de iniciarmos a descrição do modelo vamos definir alguns parâmetros que aparecerão daqui por diante durante o seu desenvolvimento. Para tanto, consideremos a figura 2.6, que representa esquematicamente a posição dos feixes de excitação e de prova em relação à amostra e ao plano do detector. L_1e L_2 são lentes convergentes de distâncias focais Z_{0e} e Z_{0p} usadas para focalizar os feixes, w_{0e} e w_{0p} são os raios da cintura dos feixes de excitação e de prova, respectivamente, Z_1 é a distância da amostra à posição da cintura do feixe de prova, que é considerada como origem do eixo óptico Z, e Z_2 é a distância da amostra ao plano do detector.

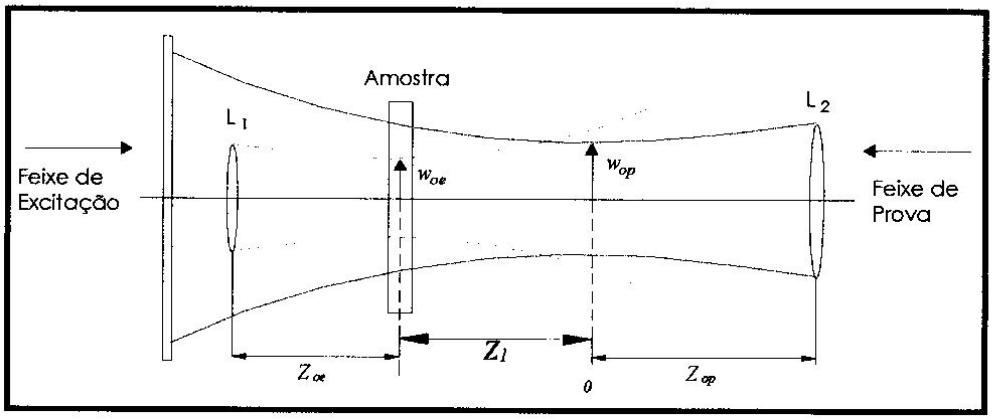

*Figura 2.6.*Representação esquemática da posição geométrica dos feixes de excitação e de prova em relação à amostra e ao plano do detector

É importante ressaltar que este modelo foi desenvolvido fazendo-se as seguintes considerações:

- A espessura da amostra deve ser pequena em relação às distâncias confocais dos feixes. Se estes apresentarem distâncias confocais diferentes, a consideração é válida para a menor distância confocal. Isto assegura que o diâmetro do feixe seja aproximadamente constante no interior da amostra;
- As dimensões da amostra devem ser maiores que o raio do feixe de excitação para evitar efeitos de borda. Shen e Snook [25] mostram que o modelo é válido para $w \leq 3a$, sendo a o raio da amostra;
- A potência absorvida pela amostra deve ser pequena a fim de evitar o aparecimento de correntes de convecção, no caso de amostras líquidas;
- O coeficiente de índice de refração $\frac{dn}{dT}$ deve ser constante no interior da amostra com o aumento da temperatura.

A completeza do modelo se dá com o estudo de três fatores importantes:

- A variação de temperatura ΔT no interior da amostra;
- A variação do caminho óptico $\frac{ds}{dT}$ induzida pelo aumento da temperatura (ΔT) e, consequentemente, a diferença de fase sofrida pelo feixe de prova;
- Finalmente, a propagação do feixe de prova após passar pela Lente Térmica induzida na amostra até o plano detector.

Cada um desses fatores será tratado quantitativamente nas subseções seguintes.

2.5.1 A distribuição de temperatura ΔT na amostra induzida pelo feixe de excitação

Um laser com perfil gaussiano TEM_{00} tem a sua intensidade dada por [26, 27]:

$$I(r) = \frac{2P_e}{\pi w_{0e}} \exp(\frac{-2r^2}{w_{0e}^2}) \tag{2.13}$$

onde P_e é a potência do feixe de excitação.

A quantidade de calor gerada por unidade de comprimento e por unidade de tempo pelo feixe de excitação na amostra entre r e $r + dr$ pode ser expressa por [5]:

$$Q(r) = 2\pi A I(r) r dr \tag{2.14}$$

Para um meio isotrópico, a equação de difusão de calor é escrita como [4, 28]:

$$\rho c_p \frac{\partial}{\partial t}[\Delta T(r,t)] - K\nabla^2[\Delta T(r,t)] = Q(r) \tag{2.15}$$

onde ρ é a densidade da amostra, c_p o calor específico e K a condutividade térmica.

As condições de contorno para esta equação são: $\Delta T(r,0) = 0$ e $\Delta T(\infty,t) = 0$ para $t > 0$; e a solução é dada por [5]:

$$\Delta T(r,t) = \int_0^\infty \int_0^t Q(r')G(r,r',t')dt'dr' \tag{2.16}$$

onde $G(r,r',t')$ é a função de Green dada por [28]:

$$G(r,r',t') = \frac{1}{4\pi K t'} \exp\left(-\frac{r^2+r'^2}{4Dt'}\right) J_0\left(\frac{rr'}{2Dt'}\right) \tag{2.17}$$

com $D = \frac{K}{\rho c}$ sendo a difusividade térmica da amostra e J_0 a função de bessel modificada.

Combinando as equações (2.13), (2.14), (2.16) e (2.17) podemos reescrever $\Delta T(r,t)$:

$$\Delta T(r,t) = \frac{2P_e A}{\pi \rho c w_{0e}^2} \int_0^t \frac{1}{1+\frac{2t'}{t_c}} \exp\left(-\frac{\frac{2r^2}{w_{0e}^2}}{1+\frac{2t'}{t_c}}\right) dt' \tag{2.18}$$

onde $t_c = \frac{w_{0e}^2}{4D}$ é chamado de *constante de tempo térmica característica.*

O parâmetro t_c corresponde ao tempo necessário para que o calor produzido pelo feixe de excitação atinja a posição $r = w_{0e}$ na amostra, ou, tempo de formação da Lente Térmica.

A equação (2.18) pode ser escrita em termos de uma série infinita:

$$\Delta T(r,t) = \frac{P_e A}{4\pi K}\left\{\ln\left(1+\frac{2t}{t_c}\right) + \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\left(-\frac{2r^2}{w_{0e}}\right)^m}{mm!}\left[1-\left(\frac{1}{1+\frac{2t}{t_c}}\right)^m\right]\right\} \tag{2.19}$$

Se tomarmos nesta equação apenas o primeiro termo ($m = 1$), retornamos ao modelo parabólico visto anteriormente.

Esta derivação para a variação de temperatura considera que toda a energia absorvida pela amostra é convertida em calor para a formação da Lente Térmica. Todavia, para materiais fluorescentes, parte da energia absorvida é reemitida na forma de luz e um fator que leve em conta esssa energia deve ser introduzido para adequar a distribuição de temperatura ΔT a esse tipo de material.

Tendo em vista que a fluorescência é um dos principais pontos de interesse do presente trabalho, abordaremos este assunto com mais detalhes no Capítulo 3.

2.5.2 Variação do caminho óptico ($\frac{ds}{dT}$) do feixe de prova

A variação do caminho óptico sofrida pelo laser de prova ao passar pela amostra é resultado da contribuição de dois fatores: a variação do índice de refração e a variação da espessura (para o caso de amostras sólidas).

O índice de refração em função do raio e do tempo é dado por [29]:

$$n(r,t) = n_0 + \frac{dn}{dt}\Delta T(r,t) \tag{2.20}$$

A figura 2.7 mostra esquematicamente como a espessura pode variar no processo de formação da Lente Térmica.

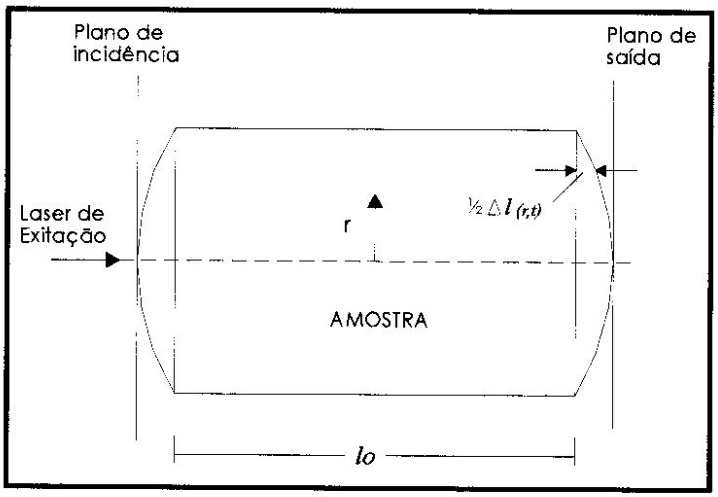

*Figura 2.7.*Comportamento da espessura da amostra durante o processo de formação da Lente Térmica

Podemos descrever o caminho óptico por meio da seguinte expressão [29]:

$$s(T) = n(T)l(T) \tag{2.21}$$

Depois da absorção da energia do feixe de excitação, a variação do caminho óptico relativo entre os planos de incidência e saída é:

$$\Delta s(r,t) = n(r,t)l(r,t) + [\Delta l(0,t) - \Delta l(r,t)] - n(0,t)l(0,t) \tag{2.22}$$

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

$$\Delta l(r,t) = \left(\frac{\partial l}{\partial T}\right)_{T_0} \Delta T(r,t) \tag{2.23}$$

Fazendo uma expansão em série de Taylor:

$$\Delta s(r,t) = l_0 \left[\frac{(n_0 - 1)}{l_0}\left(\frac{\partial l}{\partial T}\right)_{T_0} + \left(\frac{\partial n}{\partial T}\right)_{T_0}\right][\Delta T(r,t) - \Delta T(0,t)] \tag{2.24}$$

onde l_0 é a espessura da amostra e n_0 o índice de refração na temperatura inicial T_0.

A variação do caminho óptico com a temperatura é, então:

$$\frac{ds}{dT} = \left(\frac{n_0 - 1}{l_0}\right)\left(\frac{\partial l}{\partial T}\right)_{T_0} + \left(\frac{\partial n}{\partial T}\right)_{T_0} \tag{2.25}$$

A expressão para a variação do caminho óptico agora está completa, levando em consideração a mudança no índice de refração e na espessura da amostra com a temperatura.

O feixe de prova, ao passar pela Lente Térmica formada, experimentará esta variação sofrendo uma distorção na sua frente de onda. Esta distorção se apresenta como uma diferença de fase associada a $\Delta s(r,t)$ como se segue:

$$\Phi\frac{\lambda_p}{2\pi} = \Delta s(r,t) = l_0\frac{ds}{dT}\left[\Delta T(r,t) - \Delta T(0,t)\right] \tag{2.26}$$

$$\Phi = \frac{2\pi}{\lambda_p}l_0\frac{ds}{dT}\left[\Delta T(r,t) - \Delta T(0,t)\right] \tag{2.27}$$

com l_0 sendo a espessura da amostra e λ_p o comprimento de onda do laser de prova.

Introduzindo a distribuição de temperatura $\Delta T'(r,t)$ por meio de uma substituição de (2.18) em (2.27), temos:

$$\Phi = \frac{\theta}{t_c}\int_0^t \frac{1}{1+\frac{2t'}{t_c}}\left[1 - \exp\left(-\frac{\frac{2r^2}{w_{0e}^2}}{1+\frac{2t'}{t_c}}\right)\right]dt' \tag{2.28}$$

com

$$\theta = -\frac{P_e A l}{K\lambda_p}\frac{ds}{dT} \tag{2.29}$$

2.5.3 Propagação do feixe de prova

A amplitude complexa do campo elétrico do feixe de prova antes da formação da Lente Térmica na amostra pode ser escrita como [26]:

$$U_p(r,Z_1) = \sqrt{\frac{2P_p}{\pi}}\frac{1}{w_p}\exp\left[-i\frac{\pi}{\lambda_p}\left(2Z_1 + \frac{r^2}{R_{1p}}\right) - \frac{r^2}{w_p^2}\right] \tag{2.30}$$

A variação do caminho óptico com a temperatura é, então:

$$\frac{ds}{dT} = \left(\frac{n_0 - 1}{l_0}\right)\left(\frac{\partial l}{\partial T}\right)_{T_0} + \left(\frac{\partial n}{\partial T}\right)_{T_0} \tag{2.25}$$

A expressão para a variação do caminho óptico agora está completa, levando em consideração a mudança no índice de refração e na espessura da amostra com a temperatura.

O feixe de prova, ao passar pela Lente Térmica formada, experimentará esta variação sofrendo uma distorção na sua frente de onda. Esta distorção se apresenta como uma diferença de fase associada a $\Delta s(r,t)$ como se segue:

$$\Phi\frac{\lambda_p}{2\pi} = \Delta s(r,t) = l_0\frac{ds}{dT}\left[\Delta T(r,t) - \Delta T(0,t)\right] \tag{2.26}$$

$$\Phi = \frac{2\pi}{\lambda_p} l_0\frac{ds}{dT}\left[\Delta T(r,t) - \Delta T(0,t)\right] \tag{2.27}$$

com l_0 sendo a espessura da amostra e λ_p o comprimento de onda do laser de prova.

Introduzindo a distribuição de temperatura $\Delta T(r,t)$ por meio de uma substituição de (2.18) em (2.27), temos:

$$\Phi = \frac{\theta}{t_c}\int_0^t \frac{1}{1+\frac{2t'}{t_c}}\left[1 - \exp\left(-\frac{\frac{2r^2}{w_{0e}^2}}{1+\frac{2t'}{t_c}}\right)\right]dt' \tag{2.28}$$

com

$$\theta = -\frac{P_e A l}{K\lambda_p}\frac{ds}{dT} \tag{2.29}$$

2.5.3 Propagação do feixe de prova

A amplitude complexa do campo elétrico do feixe de prova antes da formação da Lente Térmica na amostra pode ser escrita como [26]:

$$U_p(r,Z_1) = \sqrt{\frac{2P_p}{\pi}}\frac{1}{w_p}\exp\left[-i\frac{\pi}{\lambda_p}\left(2Z_1 + \frac{r^2}{R_{1p}}\right) - \frac{r^2}{w_p^2}\right] \tag{2.30}$$

onde P_p é a potência do feixe de prova e R_{1p} é o raio de curvatura do feixe de prova na posição Z_1.

Depois de sofrer a diferença de fase (2.28), a amplitude do campo elétrico do feixe de prova ao emergir da amostra é dada por:

$$U_p(r,t) = B\exp\left[-i\left(\frac{\pi}{\lambda_p}\frac{r^2}{R_{1p}} + \Phi\right) - \frac{r^2}{w_p^2}\right] \tag{2.31}$$

com

$$B = \sqrt{\frac{2P_p}{\pi}}\frac{1}{w_p}\exp\left(-i\frac{2\pi}{\lambda_p}Z_1\right) \tag{2.32}$$

Devemos considerar aqui que a potência do feixe de prova absorvida pela amostra é desprezível se comparada com a potência do feixe de excitação.

Ao emergir do plano de saída da amostra o feixe de prova difratado propaga-se até o detector onde a amplitude do campo elétrico no seu centro, segundo a teoria de difração de Fresnel, pode ser descrita como [3, 26]:

$$U_p(Z_1+Z_2,t) = \frac{i2\pi}{\lambda_p Z_2}\exp\left(-i\frac{2\pi}{\lambda p}Z_2\right)\int_0^\infty U_p'(r,Z_1)\exp\left(-i\frac{\pi}{\lambda_p}\frac{r^2}{Z_2}\right)rdr \tag{2.33}$$

Substituindo $U_p'(r,Z_1)$ de (2.31) em (2.33), temos:

$$U_p(Z_1+Z_2,t) = C\int_0^\infty \exp\left\{-g - i\left[\frac{\pi}{\lambda_p}\left(\frac{w_p^2}{R_{1p}} + \frac{w_p^2}{Z_2}\right)g + \Phi\right]\right\}dg \tag{2.34}$$

onde fizemos:

$$g = \left(\frac{r}{w_p}\right)^2 \tag{2.35}$$

$$C = Bi\frac{\pi w_p^2}{\lambda_p Z_2}\exp\left(-i\frac{2\pi}{\lambda_p}Z_2\right) \tag{2.36}$$

Considerando que para um feixe gaussiano podemos escrever:

$$w_p^2 = w_{0p}^2 \left[1 + \left(\frac{Z_1}{Z_{cp}}\right)^2\right] \tag{2.37}$$

e

$$R_{1p} = \frac{(Z_1^2 + Z_{cp}^2)}{Z_1} \tag{2.38}$$

com $Z_{cp} = \frac{\pi w_{0p}^2}{\lambda_p}$ sendo a distância confocal do feixe de prova, então podemos reescrever o termo do integrando da equação (2.34) como:

$$\frac{\pi}{\lambda_p} w_p^2 \left(\frac{1}{R_{1p}} + \frac{1}{Z_2}\right) = V' + \frac{Z_{cp}}{Z_2}\left(V'^2 + 1\right) \tag{2.39}$$

onde $V' = \frac{Z_1}{Z_{cp}}$.

Se $Z_2 \gg Z_{cp}$, (2.39) se reduz a V', que chamaremos simplesmente de V, e então, reescreveremos (2.34) como:

$$U_p(Z_1 + Z_2, t) = C \int_0^\infty \exp\left[-(1 + iV)\, g\right] \exp\left[-i\Phi\right] dg \tag{2.40}$$

Esta é uma integral de difícil resolução e, a fim de encontrarmos uma expressão analítica para a amplitude do campo elétrico do feixe de prova, faremos a seguinte aproximação para $\Phi \ll 1$:

$$\exp\left[-i\Phi\right] \approx 1 - i\Phi \tag{2.41}$$

A integral de difração torna-se:

$$U_p(Z_1 + Z_2, t) = C \int_0^\infty (1 - i\Phi) \exp\left[-(1 + iV)\, g\right] dg \tag{2.42}$$

Chamando de $m = \left(\frac{w_p}{w_{0e}}\right)^2$ o grau do modo descasado (razão entre os raios dos feixes de prova e de excitação) podemos reapresentar a expressão para a diferença de fase do feixe de prova como:

$$\Phi = \frac{\theta}{t_c}\int_0^t \frac{1}{1+\frac{2t'}{t_c}}\left[1-\exp\left(-\frac{2mg}{1+\frac{2t'}{t_c}}\right)\right]dt' \tag{2.43}$$

Substituindo (2.43) em (2.42), integrando em g e em t', e lembrando que a intensidade do feixe de prova nada mais é do que o quadrado da amplitude do seu campo elétrico, temos para $I(t)$:

$$I(t) = |U_p(Z_1+Z_2,t)|^2 = I(0)\left[A^2+B^2\right] \tag{2.44}$$

com

$$A = 1-\frac{\theta}{2}\tan^{-1}\left(\frac{2mV}{\left[(1+2m)^2+V^2\right]\frac{t_c}{2t}+1+2m+V^2}\right) \tag{2.45}$$

e

$$B = \frac{\theta}{4}\ln\left(\frac{\left[1+\frac{2m}{1+\frac{2t}{t_c}}\right]^2+V^2}{(1+2m)^2+V^2}\right) \tag{2.46}$$

em que $I(0)$ é o valor da intensidade para $\theta = 0$ ou $t = 0$.

Se fizermos $m = 1$ nas equações (2.45) e (2.46), teremos o caso da configuração com dois feixes no modo casado ($w_p = w_{0e}$) ou mesmo a configuração de feixe único.

Na aproximação feita para que pudéssemos encontrar um solução analítica para a integral de difração, consideramos apenas os dois primeiros termos. Podemos provar que o segundo termo da equação (2.44) tende a zero quando consideramos, por exemplo, a expansão (2.41) até o quarto termo. Consequentemente, podemos reduzir (2.44) à:

$$I(t) = I(0)\left[1-\frac{\theta}{2}\tan^{-1}\left(\frac{2mV}{\left[(1+2m)^2+V^2\right]\left[\frac{t_c}{2t}\right]+1+2m+V^2}\right)\right]^2 \tag{2.47}$$

A equação (2.47) é, portanto, o que o modelo nos impõe para tratarmos os dados experimentais. Sendo os parâmetros m e V fixos e dependentes da geometria do sistema, o ajuste da curva de $I(t)$ nos fornece de imediato os valores de θ e t_c, permitindo o cálculo de outros parâmetros importantes para a caracterização dos materiais estudados, ou seja,t_c fornece a difusividade térmica da amostra e θ depende de A, K e $\frac{ds}{dT}$ (ver equação (2.29)).

Capítulo 3

Eficiência Quântica de Fluorescência

Definida como a probabilidade de emissão de um fóton por fóton absorvido [30], a eficiência quântica de fluorescência η_f é um parâmetro crucial para a avaliação das potencialidades de um dado material no que concerne à sua utilização como meio ativo para lasers de estado sólido.

Neste capítulo nos deteremos no estudo do fenômeno da fluorescência, bem como na busca de uma expressão que nos permita o cálculo da eficiência quântica de fluorescência, sendo os resultados das medidas para os vidros de aluminato de cálcio apresentados e discutidos posteriormente (Capítulo 5).

Consideremos, por exemplo, um sistema de 4 níveis, como mostrado na figura 3.1 [31].

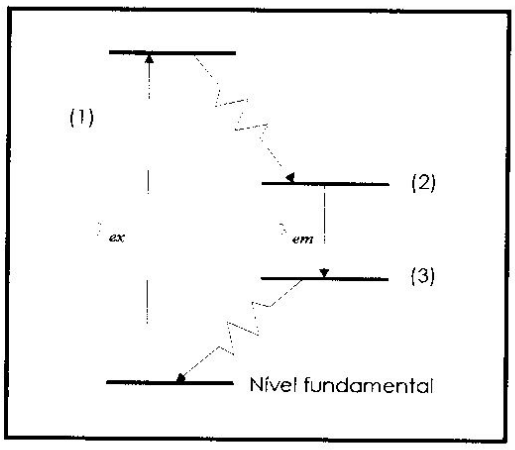

*Figura 3.1.*Diagrama dos níveis de energia para um sistema de 4 níveis. λ_{ex} é o comprimento de onda de excitação e λ_{em} é o comprimento de onda de emissão

O sistema é excitado do nível fundamental para o nível (1), do qual decai não-

radiativamente para o nível (2), que tem tempo de vida radiativo da ordem de $10^{-4} - 10^{-3} seg$. Do nível (2) o sistema decai radiativamente para o nível (3) emitindo fótons com comprimento de onda λ_{em}. Do nível (3) para o nível fundamental ocorre decaimento não-radiativo. Em sólidos, os decaimentos não-radiativos entre níveis próximos (ΔE aproximadamente da ordem de alguns fônons) são praticamente instantâneos (com tempos da ordem de nanosegundos) quando comparados aos tempos de vida de estados metaestáveis. Já no caso da transição (2) - (3), ΔE é suficientemente grande para que as taxas de transições radiativas e não-radiativas (τ_R^{-1} e τ_{NR}^{-1} , respectivamente) tenham valores comparáveis, sendo a taxa de emissão total a soma das duas:

$$\tau^{-1} = \tau_R^{-1} + \tau_{NR}^{-1} \tag{3.1}$$

O método de Judd-Ofelt, um dos mais utilizados para o cálculo da eficiência quântica de fluorescência, permite o cálculo de τ_R (o inverso da taxa de emissão radiativa) a partir dos espectros de emissão e absorção. Assim, a determinação experimenal de τ em conjunto com a equação (3.1) nos leva ao valor de τ_{NR}. A eficiência quântica η_f é dada pela razão entre a taxa de emissão radiativa e a taxa de emissão total:

$$\eta_f = \frac{\tau_R^{-1}}{\tau_R^{-1} + \tau_{NR}^{-1}} \tag{3.2}$$

No método de Judd-Ofelt há a necessidade da determinação do tempo dc vida fluorescente do absorvedor, exigindo, para a avaliação completa da fluorescência, que sejam investigadas todas as linhas de emissão do elemento dopante, o que dependeria da calibração do detector para todos os respectivos comprimentos de onda de emissão. Neste processo o tempo de vida é obtido através de uma função temporal que só é adequada para sistemas com 2 níveis, não sendo, portanto, realista para o íon Nd^{3+} que é o dopante do vidro aluminosilicato de cálcio estudado no presente trabalho. A figura 3.2 mostra o espectro de emissão para o vidro aluminosilicato de cálcio dopado com diferentes concentrações de Nd^{3+}.

Essas limitações nos levaram à procura de métodos alternativos para a determinação da eficiência quântica de fluorescência. É nesse contexto que apresentaremos a seguir o método de Lente Térmica.

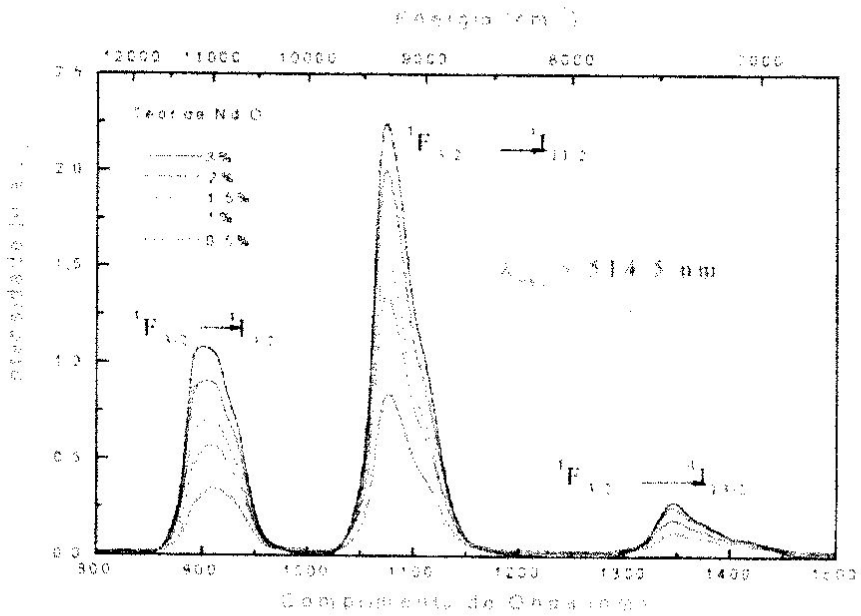

*Figura 3.2.*Linhas espectrais de emissão para o vidro de aluminosilicato de cálcio dopado com concentrações diferentes do íon terra-rara Nd^{3+} (em peso) [39]

3.1 Eficiência quântica a partir da Espectroscopia de Lente Térmica

Como visto anteriormente, a equação (2.47) é derivada de uma distribuição de temperatura (2.18) que considera toda a energia absorvida pela amostra convertida em calor, o que, sabemos, não é verdadeiro para materiais fluorescentes. Existe um fator ϕ implícito ($\phi = 1$) na equação (2.29) que representa a fração de energia que é convertida em calor via fônon. Devemos explicitá-lo em se tratando de amostras que luminescem, como é o caso de vidros e cristais dopados com íons terras-raras. Asim:

$$\theta = -\frac{P_e A l}{K \lambda_p} \phi \frac{ds}{dT} \tag{3.3}$$

Considerando inicialmente o decaimento (2) - (3) da figura 3.1 totalmente radiativo ($\eta_f = 1$), a fração de energia convertida em calor é:

$$\phi = 1 - \frac{\lambda_e}{\lambda_{em}} \tag{3.4}$$

Se a transição (2) - (3) é não-radiativa ($\eta_f = 0$), toda energia absorvida é transformada em calor ($\phi = 1$). Assim, se η_f é a probabilidade de emissão radiativa, temos:

$$\phi = 1 - \eta_f \frac{\lambda_e}{\lambda_{em}} \tag{3.5}$$

A partir de (3.5) podemos usar a Espectroscopia de Lente Térmica para medir ϕ e, então, calcularmos η_f.

Vamos reescrever (3.3) em termos de (3.5):

$$\theta = -\frac{P_e A l}{K \lambda_p} \frac{ds}{dT} \left[1 - \eta_f \frac{\lambda_e}{\langle \lambda_{em} \rangle} \right] \tag{3.6}$$

onde $\langle \lambda_{em} \rangle$ é o comprimento de onda médio de emissão

Considerando K e $\frac{ds}{dT}$ (Apêndice B) constantes em relação à concentração de dopante, tomando (3.6) para a amostra dopada e para a amostra base ($\eta_f = 0$), e fazendo a razão, temos:

$$\frac{\Theta_D}{\Theta_B} = \frac{A_D}{A_B} \left[1 - \eta_f \frac{\lambda_e}{\langle \lambda_{em} \rangle} \right] \tag{3.7}$$

em que Θ_D e Θ_B são as diferenças de fase normalizadas pela potência de excitação e pela espessura das amostras dopada e base, respectivamente

Resolvendo para η_f, temos:

$$\eta_f = \frac{\langle \lambda_{em} \rangle}{\lambda_e} \left[1 - \frac{\frac{\Theta_D}{\Theta_B}}{\frac{A_D}{A_B}} \right] \tag{3.8}$$

Portanto, medindo-se o coeficiente de absorção óptica, as diferenças de fase e conhecendo-se o comprimento de onda de emissão médio $\langle \lambda_{em} \rangle$, que para o Nd^{3+} é aproximadamente $1054nm$, temos condições de determinar, por meio da equação (3.8), o valor da eficiência quântica de fluorescência, a partir da qual podemos, via (3.6), calcular o valor de $\frac{ds}{dT}$. Este foi o procedimento adotado em trabalhos anteriores do nosso grupo que proporcionou o cálculo do valor de $\frac{ds}{dT}$ utilizado neste trabalho.

Como se pode perceber, o método de Lente Térmica é uma medida indireta da eficiência quântica de fluorescência, pois considera para o cálculo da mesma a parte da energia que é transformada em calor e não a energia emitida na forma de luz, como no método de Judd-Ofelt, oferecendo, assim, uma medida da eficiência quântica total, sem que se precise investigar todas as linhas espectrais de emissão do material.

Capítulo 4

Experimental

Agora que já fizemos as principais considerações sobre a espectroscopia de Lente Térmica, estudamos o seu princípio básico e apresentamos o modelo teórico que mais se adequa ao efeito observado experimentalmente, descreveremos a sua aplicação no estudo das propriedades termo-ópticas que caracterizam o vidro de aluminato de cálcio dopado com o íon Nd^{3+}.

Dedicaremos este capítulo à descrição dos métodos experimentais e equipamentos utilizados para a realização deste trabalho.

4.1 Arranjo experimental e descrição dos equipamentos

Adotamos para o presente trabalho a configuração de feixe duplo no modo descasado (já discutida no Capítulo 2), para a qual o arranjo experimental está esquematizado na figura 4.1.

O feixe de excitação foi produzido por um laser de argônio *Coherent Innova 90 Plus*, podendo operar em vários comprimentos de onda e com potências que variam de alguns miliwatts até $3W$ (para um comprimento de onda de $514.5nm$).

Para "provar " a Lente Térmica foi utilizado um laser de He-Ne *Uniphase*, com comprimento de onda de $632.8nm$ e potência de $5mW$.

Os fotodiodos utilizados como sensores apresentam resposta linear para a variação da intensidade do laser e o tempo de resposta é da ordem de nanosegundos.

Para ler o sinal foi usado um osciloscópio *Hewlet Packard 54615 B, 500 MHz* equipado co memória para armazenamento de dados.

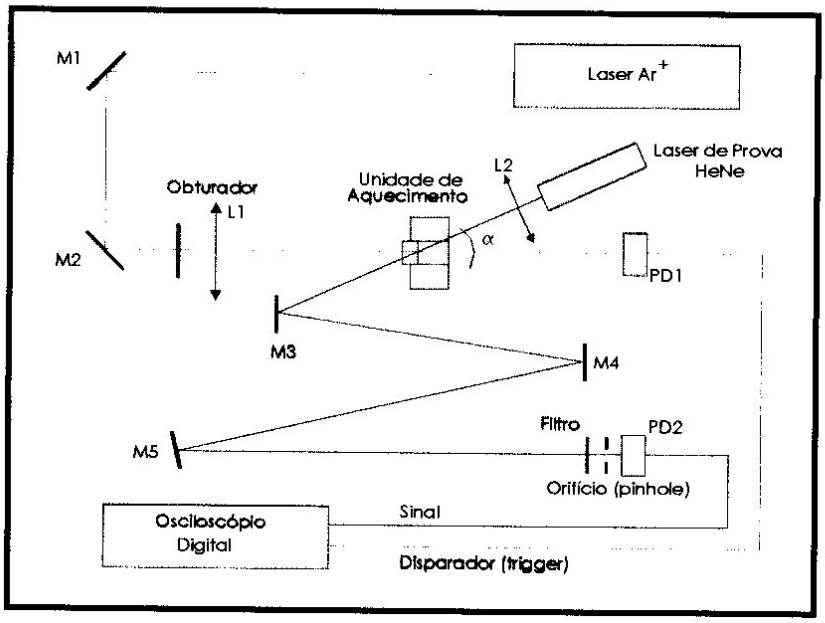

*Figura 4.1.*Representação esquemática do arranjo experimental para a configuração de feixe duplo no modo descasado

Como o objetivo do trabalho é estudar o comportamento das propriedades da amostra em função da temperatura, inserimos a mesma numa unidade de aquecimento mostrada na figura 4.2. Através deste forno resistivo conseguimos atingir $200°C$, partindo da temperatura ambiente. As limitações do equipamento não permitiram que alcançássemos temperaturas maiores, porém, inovações estão sendo feitas com vista a estendermos este intervalo de temperatura. Uma outra razão para adotarmos este intervalo de temperatura é o fato de que este parece ser o intervalo de temperatura de operação de lasers de estado sólido. Uma janela óptica permite a passagem dos feixes de excitação e de prova que serão centralizados na amostra.

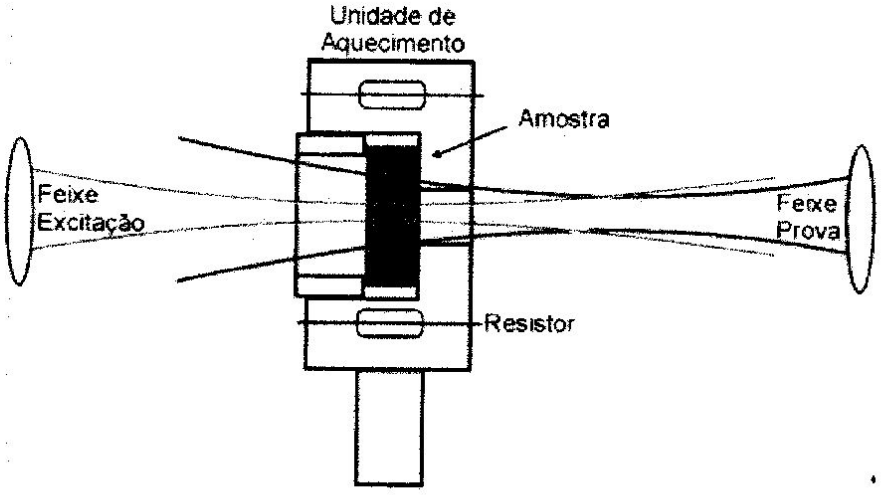

*Figura 4.2.*Representação esquemática da unidade resistiva de aquecimento

As lentes, montadas sobre transladores, permitem o alinhamento exato dos feixes. O ângulo entre o laser de prova e de excitação é menor que 2^o, o que permite o desvio do laser de prova até o detector através do espelho M_3.

Todo o sistema foi montado sobre uma mesa óptica *Melles Griot* (1.8 m x 2.0 m) conforme a figura 4.3.

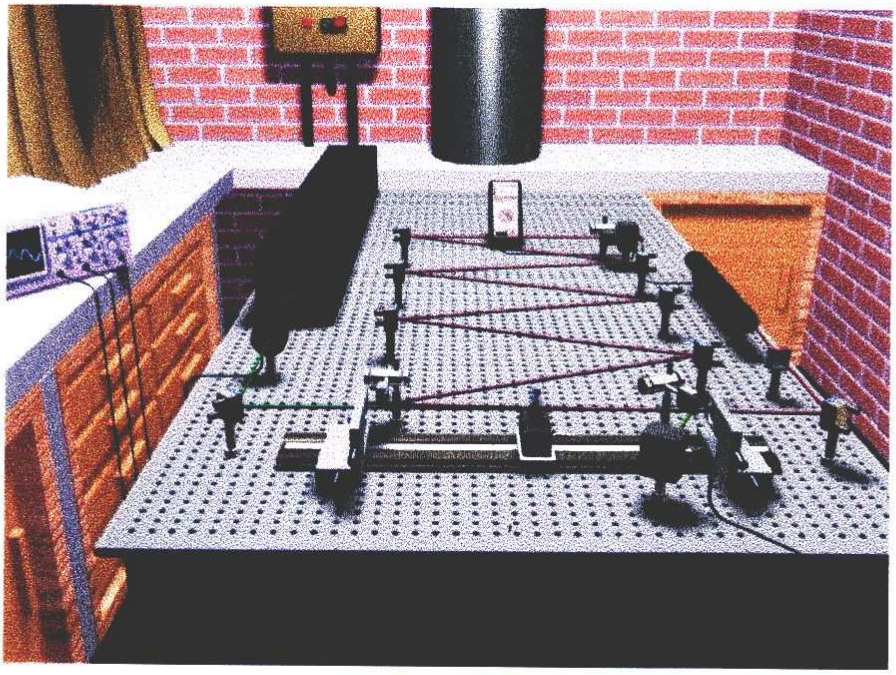

*Figura 4.3.*Desenho do sistema para a espectroscopia de Lente Térmica montado sobre a mesa óptica

Um obturador de luz *Melles Griot*, acionado por sinais da porta de comunicação paralela de um microcomputador *Pentium 133 MHz*, faz o controle da incidência do laser de excitação na amostra.

Para a aquisição dos dados foi usada uma placa de comunicação do tipo *GPIB (Ziathec padrão IEE 488)* comandada por instruções de código, executadas no ambiente gráfico do Windows.

4.2 Procedimento experimental

Inicialmente posicionamos a amostra na cintura do feixe de excitação e aproximadamente $10cm$ distante da cintura do feixe de prova. Através do espelho M_5 fizemos o alinhamento de modo que o centro do feixe de prova passasse pela abertura de $2mm$ de um diafragma colocado antes do fotodiodo PD_2, maximizando o sinal detectado. Durante este processo o laser de excitação permanece interrompido. Observamos pela figura 4.1 que após passar pela amostra, o feixe de prova passa por vários espelhos

antes de alcançar o fotodiodo. Este expediente visa aumentar o diâmetro do feixe para que possamos monitorar apenas o centro do mesmo. Feito o alinhamento do feixe de prova, fazemos com que o feixe de excitação atinja a amostra. A lente L_1 é, então, ajustada através de um translador para fazer com que o feixe de excitação passe pelo centro do feixe de prova na amostra. Se a amostra apresenta $\frac{ds}{dT}$ positivo, a Lente Térmica será convergente, e o sinal do centro do feixe de prova aumentará. Se $\frac{ds}{dT}$ for negativo, a Lente Térmica será divergente e o sinal sofrerá um decréscimo (vide figura 2.2). O alinhamento, então, consiste em maximizar o sinal do feixe de prova (depois que este passe pela amostra) para o caso de $\frac{ds}{dT}$ positivo, ou minimizá-lo para $\frac{ds}{dT}$ negativo.

O processo de alinhamento é muito importante para obtermos resultados confiáveis dos experimentos de Lente Térmica e, portanto, devemos maximizar também o cuidado na hora de executá-lo.

Certos do perfeito alinhamento do sistema, podemos realizar as medidas de Lente Térmica no modo transiente com controle eletrônico do obturador. O sinal gerado no detector é armazenado em função do tempo e a curva característica de formação da Lente Térmica é transferida para o microcomputador. A figura 4.4 mostra a curva característica de formação da Lente Térmica para um vidro de aluminosilicato de cálcio dopado com 5.0% de Nd_2O_3 (em peso).

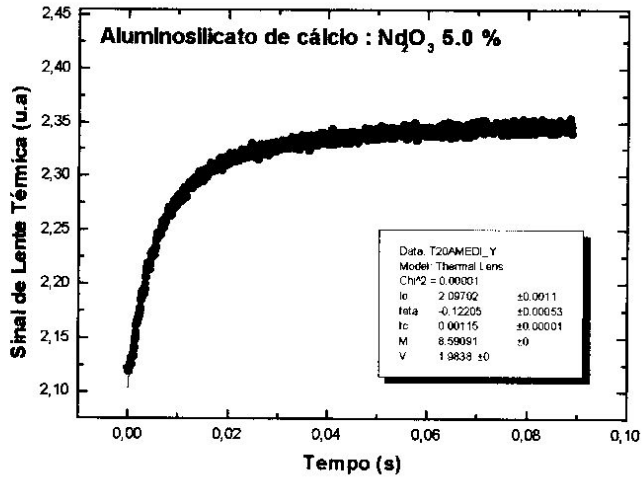

Figura 4.4.Sinal característico de Lente Térmica para o vidro de aluminosilicato de cálcio dopado com 5.0 % de Nd^{3+} (em peso)

Através do ajuste da curva pela equação (2.47) podemos obter a constante de tempo de formação da Lente Térmica t_c e o valor da diferença de fase θ. Podemos,

então calcular o valor da difusividade térmica (velocidade com que o calor se propaga num meio), que se relaciona com t_c por meio da seguinte equação:

$$D = \frac{w_e^2}{4t_c} \tag{4.1}$$

com w_e sendo o raio do feixe de excitação na amostra.

Um outro procedimento é a realização das medidas no estado estacionário, que será discutida na seção 4.5.

4.3 Como determinar os parâmetros geométricos do sistema

Para que possamos, a partir do transiente (sinal característico) de Lente Térmica, obter os parâmetros intrínsecos dos materiais estudados faz-se necessário o conhecimento dos parâmetros geométricos fixos do arranjo experimental adotado (m, V e w_0) que possibilita o uso da equação (2.47). Para tanto adotamos um procedimento independente, que apresentaremos agora.

Um orifício de $15\mu m$ de diâmetro acoplado a um detector (fotodiodo) executa uma varredura monitorando a intensidade do centro do feixe laser em função da posição ao longo do eixo óptico Z. As curvas experimentais obtidas podem ser vistas nas figuras 4.5 e 4.6 para os feixes de excitação e de prova, respectivamente.

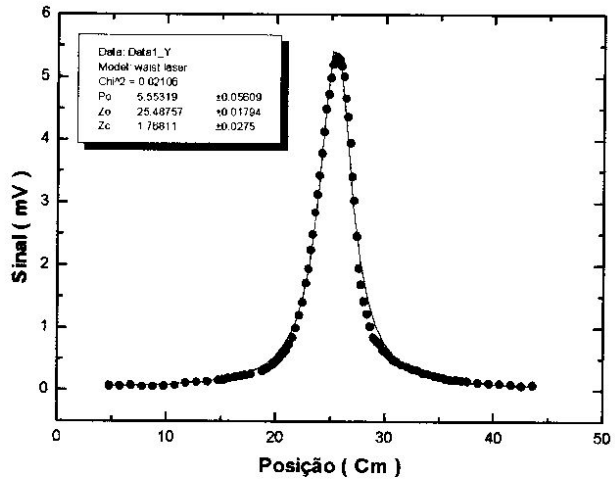

*Figura 4.5.*Perfil de intensidade do centro do feixe de excitação ao longo do eixo óptico Z.

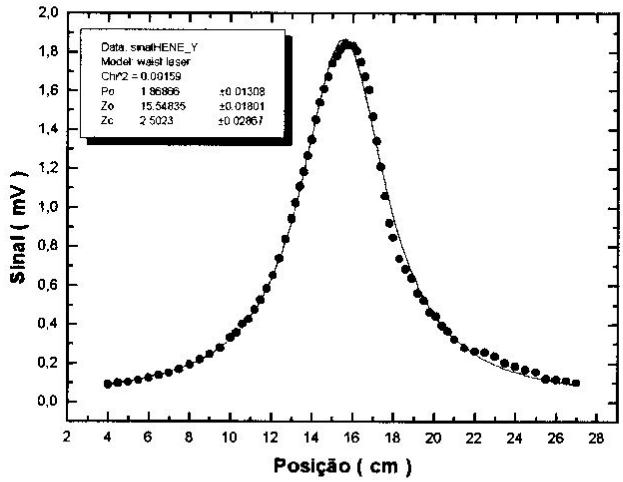

*Figura 4.6.*Perfil de intensidade do centro do feixe de prova ao longo do eixo óptico Z.

A intensidade de um feixe gaussiano TEM_{00} como função da posição Z pode ser escrita como [18, 26]:

$$I(r) = \frac{2P}{\pi w^2(Z)} \exp\left[-\frac{2r^2}{w^2(Z)}\right] \tag{4.2}$$

O raio do feixe na posição Z é dado por:

$$w^2(Z) = w_0^2\left[1 + \left(\frac{Z}{Z_c}\right)^2\right] \tag{4.3}$$

P é a potência do feixe, w_0 é o raio na cintura $(Z = 0)$ e r é a coordenada radial.

A potência no detector é dada como:

$$P_d = 2\pi \int_0^{\delta} I(r)dr \simeq \frac{2P\delta^2}{w^2(Z)} \tag{4.4}$$

para $\delta^2 \ll w^2$, com δ sendo o raio do orifício.

Substituindo Z por $(Z - Z_0)$ podemos reescrever (4.3) e (4.4) como se segue:

$$w^2(Z - Z_0) = w_0^2 \left[1 + \left(\frac{Z - Z_0}{Z_c}\right)^2\right] \tag{4.5}$$

e

$$P_d(Z - Z_0) \simeq \frac{2P\delta^2}{w^2(Z - Z_0)} \tag{4.6}$$

para $\delta^2 \ll w^2(Z - Z_0)$.

Substituindo (4.5) em (4.6) temos uma expressão para a potência no detector como função da posição:

$$P_d(Z - Z_0) \simeq \frac{\frac{2P\delta^2}{w_0^2}}{1 + \left[\frac{(Z-Z_0)}{Z_c}\right]^2} \tag{4.7}$$

onde $\frac{2P\delta^2}{w_0^2}$ é uma constante que depende do laser utilizado e da área de incidência no detector, Z_0 é a posição da cintura do feixe, w_0 o raio da cintura do mesmo e Z_c a distância confocal do feixe devida à lente (colocada em $Z = 0$).

A equação (4.7) ajusta os dados das curvas das figuras 4.5 e 4.6, fornecendo os valores de Z_0, Z_c e $\frac{2P\delta^2}{w_0^2}$ e podemos calcular o valor de w_0 por meio da seguinte relação:

$$Z_c = \frac{\pi w_0^2}{\lambda} \tag{4.8}$$

onde λ é o comprimento de onda do laser.

Na tabela 4.1 temos os valores obtidos para os parâmetros geométricos do sistema.

*Tabela 4.1.*Parâmetros geométricos do sistema

Raio do feixe de prova na amostra	$(15.8 \pm 0.1)\, x10^{-3}\, cm$
Raio do feixe de excitação na amostra	$(5.4 \pm 0.1)\, x10^{-3}\, cm$
Comprimento de onda do feixe de prova	$632.8\, nm$
Comprimento de onda do feixe de excitação	$514.5\, nm$
Distância confocal do feixe de prova	$(2.50 \pm 0.02)\, cm$
Distância confocal do feixe de excitação	$(1.77 \pm 0.02)\, cm$
m	8.6 ± 0.1
V	1.98 ± 0.02

4.4 Determinação do coeficiente de absorção óptica (A)

O coeficiente de absorção é primordial para o cálculo da eficiência quântica de fluorescência. Para medí-lo usamos a mesma configuração experimental da Lente Térmica.

Para materiais homogêneos, a intensidade da luz no seu interior obedece a lei de Beer-Lambert [32]:

$$I = I_0 \exp[-Al] \tag{4.9}$$

onde I_0 é a intensidade inicial, l a espessura da amostra e A o coeficiente de absorção óptica.

A transmitância é definida como a razão entre a intensidade de luz emergente e incidente dada por:

$$\frac{I_e}{I_i} = T = (1-R)^2 \exp[-Al] \tag{4.10}$$

R é a fração refletida em cada face, sendo , para um incidência próxima normal, dado por:

$$R = \left(\frac{n-1}{n+1}\right)^2 \tag{4.11}$$

com n sendo a razão entre o índice de refração da amostra e do meio que a circunda.

Podemos, então, escrever o coeficiente de absorção óptica como:

$$A = -\frac{1}{l} \ln\left[\frac{T}{(1-R)^2}\right] \tag{4.12}$$

Determinamos o coeficiente angular da reta que descreve o comportamento da potência do feixe transmitido em função da potência do feixe incidente. Para a medição das potências usamos um aparelho *Coherent Lasermate / D 0214 - 801 - 00 série KB 28 com um detector de silício Coherent MIL - STD - 45662 - A* O comprimento de onda utilizado foi de $514.5nm$. A figura 4.5 mostra uma reta típica para uma amostra de vidro de aluminosilicato de cálcio dopada com 5.0% de Nd_2O_3 (em peso).

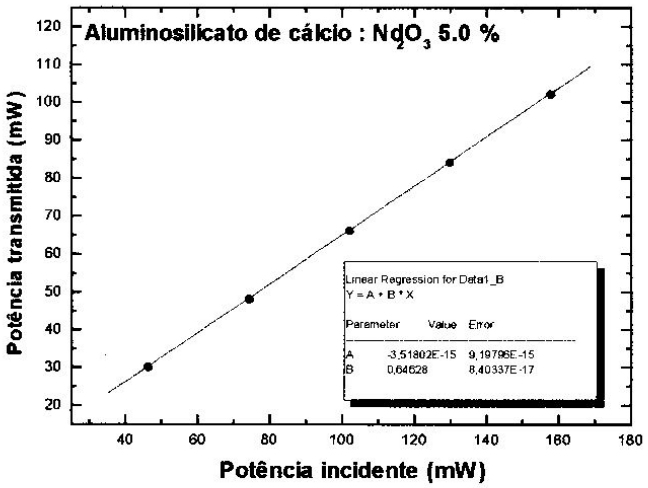

*Figura 4.5.*Potência do feixe transmitido em função da potência do feixe incidente em uma amostra de vidro de aluminosilicato de cálcio dopada com 5.0 % de Nd_2O_3

Com o valor valor do coeficiente angular da reta podemos, via (4.12), determinar o coeficiente de absorção óptica da amostra.

4.5 Determinação da diferença de fase θ induzida pela Lente Térmica

Para a obtenção de θ utilizamos a técnica de Lente Térmica no estado estacionário, ou seja, o tempo t na equação (2.47) tende ao infinito, pois no estado estacionário nos interessa apenas a intensidade do laser de prova antes e depois da formação da Lente Térmica, e não a sua resolução temporal. Assim, depois de algumas operações algébricas simples, podemos reescrever (2.47) como:

$$\theta = 2\left[1 - \sqrt{\frac{I(\infty)}{I(0)}}\right]\left[\arctan\left(\frac{2mV}{1+2m+V^2}\right)\right]^{-1} \tag{4.13}$$

De posse de (4.13) podemos calcular θ para várias potências e, também, em função da temperatura.

Para nossas medidas usamos cinco potências diferentes, traçamos a reta que descreve o comportamento de θ em função da potência e tomamos o valor do coeficiente angular da mesma como o valor de θ normalizado pela potência. A figura 4.6 mostra o comportamento de θ em função da potência para um vidro de aluminosilicato de cálcio dopado com 5.0% de Nd_2O_3 (em peso).

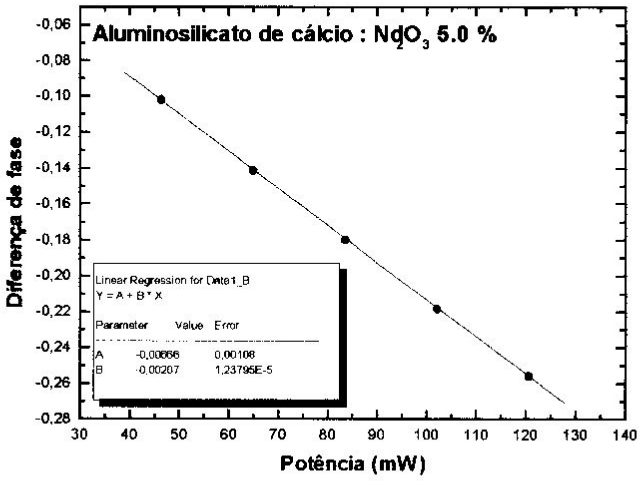

*Figura 4.6.*Diferença de fase em função da potência de excitação para um vidro de aluminosilicato de cálcio dopado com 5.0 % de Nd_2O_3 (em peso)

Os resultados das medidas de $\frac{\theta}{P}$ em função da temperatura para várias concentrações de Nd^{3+} serão apresentados e discutidos no próximo capítulo.

4.6 Determinação do calor específico

O calor específico das amostras foi determinado através de um *calorímetro de relaxação,* que foi construído no próprio Departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá e está esquematizado na figura 4.7. Essencialmente, o método consiste na análise da variação da temperatura da amostra em função do tempo, após um pulso de calor aplicado ao substrato, onde a mesma está fixada. O substrato é sustentado por fios presos ao reservatório térmico.

Primeiramente, consideramos o sistema (reservatório térmico + substrato) a uma temperatura T_0. Se fornecermos potência ao substrato através do laser de argônio (o mesmo usado para a Lente Térmica), parte dessa energia será absorvida ocasionando uma diferença de temperatura no sistema, e parte será conduzida ao reservatório por meio dos fios, do ar e da radiação térmica. Assim, temos:

$$P = C\frac{d}{dt}\Delta T + K\Delta T \tag{4.14}$$

onde P é a potência total absorvida, C é a capacidade térmica do sistema, K é a condutância efetiva total do sistema e ΔT a diferença de temperatura entre o substrato e o reservatório térmico.

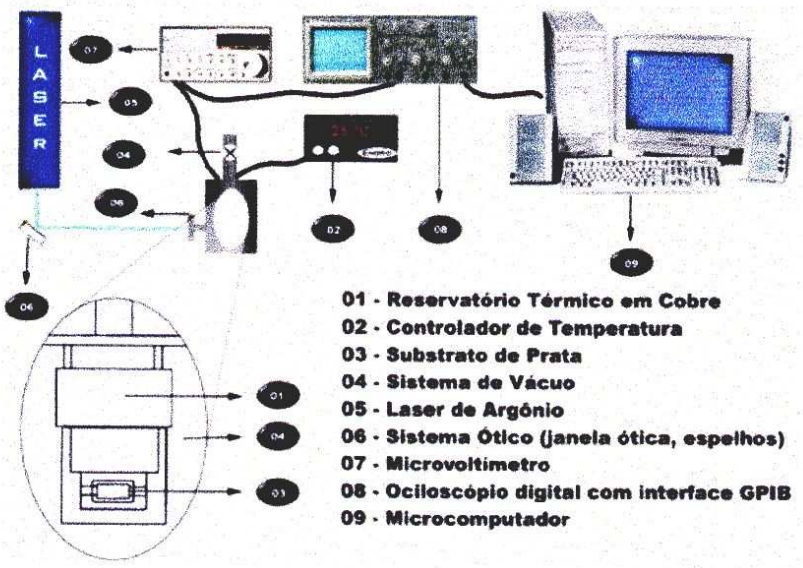

*Figura 4.7.*Desenho esquemático do calorímetro de relaxação [49]

Após algum tempo, o sistema entra em regime estacionário, no qual a diferença de temperatura ficará estável. Então:

$$P = K\Delta T_{\max} \tag{4.15}$$

Se nesse instante interrompermos a incidência de luz e considerarmos $t = 0$, os fios conduzirão apenas a energia que ficou acumulada no substrato ($C\Delta T$). Assim, fazendo $P = 0$ na equação (4.14), temos:

$$C\frac{d}{dt}\Delta T + K\Delta T = 0 \tag{4.16}$$

Conforme os fios conduzem calor, a diferença de temperatura entre o substrato e o reservatório diminui gradativamente até $T(t) = T_0$, seguindo a relação:

$$\Delta T = \Delta T_{\max} \exp\left[-\frac{t}{\tau}\right] \tag{4.17}$$

na qual definimos o tempo de relaxação

$$\tau = \frac{C}{K} \tag{4.18}$$

A figura 4.8 mostra a curva típica de decaimento $\Delta T(t)$ x t para uma amostra de vidro de aluminosilicato de cálcio dopada com 5.0% de Nd_2O_3 e para o substrato. O ajuste da curva (para o substrato) nos fornece o valor do tempo de relaxação τ e, usando as equações (4.15) e (4.18) podemos determinar a capacidade térmica C do substrato, dada por:

$$C_{sub} = \tau K = \frac{\tau P}{\Delta T_{\max}} \tag{4.19}$$

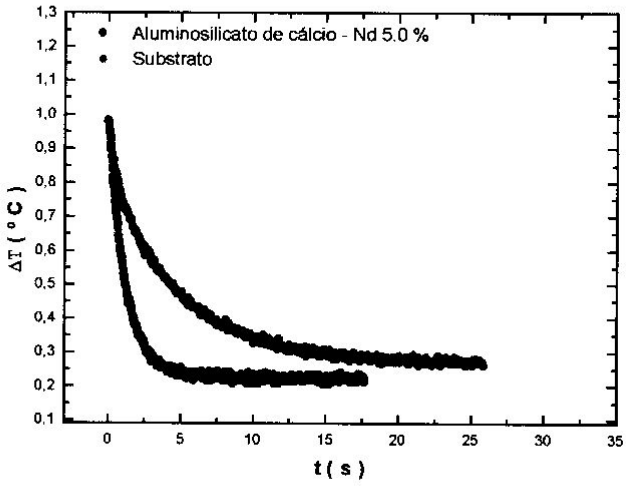

*Figura 4.8.*Curva de decaimento da diferença de temperatura para o aluminosilicato dopado com 5.0 % de Nd_2O_3 e para o substrato

Fixando agora a amostra no substrato (pasta térmica), obtemos da curva de decaimento os parâmetros ΔT_{sis} e τ_{sis}. Podemos, assim, determinar o valor do calor específico da amostra por meio da seguinte relação:

$$c = \frac{C_{sis} - C_{sub}}{M} = \frac{\frac{P\tau_{sis}}{\Delta T_{sis}} - \frac{P\tau_{sub}}{\Delta T_{sub}}}{M} \tag{4.20}$$

onde M é a massa da amostra.

4.7 O sistema aluminosilicato de cálcio

Apesar de antigos, os vidros de aluminosilicato de cálcio têm despertado grande interesse recentemente. Até então, a maioria dos estudos eram direcionados aos intervalos de temperatura de fusão e concentração relacionados com o processo de vitrificação. Foi, por exemplo, estudado o efeito, no intervalo de vitrificação, da adição

de sílica (em pequena quantidade) [33, 34] e óxido de bário [35] à composição base do aluminato de cálcio; a energia de fônon, que é mais baixa que a dos vidros silicatos [38]; o comportamento da transmissão na região espectral do infravermelho (até $6\mu m$) [36, 37] de amostras preparadas a vácuo e a ar.

Não devemos perder de vista que o objetivo deste trabalho é estudar o sistema aluminosilicato de cálcio como possível meio ativo para lasers de estado sólido, emitindo na região do infravermelho. Portanto, é necessário que o mesmo possua absorção óptica muito baixa nessa região espectral, para que se tenha uma maior eficiência no processo de conversão luz-luz, reduzindo, assim, o efeito de Lente Térmica, ou seja, a interferência de efeitos térmicos na operação do laser. Porém, apesar de serem transparentes na região do infravermelho, os vidros de aluminosilicato de cálcio, como legítimos representantes da família dos vidros ópticos, apresentam uma banda de absorção em $2.7\mu m$ - $3.8\mu m$ [39]. Daí a importância do regime de vácuo durante a preparação das amostras, já que esta banda de absorção é causada pela presença de água (que é eliminada quando a matéria prima é fundida a vácuo). A figura 4.9 [40] mostra os efeitos da remoção de água na transmitância de uma amostra de vidro de aluminato de cálcio com $1mm$ de espessura.

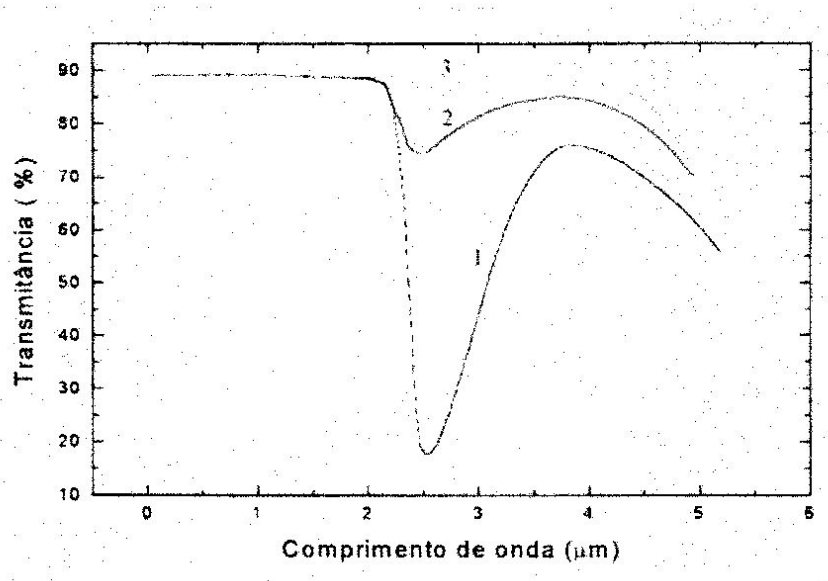

*Figura 4.9.*Efeitos das etapas de remoção de água na transmitância de uma amostra de aluminosilicato de cálcio

A presença de muitas linhas de fluorescência, fortes bandas de absorção e eficiência quântica razoavelmente alta para a transição fluorescente de interesse devem ser características marcantes de materiais propensos ao uso como meio ativo para lasers de estado sólido. A figura 4.10 mostra o espectro de absorção de uma amostra de vidro aluminosilicato de cálcio dopada com 5.0 % de Nd_2O_3 (em peso).

Os sólidos podem exibir essas características quando incorporam pequenas quantidades de elementos dopantes, apresentando transições ópticas entre os estados internos das camadas eletrônicas incompletas dos átomos dopantes. Dessa forma, torna-se interessante introduzir íons terras-raras (como elemento dopante) na composição básica do vidro, já que estes exibem transições fluorescentes, representando quase toda a região do visível e partes da região do infravermelho próximo do espectro eletromagnético.

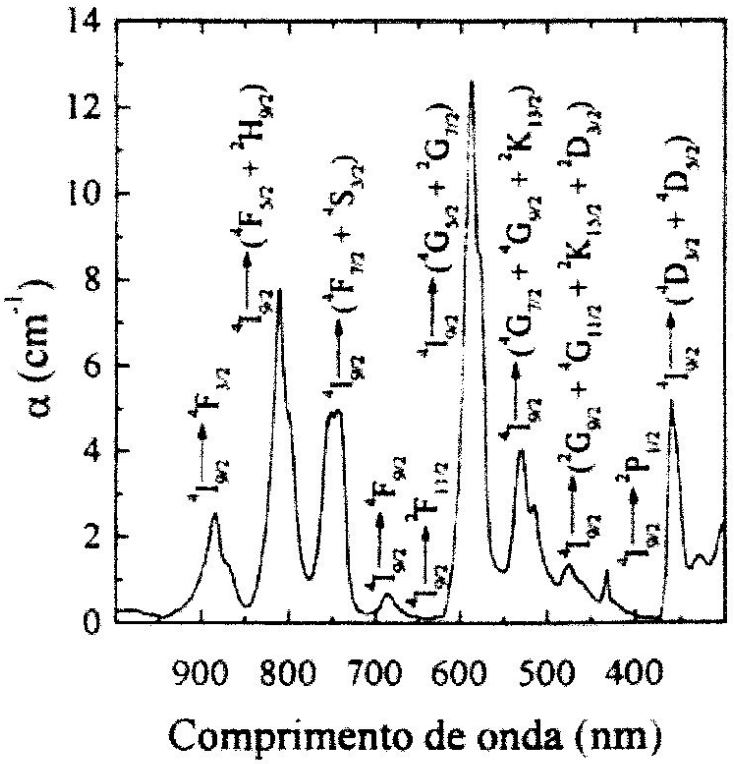

Figura 4.10. Espectro de absorção do vidro de aluminosilicato de cálcio

A concentração de íons ativos pode ser muito elevada em vidros. Todavia, existe um limite a partir do qual o aumento da concentração pode afetar a eficiência quântica de fluorescência.

A figura 4.11 traz o diagrama simplificado dos níveis de energia para o Nd^{3+} [27]. Os níveis eletrônicos estão separados por uma quantidade específica de energia. Dependendo da diferença de energia, a absorção subsequente de fótons apropriados pode lever à vários efeitos interessantes. Um deles é a própria fluorescência, já discutida no Capítulo 2. Outro é conhecido como *up-conversion*, ou conversão ascendente e está esquematizado na figura 4.12.

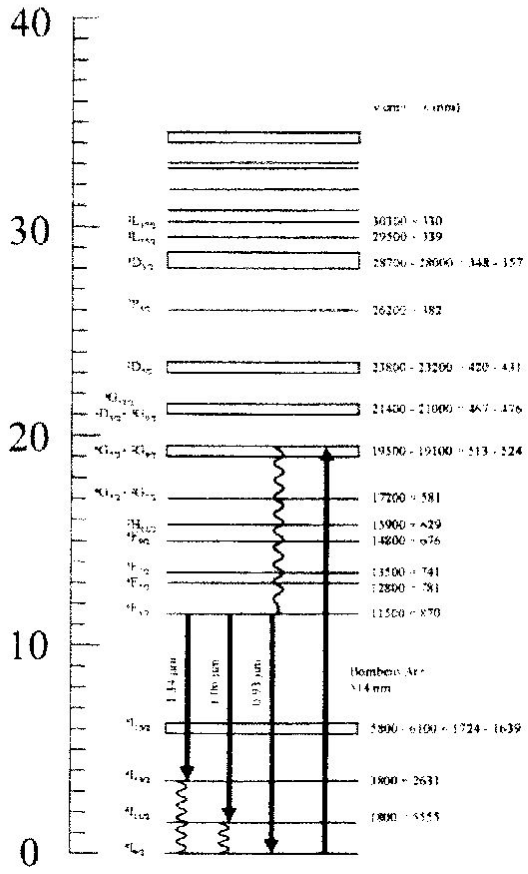

*Figura 4.11.*Diagrama dos níveis de energia para o Nd^{3+}

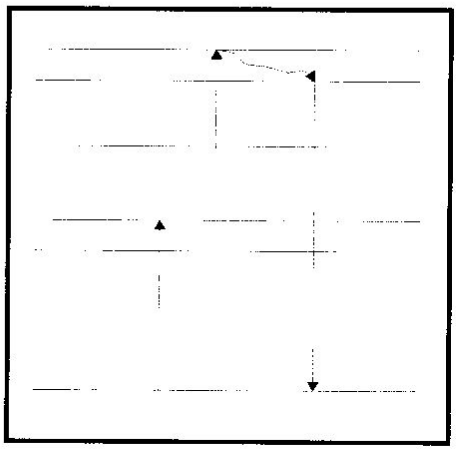

*Figura 4.12.*Diagrama esquemático da up-conversion para um íon terra-rara hipotético

Na *up-conversion*, diferentemente do que se observa usualmente, os elétrons excitados podem absorver outro fóton e serem excitados para níveis ainda mais altos. Consequentemente, decaem novamente, com a subsequente emissão de um fóton cuja energia é (não necessariamente) maior que a energia do fóton excitador.

Digonnet [41] interpreta o fenômeno da up-conversion como sendo o processo no qual um elétron excitado absorve um outro fóton (ou mais) e se move para um nível mais alto independentemente do comprimento de onda de emissão.

O chamado *quenching* de concentração é a redução da eficiência quântica de fluorescência de um íon com o aumento da concentração do mesmo. O *quenching* pode ocorrer como resultado de vários processos de transferência de energia: a interação íon-íon (transferência ou compartilhamento de energia entre íons); a *relaxação cruzada*, na qual um íon no estado excitado transfere parte da sua energia para um íon vizinho (isto é geralmente aceito como mecanismo primário de *quenching* para o Nd^{3+}); e a *up-conversion*, já discutida. Todos estes processos podem ter influência na performance da fluorescência, desde que resultem na *perda de excitação* [41].

Devemos, portanto, para otimizar a eficiência quântica de fluorescência, encontrar o limite de concentração de dopante, para evitar o quenching. Um bom exemplo está ilustrado na figura 4.13 onde, para um dado vidro, temos a interação de um íon Nd^{3+} A excitado com um íon B no estado fundamental, levando ambos os íons a fazerem transições não-radiativas do estado ${}^4I_{\frac{15}{2}}$ ao estado fundamental.

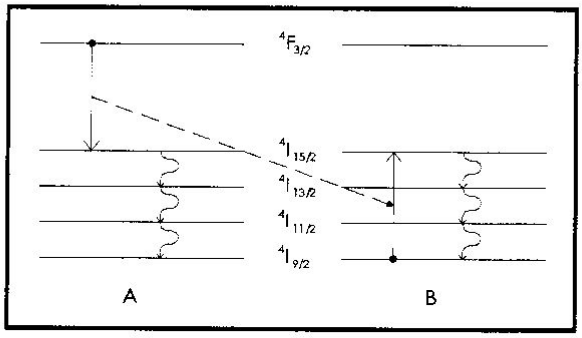

*Figura 4.13.*Concentração de quenching: transições não-radiativas dos íons A e B

Este comportamento revela que a concentração de íons dopantes está acima do limite ideal.

4.8 Preparação das amostras

Uma vez que o laboratório de preparação de vidros do grupo de fototérmica da *Universidade Estadual de Maringá* encontra-se ainda em fase de montagem, contamos com o auxílio do *Instituto de Física de São Carlos* através do aluno de doutorado *Juraci A. Sampaio* na preparação das amostras dos vidros de aluminosilicato de cálcio utilizadas neste trabalho.

Os vidros foram preparados a partir de reagentes puros de $CaCo_3$, Al_2O_3, MgO, SiO_2 e Nd_2O_3, com a seguinte composição: 47.4% CaO, $(41.5 - X)\%$ Al_2O_3, 7.0%

SiO_2, 4.1% MgO e X % Nd_2O_3, em que $X = 0.5, 2.0, 3.0, 4.5$ e 5.0 [39].

Para a fusão dos reagentes foi utilizado um forno *Varian / NRC, modelo 2834, série 0001,* o qual está esquematizado na figura 4.14 e é constituído dos seguintes componentes [39]:

- *Painel de controle.* O aumento de temperatura na amostra é monitorado por um pirômetro óptico à medida que aumenta-se a potência elétrica (no resistor) controlada pelo painel de controle.

- *Câmara estanque para fusão.* Nesta câmara encontra-se o resistor de grafite que pode atingir temperaturas de até 1600^oC. Para concentrar o calor na amostra o resistor é blindado por um suporte de aço inox revestido por uma manta e um cilindro de grafite. Na parte superior tem-se uma câmara que propicia o choque térmico na amostra, sem que esta seja retirada do vácuo.

- *Bomba de vácuo.* Esta bomba da marca *Edwards, modelo EDM 20* possibilita vácuo da ordem de 10^{-2} mbar.

- *Bomba d'água.* Com vasão de $1l/s$ e pressão de $4bar$, sua função é aumentar o fluxo de água gelada para a refrigeração do forno.

As porções foram fundidas em quantidades de $15g$ sob vácuo de $10^{-3}atm$ em cadinhos de grafite por aproximadamente $2h$ à 1500^oC. Depois de desligado o resistor, as amostras foram deslocadas ($60cm$) para a câmara resfriada na parte superior, onde foram submetidas a um choque térmico que possibilitou a vitrificação. As composições obtidas são mostradas na tabela 2.

*Tabela 4.2.*Composição obtida para o aluminosilicato de cálcio

$CaO(\%)$	$Al_2O_3(\%)$	$MgO(\%)$	$SiO_2(\%)$	$Nd_2O_3(\%)$
47.4	41.0	4.1	7.0	0.5
47.4	39.5	4.1	7.0	2.0
47.4	38.5	4.1	7.0	3.0
47.4	37.0	4.1	7.0	4.5
47.4	36.5	4.1	7.0	5.0

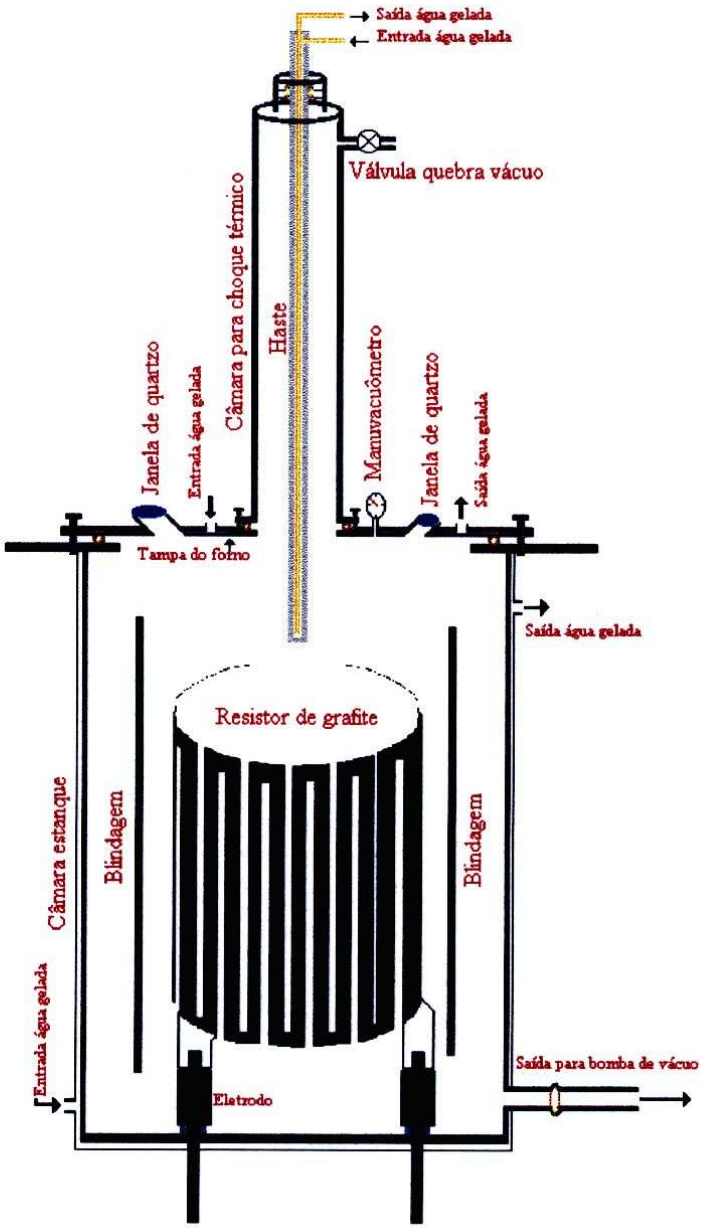

*Figura 4.14.*Diagrama esquemático do forno para fusão das amostras

Capítulo 5

Resultados e Discussão

Adotando os procedimentos experimentais descritos no capítulo anterior, tivemos condições de obter vários parâmetros relevantes para a caracterização do vidro aluminosilicato de cálcio dopado com o íon terra-rara Nd^{3+}. Neste capítulo apresentaremos e comentaremos estes parâmetros, compondo um conjunto de resultados que nos permitirá uma ampla avaliação das propriedades físicas deste material, bem como das suas potencialidades de aplicação prática.

Mostramos a seguir, nas figuras 5.1 - 5.5, as diferenças de fase normalizadas pela potência $\left(\frac{\theta}{P}\right)$ em função da temperatura.

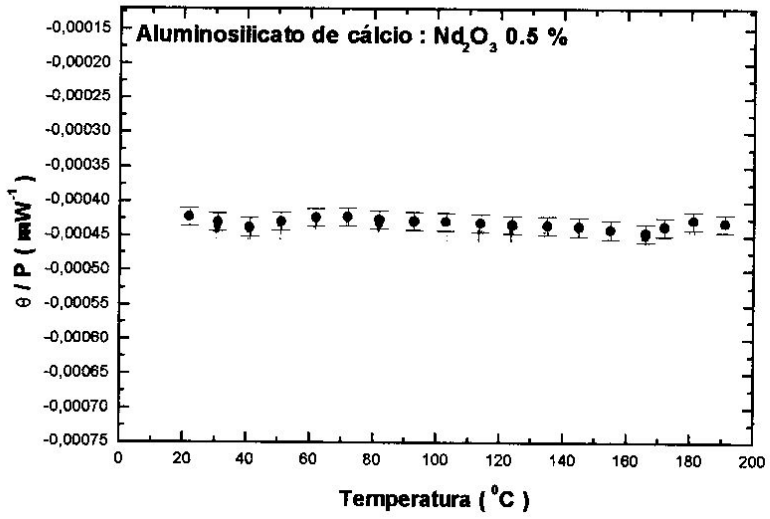

*Figura 5.1.*Diferença de fase normalizada pela potência em função da temperatura para o vidro de aluminosilicato de cálcio dopado com 0.5 % de Nd_2O_3 (em peso)

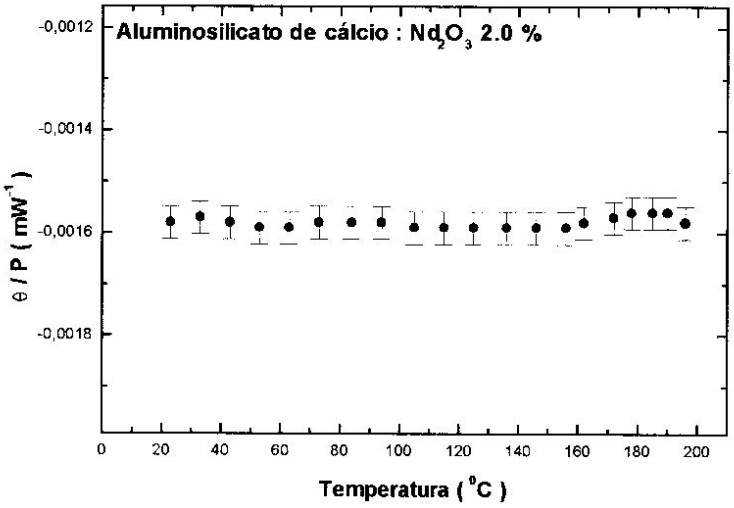

*Figura 5.2.*Diferença de fase normalizada pela potência em função da temperatura para o vidro de aluminosilicato de cálcio dopado com 2.0 % de Nd_2O_3 (em peso)

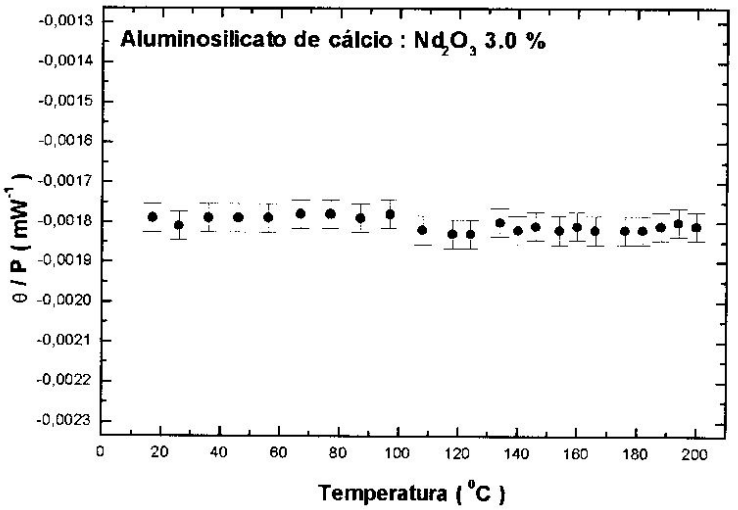

*Figura 5.3.*Diferença de fase normalizada pela potência em função da temperatura para o vidro de aluminosilicato de cálcio dopado com 3.0 % de Nd_2O_3 (em peso)

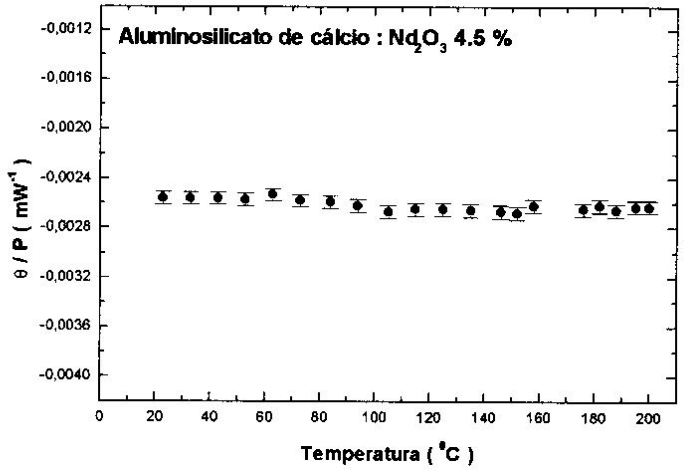

*Figura 5.4.*Diferença de fase normalizada pela potência em função da temperatura para o vidro de aluminosilicato de cálcio dopado com 4.5 % de Nd_2O_3 (em peso)

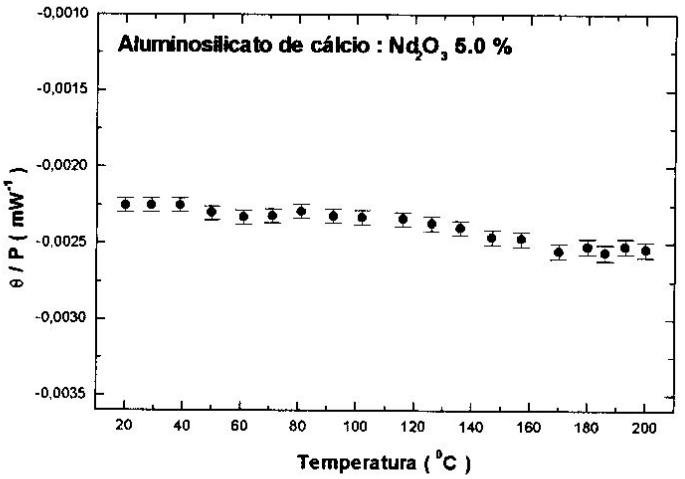

*Figura 5.5.*Diferença de fase normalizada pela potência em função da temperatura para o vidro de aluminosilicato de cálcio dopado com 5.0 % de Nd_2O_3 (em peso)

Para cada temperatura, realizamos medidas no modo transiente e no estado estacionário para um conjunto de seis valores diferentes de potência. Levando em conta que para cada amostra as medidas foram repetidas por quatro vezes, chegamos ao número de 432 aquisições para compor o gráfico da figura 5.1, por exemplo. Por vezes, com o processo de aquecimento da amostra ocorria desalinhamento do sistema, devido à expansão volumétrica da mesma, obrigando-nos a realinhar os feixes laser e reiniciar a medida.

Vemos que $\frac{\theta}{P}$ é negativo, o que torna $\frac{ds}{dT}$ positivo de acordo com a equação (2.29) e, portanto, a Lente Térmica para o aluminosilicato de cálcio é convergente. Isto explica o aumento do sinal no detector observado na figura 4.4.

As amostras apresentaram variações de 2.0%, 1.3%, 1.1%, 2.7% e 11.4% na diferença de fase para as concentrações de 0.5%, 2.0%, 3.0%, 4.5% e 5.0% de Nd_2O_3 respectivamente, indicando um aumento no sinal de Lente Térmica com o aumento da temperatura e da concentração de dopante. Intuitivamente podemos esperar que este aumento dos efeitos térmicos se reflita na perda de fluorescência.

O outro parâmetro relevante fornecido pela técnica de Lente Térmica é a difusividade térmica D, apresentada nas figuras 5.6 - 5.10 para as diferentes concentrações de dopagem.

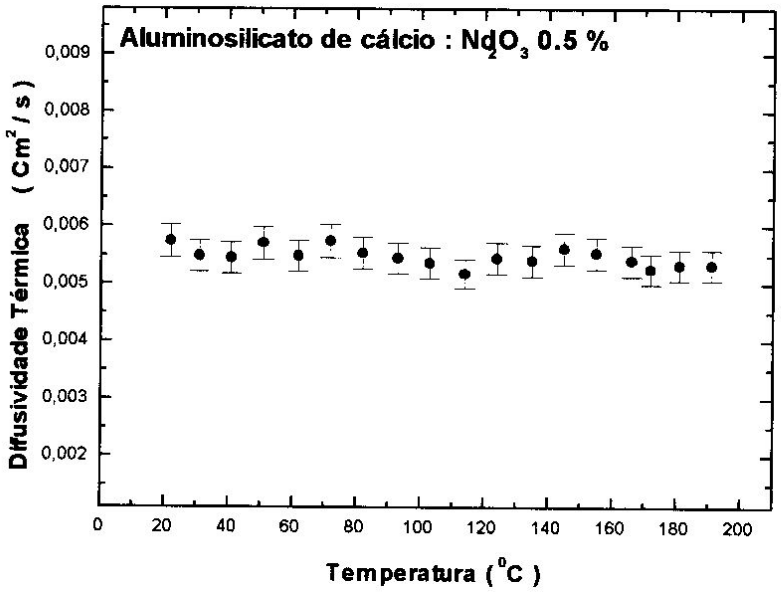

*Figura 5.6.*Difusividade térmica em função da temperatura do vidro de aluminosilicato de cálcio dopado com 0.5 % de Nd_2O_3 (em peso)

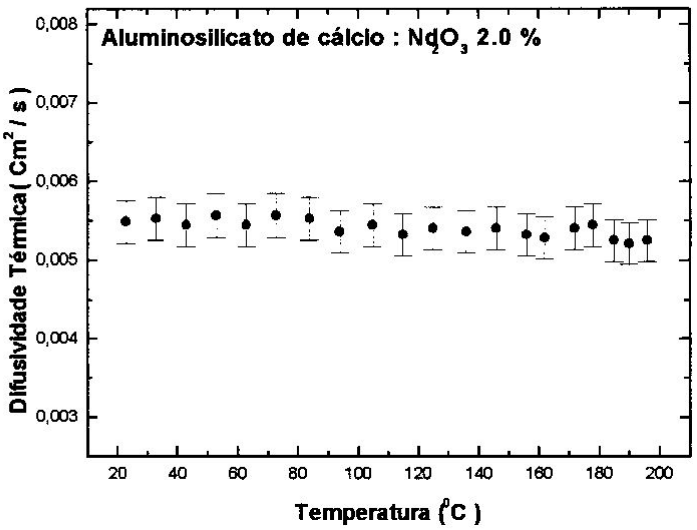

*Figura 5.7.*Difusividade térmica em função da temperatura do vidro de aluminosilicato de cálcio dopado com 2.0 % de Nd_2O_3 (em peso)

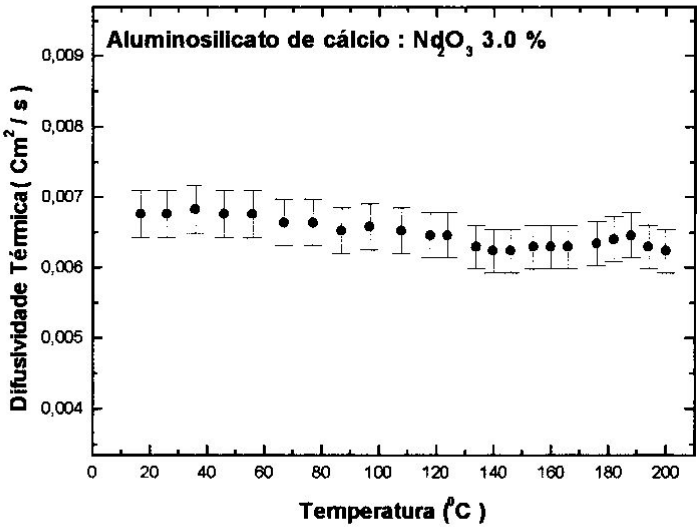

*Figura 5.8.*Difusividade térmica em função da temperatura do vidro de aluminosilicato de cálcio dopado com 3.0 % de Nd_2O_3 (em peso)

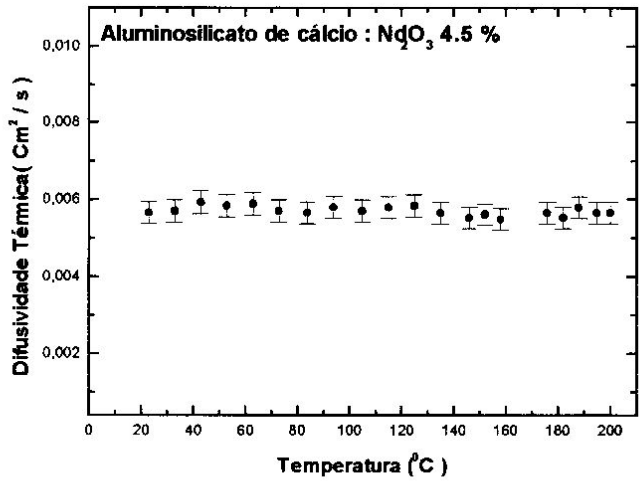

*Figura 5.9.*Difusividade térmica em função da temperatura do vidro de aluminosilicato de cálcio dopado com 4.5 % de Nd_2O_3 (em peso)

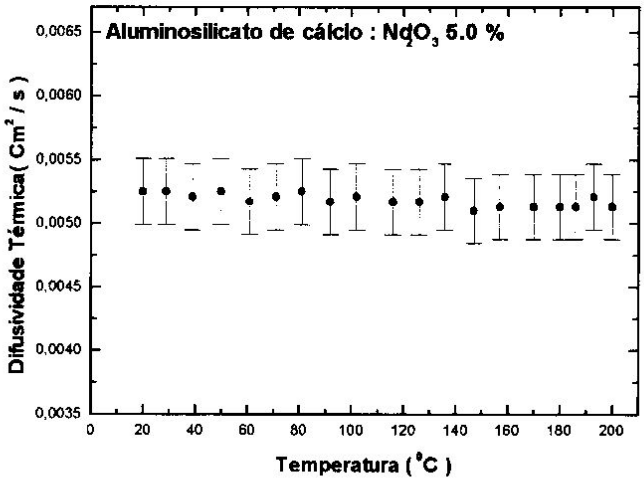

*Figura 5.10.*Difusividade térmica em função da temperatura do vidro de aluminosilicato de cálcio dopado com 5.0 % de Nd_2O_3 (em peso)

De acordo com os gráficos a difusividade térmica sofreu uma leve queda com o aumento da temperatura. As variações observadas foram de 7.3%, 5.0% e 7.7% para as amostras dopadas com 0.5%, 2.0% e 3.0% de Nd_2O_3 respectivamente. Para a amostra dopada com 4.5% de Nd_2O_3 a difusividade apresentou-se aproximadamente constante e na amostra com 5.0% de Nd_2O_3 uma queda de 2.2% foi observada. A queda da difusividade térmica com o acréscimo da temperatura é consequência, principalmente,

do aumento do calor específico, de acordo com a relação $D = \frac{K}{\rho c_p}$. O aumento do calor específico com a temperatura é mais intenso que o da condutividade K e que a queda da densidade ρ.

Complementarmente, realizamos medidas de calor específico utilizando para tanto um calorímetro de relaxação, já descrito anteriormente, nas quais verificamos que o mesmo apresenta um aumento linear de aproximadamente 24% no intervalo de temperatura considerado, como pode ser visto nas figuras 5.11 - 5.15, onde a linha vermelha é a curva de ajuste que interpola os pontos experimentais permitindo o cálculo do valor do calor específico para qualquer temperatura (as temperaturas das medidas de Lente Térmica não foram coincidentes com as temperaturas das medidas de Calorimetria).

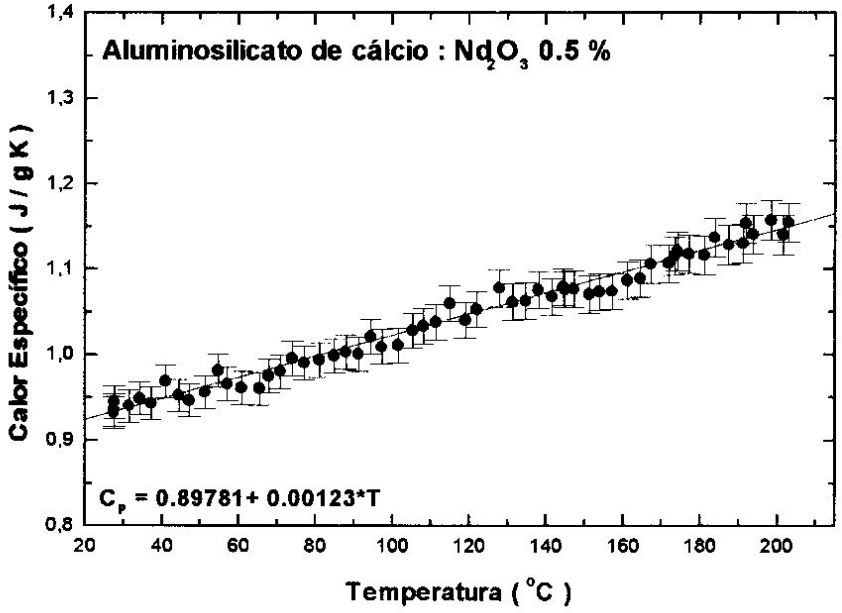

*Figura 5.11.*Calor específico em função da temperatura do vidro de aluminosilicato de cálcio dopado com 0.5 % de Nd_2O_3 (em peso)

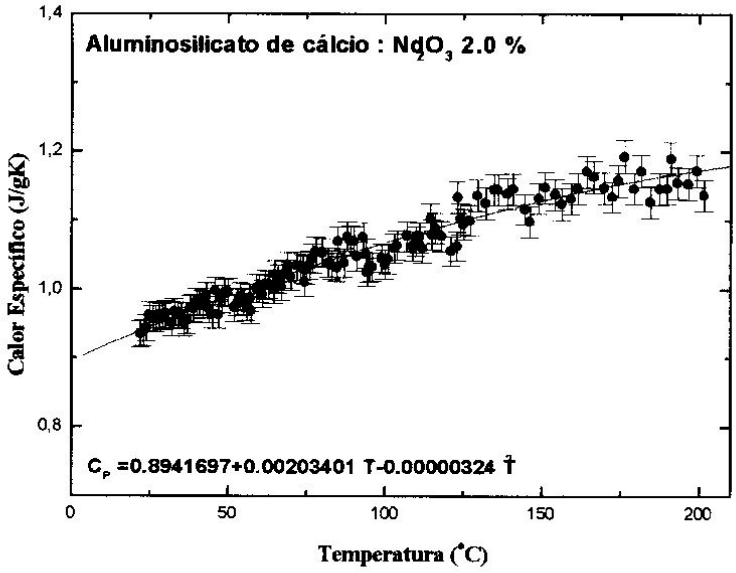

*Figura 5.12.*Calor específico em função da temperatura do vidro de aluminosilicato de cálcio dopado com 2.0 % de Nd_2O_3 (em peso)

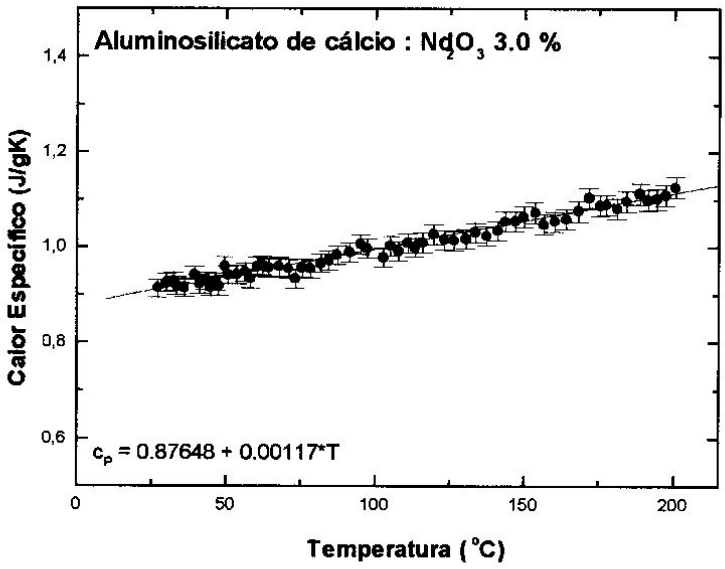

*Figura 5.13.*Calor específico em função da temperatura do vidro de aluminosilicato de cálcio dopado com 3.0 % de Nd_2O_3 (em peso)

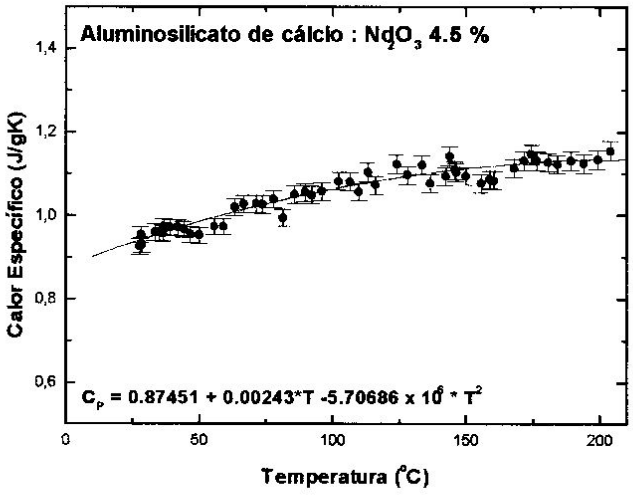

*Figura 5.14.*Calor específico em função da temperatura do vidro de aluminosilicato de cálcio dopado com 4.5 % de Nd_2O_3 (em peso)

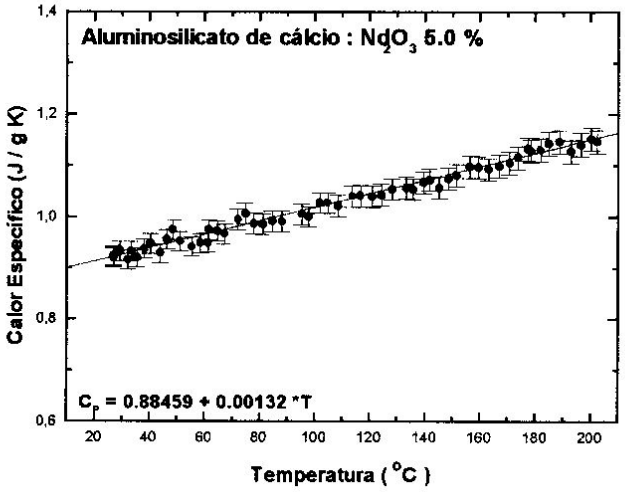

*Figura 5.15.*Calor específico em função da temperatura do vidro de aluminosilicato de cálcio dopado com 5.0 % de Nd_2O_3 (em peso)

Para materiais isolantes e isotrópicos, como é o caso do vidro de aluminosilicato de cálcio, a contribuição principal para o crescimento do calor específico é devida à energia de fônons. A figura 5.16 mostra o espectro Raman multicomponente de fônons, o qual é resultado de três bandas de emissão Raman [50]. A energia de fônon do pico mais intenso é da ordem de $850cm^{-1}$, mas na média das três componentes do espectro devemos ter uma energia de fônons em torno de $500cm^{-1}$ a $600cm^{-1}$. O calor específico

é uma medida macroscópica (de volume), resultando, portanto, da contribuição média das três bandas de energia de fônons.

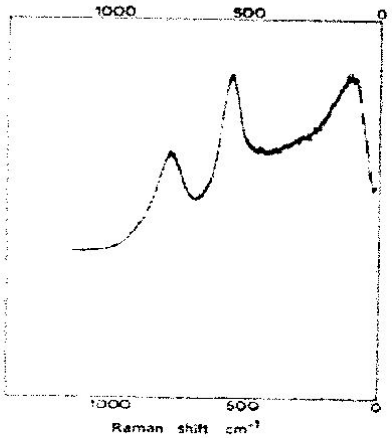

*Figura 5.16.*Espectro Raman para vidros de aluminato de cálcio

Utilizamos a curva do modelo de Debye, no qual considera-se a rede composta de átomos de mesmo tipo e com o mesmo tipo de ligação (mesma frequência de vibração), para ajustar os dados experimentais do calor específico e tentarmos estimar a energia média de fônons. A figura 5.17 mostra a aproximação de Debye para a amostra base do aluminosilicato de cálcio e para valores da temperatura de Debye de 300, 600, 900 e $1200K$.

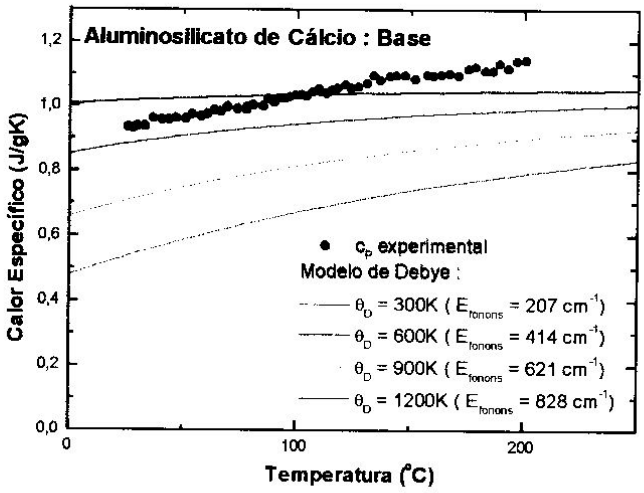

*Figura 5.17.*Aproximação de Debye para vários valores de θ_D

O ajuste foi feito segundo a aproximação de Debye [47]:

$$c_v = 9nk_B \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \int_0^{\frac{\theta_D}{T}} \frac{y^4 \exp(y)\, dy}{[\exp(y) - 1]^2} \tag{5.1}$$

onde k_B é a constante de Boltzman e θ_D a temperatura de Debye.

A partir da figura 5.17, observa-sc que a curva que mais se aproxima do comportamento dos dados experimentais é aquela em que $\theta_D = 600K$. No entanto, em termos de valores absoluros, uma discrepância é observada entre os dados experimentais e a aproximação de Debye. O calor específico é sempre maior do que o calculado. Isto pode ser explicado em parte pela contribuição da expansão térmica volumétrica do vidro. No laboratório medimos o calor específico a pressão constante (c_p), ao passo que o modelo de Debye leva em conta o calor específico a volume constante (c_v). Podemos relacionar c_p e c_v partindo da primeira lei da termodinâmica:

$$dQ = dU + PdV \tag{5.2}$$

Diferenciando com relação a temperatura, temos:

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v + P\frac{\partial V}{\partial T} \tag{5.3}$$

$$c_p = c_v + P\frac{\partial V}{\partial T} \tag{5.4}$$

O segundo termo em (5.4) se relaciona com o coeficiente de expansão volumétrica do material.

Ainda que a contribuição da expansão volumétrica se some ao valor de c_v os valores experimentais ainda não concordam com a aproximação de Debye e essa é uma questão que vem atraindo a atenção de vários autores [42, 43]. O modelo de Debye, que foi desenvolvido para materiais cristalinos, não é indicado para o tratamento do calor específico de materiais amorfos, como é o caso dos vidros.

A partir da medida do coeficiente de expansão térmica podemos obter os valores da densidade das amostras com o aumento da temperatura através da relação:

$$\rho = \rho_{amb} \frac{1}{(1 + 3\beta\Delta T)} \tag{5.5}$$

onde ρ_{amb} é a densidade da amostra à temperatura ambiente e $\beta = 3.0 \text{ x } 10^{-3} K^{-1}$ é o coeficiente de expansão térmica volumétrica.

Tendo em mãos os dados (em função da temperatura) da difusividade térmica D, calor específico c_p e densidade ρ determinamos o valor da condutividade térmica através da relação:

$$D = \frac{K}{\rho c_p} \tag{5.6}$$

A condutividade térmica em função da temperatura para as amostras dopadas com diferentes concentrações de Nd^{3+} é apresentada nas figuras 5.18 -5.22, que revelam um aumento deste parâmetro para todas as amostras.

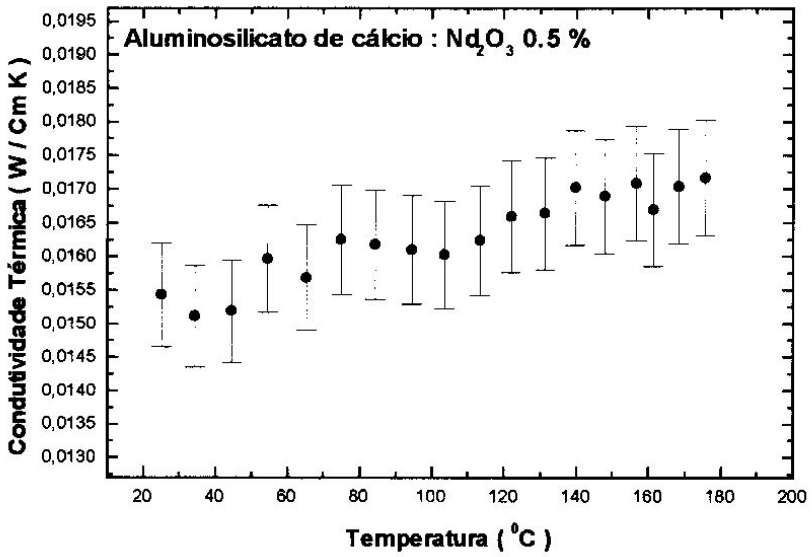

*Figura 5.18.*Condutividade térmica em função da temperatura do vidro de aluminosilicato de cálcio dopado com 0.5 % de Nd_2O_3 (em peso)

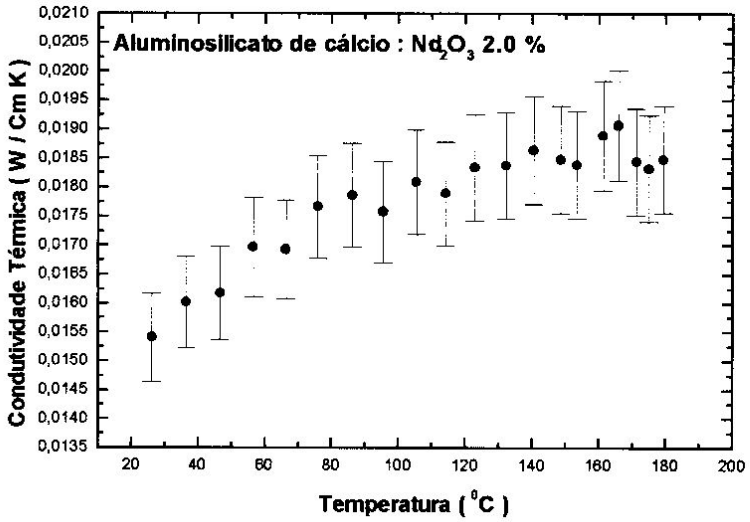

*Figura 5.19.*Condutividade térmica em função da temperatura do vidro de aluminosilicato de cálcio dopado com 2.0 % de Nd_2O_3 (em peso)

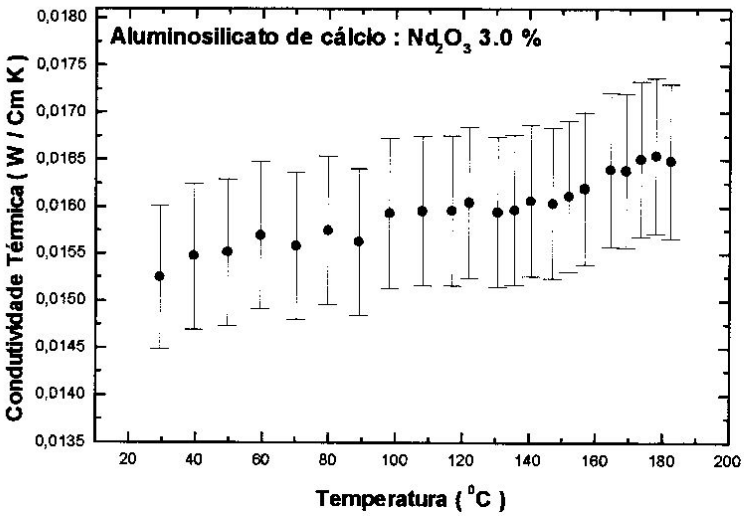

*Figura 5.20.*Condutividade térmica em função da temperatura do vidro de aluminosilicato de cálcio dopado com 3.0 % de Nd_2O_3 (em peso)

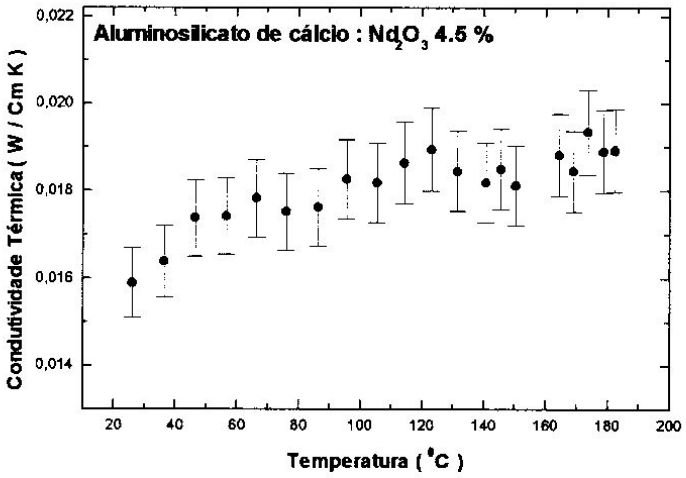

*Figura 5.21.*Condutividade térmica em função da temperatura do vidro de aluminosilicato de cálcio dopado com 4.5 % de Nd_2O_3 (em peso)

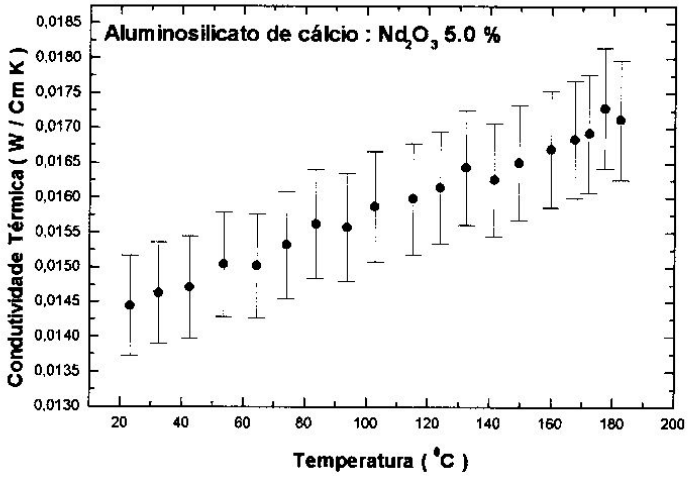

*Figura 5.22.*Condutividade térmica em função da temperatura do vidro de aluminosilicato de cálcio dopado com 5.0 % de Nd_2O_3 (em peso)

A grande maioria dos formadores de rede de vidros exibem um comportamento universal [42, 43], no qual a condutividade aumenta com T^2 para baixas temperaturas, alcançando um regime de saturação independente da temperatura na região próxima de $T = 10K$ e, então, volta a crescer com o aumento da temperatura. Foi observado que imediatamente acima deste regime de saturação a condutividade cresce linearmente com o aumento da temperatura [46]. Isso explica o crescimento observado no valor da

condutividade térmica dentro do intervalo de temperatura (bem acima do regime de saturação) ao qual submetemos nossas amostras.

O valor do coeficiente de absorção óptica para o comprimento de onda de $514.5nm$ mostrou-se constante com o aumento da temperatura. A tabela 5.1 traz os valores do coeficiente de absorção para as diferentes concentrações de dopante.

*Tabela 5.1.*Coeficiente de absorção para as diferentes concentrações de Nd_2O_3

Concentração de dopante (% em peso)	Coef. de absorção óptica (cm^{-1})
0.5	0.52
2.0	1.07
3.0	1.57
4.5	3.06
5.0	4.2

De posse de todos estes parâmetros preliminares e ainda do valor da variação de caminho óptico $\frac{ds}{dT}$, considerado constante para todas as concentrações de Nd^{3+} e igual a $6.2x10^{-6}K^{-1}$ (Apêndice B), calculamos a eficiência quântica de fluorescência em função da temperatura, cujos resultados para as várias concentrações de Nd^{3+} são apresentados nas figuras 5.23 -5.27.

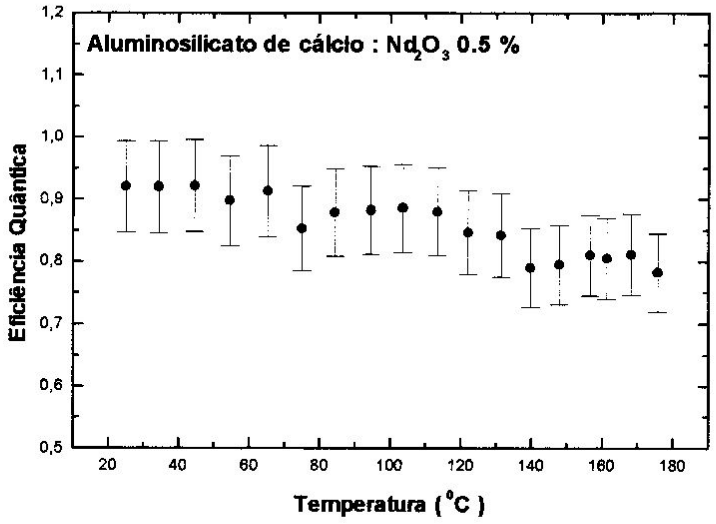

*Figura 5.23.*Eficiência quântica de fluorescência em função da temperatura para o vidro de aluminosilicato de cálcio dopado com 0.5 % de Nd_2O_3 (em peso)

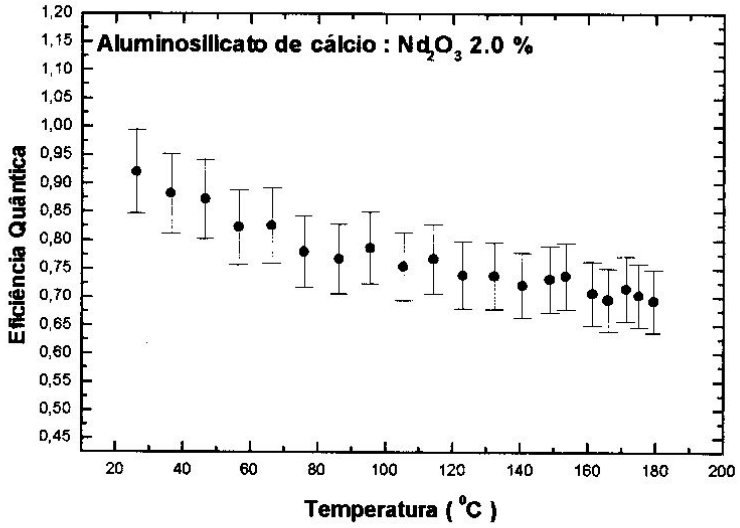

*Figura 5.24.*Eficiência quântica de fluorescência em função da temperatura para o vidro de aluminosilicato de cálcio dopado com 2.0 % de Nd_2O_3 (em peso)

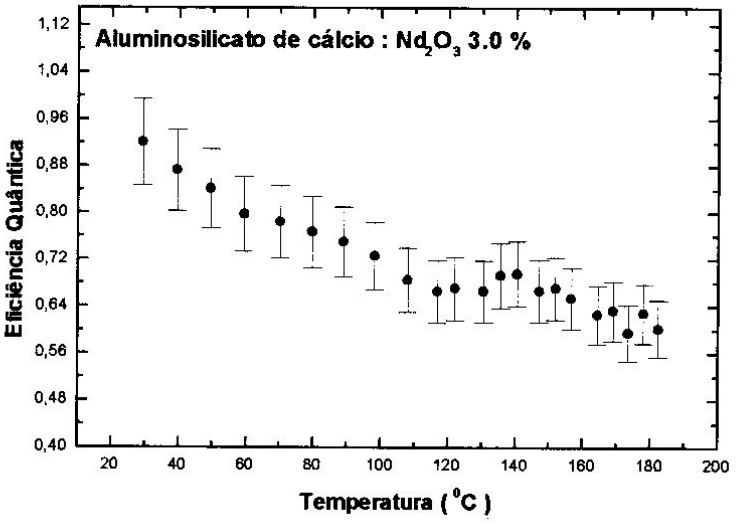

*Figura 5.25.*Eficiência quântica de fluorescência em função da temperatura para o vidro de aluminosilicato de cálcio dopado com 3.0 % de Nd_2O_3 (em peso)

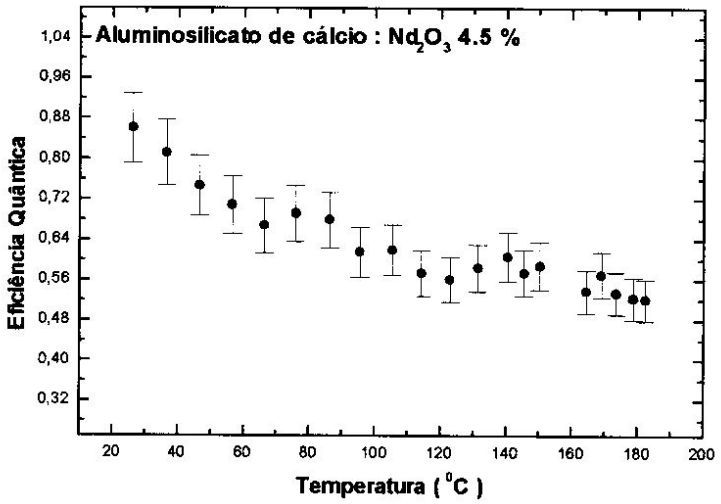

*Figura 5.26.*Eficiência quântica de fluorescência em função da temperatura para o vidro de aluminosilicato de cálcio dopado com 4.5 % de Nd_2O_3 (em peso)

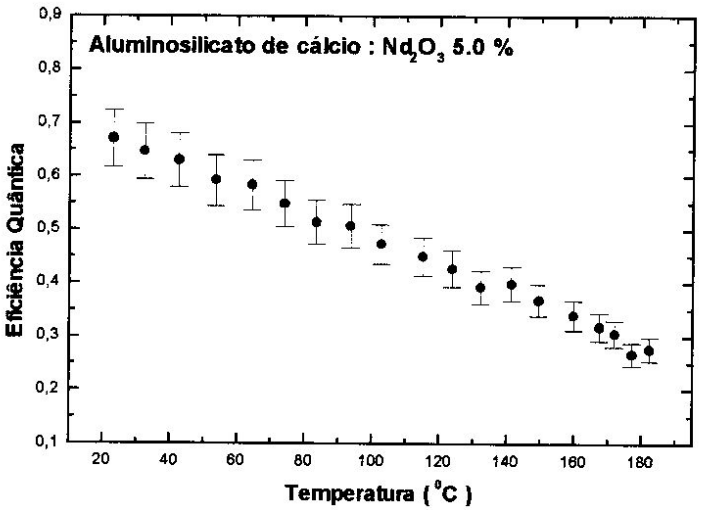

*Figura 5.27.*Eficiência quântica de fluorescência em função da temperatura para o vidro de aluminosilicato de cálcio dopado com 5.0 % de Nd_2O_3 (em peso)

Na figura 5.28 temos um comparativo da eficiência quântica em função da temperatura para os vários teores de Nd^{3+} e na figura 5.29 é apresentada a eficiência quântica em função da temperatura normalizada pelo valor máximo possível $(\eta_f = 1)$.

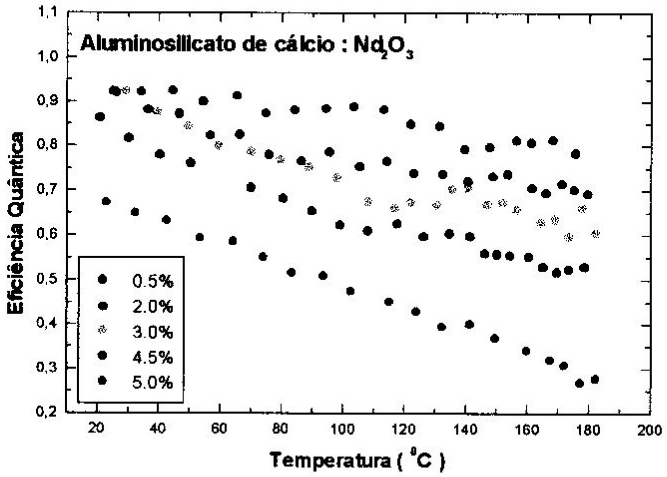

*Figura 5.28.*Eficiência quântica de fluorescência em função da temperatura para o vidro de aluminosilicato de cálcio dopado com 0.5 %, 2.0 %, 3.0 %, 4.5 % e 5.0 % de Nd_2O_3 (em peso)

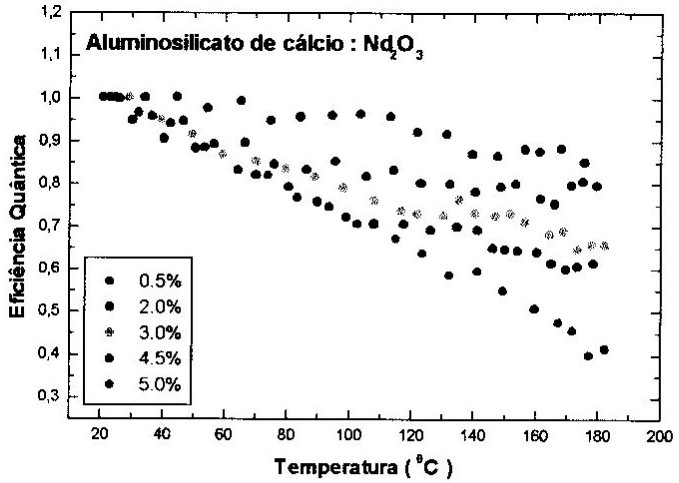

*Figura 5.29.*Eficiência quântica de fluorescência em função da temperatura normalizada por ($\eta_f = 1$) para o vidro de aluminosilicato de cálcio dopado com 0.5 %, 2.0 %, 3.0 %, 4.5 % e 5.0 % de Nd_2O_3 (em peso)

Para explicar este comportamento vamos primeiramente considerar a relaxação multifônon [48]. Para níveis com diferença de energia muito maiores que a energia dos fônons envolvidos no processo, a taxa de transições não-radiativas τ_{NR} é inversamente proporcional à exponencial da diferença de energia que separa os dois níveis:

$$\tau_{NR} = C\left[n\left(T\right)+1\right]^{p}\exp\left(-\zeta\Delta E\right) \tag{5.7}$$

Nesta expressão C e ζ são considerados parâmetros empíricos que dependem da estrutura do material mas são insenssíveis ao íon terra-rara e aos níveis de energia envolvidos, ΔE é a diferença de energia entre os níveis, p é o número de fônons necessário para romper essa diferença de energia, e $n\left(T\right)$ é o número de ocupação de Bose-Einstein para o modo efetivo do fônon, dado por:

$$n\left(T\right) = \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right)-1} \tag{5.8}$$

onde ω é a frequência angular do fônon.

Substituindo (5.4) em (5.3) e utilizando o método de Judd-Ofelt (equação (3.2)), descrito no Capítulo 3, fizemos uma simulação da eficiência quântica em função da temperatura para um vidro silicato, um vidro bem parecido com o aluminosilicato de cálcio, mostrada na figura 5.30.

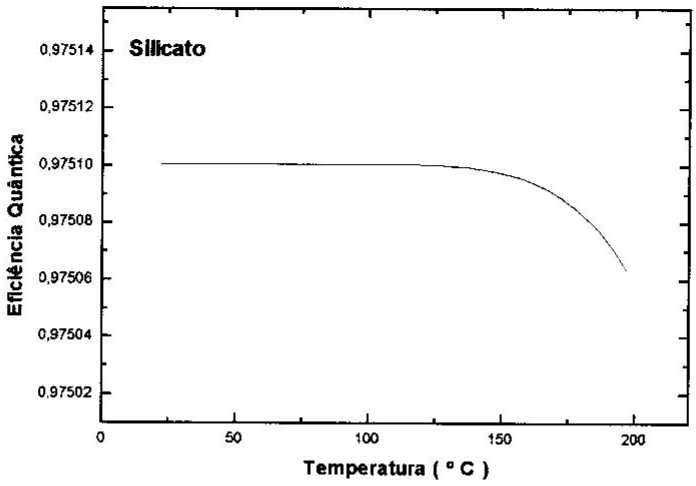

*Figura 5.30.*Simulação dos efeitos da relaxação multifônon sobre a eficiência quântica em função da temperatura para o vidro silicato

De acordo com esta simulação a queda da eficiência quântica de fluorescência no intervalo de temperatura entre $20^{o}C$ e $200^{o}C$ devida à relaxação multifonon é de apenas 0.004%. A presença de água é outro fator que pode levar a perda de eficiência, mas, sendo nossas amostras fundidas a vácuo, eliminamos este problema. Concluímos,

então, que a principal contribuição para a queda na eficiência quântica observada em nossas amostras, que variou de 15.2% para a concentração de 0.5% de Nd_2O_3 até 59.7% para 5.0% de Nd_2O_3 seria a proveniente do aumento com a temperatura das interações íon-íon, que são processos de troca de energia entre íons que resultam em transições não-radiativas aumentando os efeitos térmicos e diminuindo a fluorescência (ver figura 4.13). Já é bem conhecido que os processos de interação íon-íon dos dopantes são os principais responsáveis pelo decréscimo da eficiência quântica quando a concentração dos referidos íons na amostra é aumentada. Nossos resultados indicam pela primeira vez que este é também o mecanismo dominante que induz o decréscimo da eficiência quântica das amostras quando a temperatura das mesmas foi aumentada. Na tentativa de reforçar esta hipótese, mostramos na figura 5.31 a variação percentual da queda da eficiência quântica medida no intervalo de temperatura entre $20°C$ e $200°C$ como uma função da concentração de Nd_2O_3 na amostra. Observa-se que quanto maior a concentração de Nd^{3+}, maior será a taxa de decréscimo da eficiência quântica, indicando mais uma vez que o principal mecanismo responsável pela ocorrência do decréscimo da eficiência quântica observado deve ser a relaxação não radiativa via interação íon-íon.

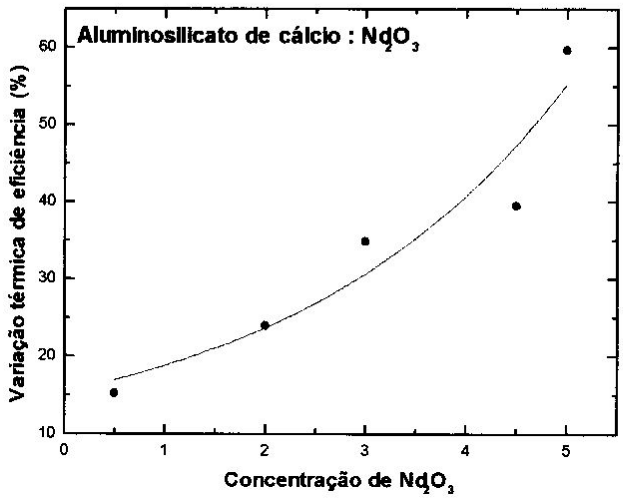

Figura 5.31. Variação térmica percentual da eficiência quântica em função da concentração de dopagem. A linha contínua é um guia visual

O comportamento não linear observado na figura 5.31 demonstra que para uma boa escolha deste vidro para ser utilizado como meio ativo para a obtenção de lasers de estado sólido, deve-se levar em consideração tanto a concentração de íons na amostra, quanto a temperatura em que estará o meio ativo durante a operação do referido

laser. Trata-se portanto de uma informação importante em termos da possibilidade de empregar este vidro para a obtenção de novos lasers de estado sólido.

Capítulo 6

Conclusões

Comprovamos mais uma vez por meio deste trabalho a viabilidade da espectroscopia de Lente Térmica para o estudo de propriedades termo-ópticas de materiais transparentes. A utilização da mesma para o vidro aluminosilicato de cálcio dopado com várias concentrações de Nd^{3+} nos forneceu valores para a diferença de fase θ e para a constante de tempo t_c, que indica o tempo de formação da Lente Térmica, e através da qual podemos calcular o valor da difusividade térmica das amostras em função da temperatura. Identificamos um aumento no sinal de Lente Térmica $\left(\frac{\theta}{P_e}\right)$ com o aumento da temperatura e da concentração de íons Nd^{3+}. A difusividade térmica D apresenta uma leve queda com o acréscimo de temperatura, que atribuimos, principalmente, ao aumento do calor específico verificado nas medidas complementares.

Combinando estes resultados com os resultados de medidas complementares de densidade e calor específico, avaliamos o comportamento da eficiência quântica de fluorescência para este vidro. Verificamos que a eficiência quântica de todas as amostras cai quando aumentamos a temperatura até 200^oC, partindo da temperatura ambiente. Esta queda chegou a aproximadamente 60% para a amostra dopada com 5.0% de Nd_2O_3, o que indica que o aumento da temperatura privilegia os processos de troca de energia entre íons. Estes processos, denominados interações íon-íon, já foram associados como principais responsáveis pela queda da eficiência quântica de fluorescência em função da concentração de dopante.

O comportamento dos parâmetros estudados em função da temperatura nos leva a concluir que embora tenhamos registrado quedas acentuadas no valor da eficiência quântica de fluorescência, ainda temos uma boa emissão para as amostras dopadas com 0.5%, 2.0% e 3.0% de Nd_2O_3 quando as submetemos à temperatura de 200^oC. Isto indica que este material tem um grande potencial para a aplicação na fabricação de laser de estado sólido, sendo usado como meio ativo.

6.1 Perspectivas para estudos futuros

Diante dos resultados alcançados neste trabalho abrem-se novas perspectivas no que concerne à aplicação da Espectroscopia de Lente Térmica para o estudo de materiais ópticos.

A conhecida perda de eficiência com o aumento da temperatura nos induz a investigar outros intervalos de temperatura com vista a minimizar este efeito. Nesse sentido, nosso grupo tem se esforçado na busca de novos equipamentos que nos permitam realizar estes estudos. Da mesma forma, podemos avaliar os efeitos de outros dopantes, concentrações, ou mesmo de outras composições básicas de vidros, bem como outros materiais como, por exemplo, polímeros fluorescentes e cristais, atualmente muito utilizados na fabricação de lasers.

6.2 Publicações decorrentes deste trabalho

- Temperature dependence of thermo-optical properties of optical glasses determined by Thermal Lenz Spectrometry. Analytical Science, abril, 2001.
- Temperature dependence of fluorescence quantum efficiency of solids determined by Thermal Lenz Spectrometry (In preparation).

Apêndice A

Características de um feixe com perfil gaussiano

Um feixe laser com perfil gaussiano de intensidade é denominado *modo fundamental* ou *modo* TEM_{00}. O decréscimo da amplitude do campo elétrico com a distância r do eixo para um feixe gaussiano é dado por [27]:

$$E(r) = E_0 \exp\left[-\frac{r^2}{w^2}\right] \tag{A.1}$$

A intensidade do feixe é, então:

$$I(r) = I_0 \exp\left[-\frac{2r^2}{w^2}\right] \tag{A.2}$$

$$I_0 = \frac{2P_0}{\pi w^2} \tag{A.3}$$

w é a distância radial em que a amplitude do campo elétrico $E(r)$ cai a $\frac{1}{e}$ do seu valor sobre o eixo e a intensidade $I(r)$ cai a $\frac{1}{e^2}$ do seu valor axial. w é também chamado de raio do feixe e $2w$ o diâmetro do mesmo. P_0 é a potência do feixe laser. A tabela A_1 mostra as frações da potência total de um feixe gaussiano contidas numa abertura radial para vários valores do raio r. Se um feixe gaussiano passar por uma abertura radial com $r = 3w$, apenas $10^{-6}\%$ de sua potência será perdida.

Se considerarmos agora a propagação do feixe vemos que, embora a distribuição de intensidade seja gaussiana em toda a seção reta do feixe, a largura do perfil de

intensidade muda ao longo do eixo óptico Z. O feixe reduz-se a um diâmetro mínimo de $2w_0$ na sua cintura, onde a fase da frente de onda é planar.

Tabela A_1. Frações da potência contidas numa abertura radial de raio r

Raio da Abertura	Fração de Potência Contida
w	86.5%
$1.5w$	98.9%
$2w$	99.9%

Se medirmos a largura do feixe a uma distância z da cintura, a lei de expansão para o mesmo assume uma forma simples, sendo que o seu raio expande-se como uma hipérbole da forma:

$$w(Z) = w_0 \left[1 + \left(\frac{\lambda Z}{\pi w_0^2}\right)^2\right]^{\frac{1}{2}} \tag{A.4}$$

A assíntota apresenta-se inclinada segundo um ângulo de $\frac{\theta}{2}$ em relação ao eixo, conforme a figura A_1.

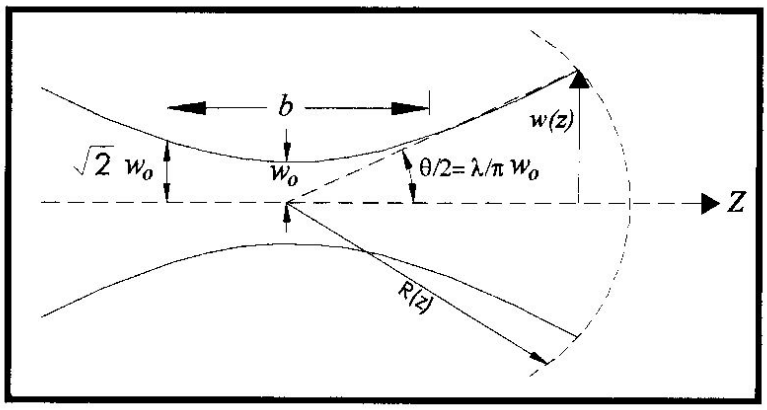

Figura A_1.Divergência de um feixe gaussiano

O ângulo de divergência total para o modo fundamental é dado por:

$$\theta = \lim_{Z\to\infty} \frac{2w(Z)}{Z} = \frac{2\lambda}{\pi w_0} = 1.27\frac{\lambda}{2w_0} \tag{A.5}$$

Para pontos suficientemente distantes, o raio do feixe aumenta linearmente com Z e o feixe diverge num cone constante de ângulo θ. Quanto menor o raio do feixe w_0 na cintura, maior será sua divergência. Quando a onda propagante está suficientemente

afastada da cintura do laser, apresenta frente esférica, como se emanasse de um ponto sobre o eixo do feixe na cintura. Se $R(Z)$ é o raio de curvatura da frente de onda que intercepta o eixo em Z, então:

$$R(Z) = Z\left[1 + \left(\frac{\pi w_0^2}{\lambda Z}\right)^2\right] \tag{A.6}$$

Não devemos perder de vista que num feixe gaussiano a frente de onda possui a mesma fase através de toda a superfície.

A distância confocal do feixe é dada por:

$$Z_c = \frac{b}{2} = \frac{\pi w_0^2}{\lambda} \tag{A.7}$$

em que b é a distância entre os pontos de cada lado da cintura do feixe para o qual $w(Z) = \sqrt{2}w_0$, e Z_c a distância confocal do feixe laser.

afastada da cintura do laser, apresenta frente esférica, como se emanasse de um ponto sobre o eixo do feixe na cintura. Se $R(Z)$ é o raio de curvatura da frente de onda que intercepta o eixo em Z, então:

$$R(Z) = Z\left[1 + \left(\frac{\pi w_0^2}{\lambda Z}\right)^2\right] \tag{A.6}$$

Não devemos perder de vista que num feixe gaussiano a frente de onda possui a mesma fase através de toda a superfície.

A distância confocal do feixe é dada por:

$$Z_c = \frac{b}{2} = \frac{\pi w_0^2}{\lambda} \tag{A.7}$$

em que b é a distância entre os pontos de cada lado da cintura do feixe para o qual $w(Z) = \sqrt{2}w_0$, e Z_c a distância confocal do feixe laser.

Apêndice B

Variação do caminho óptico com a temperatura

O parâmetro $\frac{ds}{dT}$ descreve a mudança no caminho óptico induzida pela parte da energia do laser de excitação convertida em calor para a formação da Lente Térmica. Por ser este um parâmetro fundamental na avaliação de um vidro óptico, nos deteremos aqui na descrição completa para o mesmo, bem como na explicação do seu significado físico.

B.1 Dependência do índice de refração com a temperatura

Prod'Homme [44] considera a variação do índice de refração como resultado de dois fatores opostos:

- O crescimento do volume específico V faz com que o índice de refração diminua como consequência de espaçamentos interatômicos maiores na rede;
- Inversamente, o crescimento na polarização eletrônica P causa um aumento no índice de refração, já que a estrutura tende a um estado mais dissociado, o qual acarreta uma diminuição no tamanho dos grupamentos atômicos responsáveis pela maior polarizabilidade eletrônica.

As respectivas influências de ambos os fatores sobre o índice de refração podem ser examinadas por derivação do mesmo da *relação de Lorentz-Lorenz*. Isto produz:

$$n^2 = \frac{V + 2R}{V - R} \tag{B.1}$$

onde V é o volume específico e R a refratividade específica do material.

Por diferenciação, temos:

$$2ndn = \frac{3VdR - 3RdV}{(V-R)^2} = \frac{3RV}{(V-R)^2}\left(\frac{dR}{R} - \frac{dV}{V}\right) \tag{B.2}$$

O primeiro fator pode ser escrito em termos de n como:

$$\frac{3RV}{(V-R)^2} = \frac{\left(n^2-1\right)\left(n^2+2\right)}{3} \tag{B.3}$$

Diferenciando (B_2) com respeito a temperatura T é possível introduzir os coeficientes de expansão volumétrica β e de polarização eletrônica γ, como se segue:

$$\beta = \frac{dV}{V}\frac{1}{dT} \tag{B.4}$$

$$\gamma = \frac{dR}{R}\frac{1}{T} = \frac{dP}{P}\frac{1}{dT} \tag{B.5}$$

onde devemos ressaltar que a polarização é proporcional a refratividade.

Podemos, então, reescrever (B_2) como:

$$\frac{dn}{dT} = \frac{\left(n^2-1\right)\left(n^2+2\right)}{6n}(\gamma - \beta) \tag{B.6}$$

Desprezando um fator aproximadamente constante, vemos que o coeficiente térmico do índice de refração $\frac{dn}{dT}$ é governado pela diferença entre os coeficientes de polarização γ e expansão β.

B.2 Reescrevendo a expressão para a variação do caminho óptico

O aquecimento da amostra pela radiação laser produz um gradiente de temperatura entre o centro e as bordas originando uma tensão mecânica denominada *stress óptico* devida à dilatação térmica. O stress é proporcional a αY, sendo α o coeficiente de expansão linear e Y o módulo de Young. Devido ao efeito fotoelástico, o stress provoca uma variação no índice de refração Δn proporcional a $\alpha Y\left(q_{11}+q_{12}\right)$, onde q_{11} e q_{12} são os *coeficientes de stress óptico.*

Todos estes fatores têm influência sobre o efeito de Lente Térmica e, levando-os em conta, podemos reescrever $\frac{ds}{dT}$ como [14, 29]:

$$\frac{ds}{dT}=(n-1)(1+\nu)\alpha+\frac{1}{4}n^3Y\left(q_{11}+q_{12}\right)\alpha+\frac{dn}{dT} \tag{B.7}$$

em que n é o índice de refração e ν a razão de Poisson.

Substituindo $\frac{dn}{dT}$ de (B_6), temos:

$$\frac{ds}{dT}=(n-1)(1+\nu)\alpha+\frac{1}{4}n^3Y\left(q_{11}+q_{12}\right)\alpha+\frac{\left(n^2-1\right)\left(n^2+2\right)}{6n}(\gamma-\beta) \tag{B.8}$$

Pode-se interpretar o parâmetro γ como sendo o agente causador do efeito inverso de β. Ao passo que β descreve o aumento de volume com o aumento de temperatura, γ descreve o processo de contração que pode ocorrer devido à variação da polarizabilidade eletrônica induzida pelo aquecimento. Foi mostrado recentemente que para vidros silicatos dopados com Fe_2O_3 o valor de $\frac{ds}{dT}$ é maior em comprimentos de onda sobre a banda de absorção do ferro. Tal comportamento foi associado ao aumento do valor de γ nestes comprimentos de onda [29]. Este não deve ser o caso das amostras de vidro aluminosilicato de cálcio dopadas com Nd_2O_3 utilizadas neste trabalho, pois $\frac{ds}{dT}$ foi determinado para o comprimento de onda do laser de He-Ne ($632.8nm$), onde não existe absorção proveniente dos íons de Nd^{3+}. Além disso, estes íons não interagem fortemente com campo cristalino, conforme ocorre no caso do ferro. Portanto, podemos considerar, como o fizemos, $\frac{ds}{dT}$ constante em relação a concentração de dopante (para o comprimento de onda de $632.8nm$).

Para os nossos experimentos, o segundo termo de (B_8) pode ser desprezado, pois a contribuição do stress óptico não é significativa quando as bordas da amostra não são refrigeradas. Também porque o aumento de temperatura induzido pela Lente Térmica

é menor que $1°C$, condição esta em que a dimensão da amostra pode ser considerada infinita quando comparada ao diâmetro do feixe laser.

Os parâmetros γ e β, que governam a mudança de caminho óptico $\frac{ds}{dT}$, são fortemente dependentes das características estruturais do material, o que nos faz concluir que introduzindo mudanças na composição do vidro é possível que se possa minimizar o valor modular de $\frac{ds}{dT}$, reduzindo, assim, os efeitos térmicos, feito bastante desejável em se tratando de vidros ópticos.

Apêndice C

Condutividade térmica

Visando entender o significado físico da condutividade térmica e também o seu aspecto matemático, vamos considerar a figura C_1.

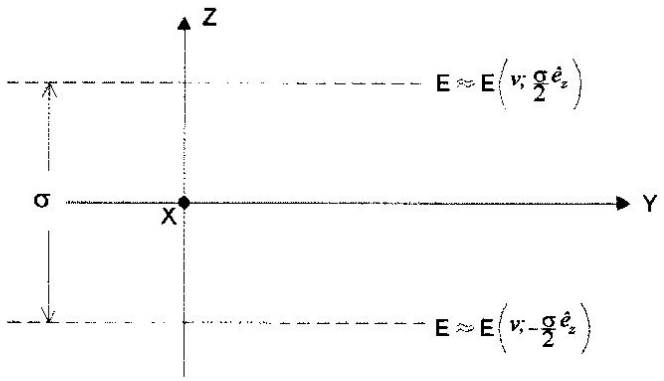

Figura C_1. Representação esquemática das posições das partículas que fluem através do plano xy [45]

Seja $E(v;r)$ a energia, na posição r, de uma partícula com velocidade v e seja $n(v)$ o número de partículas com velocidade entre v e $v+dv$, por unidade de volume; seja ainda σ o caminho livre médio entre colisões [45].

Consideremos o fluxo de partículas através do plano xy. Partículas vindas de cima têm energia diferente das vindas de baixo. As primeiras sofreram a última colisão a uma distância tipicamente $\frac{\sigma}{2}$ acima do plano xy e têm energia $E[v;(\frac{\sigma}{2})\widehat{e}_z]$ ao passo que as outras sofreram a última colisão a uma distância tipicamente $\frac{\sigma}{2}$ abaixo do plano xy e têm energia $E[v;-(\frac{\sigma}{2})\widehat{e}_z]$.

O número de partículas com velocidade entre v e $v+dv$ atravessando de baixo para cima o plano xy por unidade de área é $n(v)(\widehat{e}_z.\overrightarrow{v})d^3\overrightarrow{v}$ e, portanto, a energia transportada por unidade de tempo, através de uma área unitária é:

$$j\uparrow = \int E[v; -(\frac{\sigma}{2})\widehat{e}_z]n(v)(\widehat{e}_z.\overrightarrow{v})d^3\overrightarrow{v} \tag{C.1}$$

Analogamente, o fluxo de energia das partículas que se movem de cima para baixo é:

$$j\downarrow = \int E[v; (\frac{\sigma}{2})\widehat{e}_z]n(v)(-\widehat{e}_z.\overrightarrow{v})d^3\overrightarrow{v} \tag{C.2}$$

O fluxo total na direção $\widehat{e}_z$ é:

$$j_z = j\uparrow + j\downarrow = \int \left[E\left(v; -\frac{\sigma}{2}\widehat{e}_z\right) - E\left(v; \frac{\sigma}{2}\widehat{e}_z\right)\right] n(v)v\cos\theta d^3v \tag{C.3}$$

$$j_z \simeq -\sigma\left|\nabla T\right| \int \cos\theta \frac{\partial}{\partial T} E(v)v\cos\theta n(v)v^2 dv d\Omega_v \tag{C.4}$$

Substituindo $\cos^2\theta$ pela sua média sobre todos os ângulos sólidos $d\Omega_v$, igual a $\frac{1}{3}$, já que todos os outros fatores são independentes da direção, temos:

$$j_z \simeq -\frac{1}{3}\sigma\left|\nabla T\right| \int \frac{\partial}{\partial T} E(v)vn(v)d^3v \tag{C.5}$$

A integral é obviamente o valor médio de $v\left[\frac{d}{dT}E(v)\right]$ multiplicado pelo número N de partículas por unidade de volume. Como esperamos obter, dessa dedução elementar, apenas uma estimativa de ordem de grandeza, vamos substituir a média do produto pelo produto das médias de v e $\frac{\partial}{\partial T}E(v)$. Da definição de calor específico $c_v = N\left(\frac{\partial}{\partial T}\overline{E}\right)_v$, vem:

$$j_z = -\frac{1}{3}\left|\nabla T\right| \sigma c_v \overline{v} \tag{C.6}$$

Portanto, a energia flui dos pontos quentes para os pontos frios, na direção $-\nabla T$, como esperaríamos intuitivamente.

A condutividade térmica K é, então, definida como *o fluxo de calor por unidade de tempo, de área e de gradiente de temperatura*, dada por:

$$K = \frac{1}{3}\sigma c_v \overline{v} \tag{C.7}$$

onde c_v é o calor específico a volume constante, v a velocidade do som de Debye e σ o caminho livre médio entre colisões.

σ a $1°K$ é da ordem de $10^{-3}cm$ em vidros, isto é, 100 vezes o comprimento de onda das vibrações dominantes da rede ou 10^4 espaçamentos intermoleculares [43].

Bibliografia

[1] Maiman, T. H.; *Nature* 187 493 (1960)

[2] Uhlmann, E. V.; Weinberg, M. C.; Kreidl, N. J.; Burgner, L. L.; Zanoni, R.; Church, K. H.; *J. Non-Cryst Solids* 178 15 (1994)

[3] Shen, J.; Lowe, R. D.; Snook, R. D.; *Chem. Phys.* 165 385 (1992)

[4] Gordon, J. P.; Leite, R. C. C.; Moore, R. S.; Porto, S. P. S.; Whinnery, J. R.; *Bull. Am. Phys. Soc.* 9 501 (1964)

[5] Gordon, J. P.; Leite, R. C. C.; Moore, R. S.; Porto, S. P. S.; Whinnery, J. R.; *J. Appl. Phys.* 36 3 (1965)

[6] Dovichi, N. J.; Harris, J. M.; *Anal. Chem.* 53 106 (1981)

[7] Jansen, K. L.; Harris, J. M.; *Anal. Chem.* 57 1698 (1985)

[8] Shen, J.; Snook, R. D.; *Anal. Proc.* 26 403 (1989)

[9] Swofford, R. L.; Long, M. E.; Albrecht, A. C.; *J. Chem. Phys.* 65 179 (1976)

[10] 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)

[11] Shen, J.; Snook, R. D.; *Chem. Phys. Lett.* 155 583 (1989)

[12] Baesso, M. L.; Bento, A. C.; Duarte, A. R.; Neto, A. M.; Miranda, L. C. M.; Sampaio, A. J.; Catunda, T.; Gama, S.; Gandra, F. C. G.; *J. Appl. Phys.* 85 8112 (1999)

[13] Brannon, J. H.; Madge, D.; *J. Phys. Chem.* 82 705 (1989)

[14] Sparks, M.; *J. Appl. Phys.* 42 5029 (1971)

[15] Reisfeld, R.; Jorgensen, C. K.; *Lasers and Excited States of Rare-Earths;* Springer-Verlag (1977)

[16] Rieckhoff, K. E.; *Appl. Phys. Lett.* 9 87 (1966)

[17] Hu, C.; Whinnery, J. R.; *Appl. Opt.* 12 72 (1973)

[18] Sheldon, S. J.; Knight, L. V.; Thorne, J. M.; *App. Opt.* 21 1663 (1982)

[19] Fang, H. L.; Swofford, R. L.; *Ultrasensitive Laser Spectroscopy*; A. Press, Ed. New York 175-231 (1983)

[20] Berthould, T.; Delorme, N.; Mauchien, P.; *Anal Chem.* 57 1216 (1985)

[21] Pereira, J. R. D.; *Espectroscopia de Lente Térmica Aplicada ao Estudo de Cristais Líquidos* ; Dissertação de mestrado apresentada ao IFGW-UNICAMP (1997)

[22] Abramowitz, M.; Stegum, I.; *Handbook of a Mathematical Functions;* Dover, New York 228 (1965)

[23] Harris, J. M.; Dovichi, N.J.; *Anal. Chem.* 52 695-A (1980)

[24] Whinnery, J. R.; *Acc. Chem. Research* 7 225-231 (1974)

[25] Shen, J.; Snook, R. D.; *J. Appl. Phys.* 73 5286 (1993)

[26] Sigman, A. E.; *Introduction to Laser and Maser;* 2^{nd} ed., McGraw-Hill, New York (1971)

[27] Koechner, W.; *Springer Series in Optical Sciences, Solid-State Laser Enginnering*; 4^{th}ed. (1996)

[28] Carslaw, H. S.; Jaeger, J.; *Conduction of Heat in Solids;* 2^{nd} ed., Clarendon Press, Oxford (1959)

[29] Baesso, M. L.; Shen, J.; Snook, R. D.; *J. Appl. Phys.* 75 3732 (1994)

[30] Ramponi, A. J.; Caird, J. A.; *J. Appl. Phys.* 63 11 (1988)

[31] Lima, S. M.; *Aplicações da Técnica de Lente Térmica em Materiais Ópticos;* Dissertação de mestrado apresentada ao IFSC-USP (1999)

[32] Holloway, D. G.; *The Physical Properties of Glass;* Wykeham Publications Ltd, London (1973)

[33] Stanworth, J. E.; J. *Soc. Glass Thecnol.* 32 1549 (1948)

[34] Sun, K. H.; *Glass Ind.* 27 552-554, 581-590 (1946)

[35] Hafner, G. Y.; Kreidl, N. J.; Weidel, R. A.; *J. Am. Ceram.* 41 315 (1958)

[36] Baesso, M. L.; *Influência dos Íons de Metais de Transição em Vidros de Aluminato de Cálcio e Soda-Lime;* Disscrtação de mestrado apresentada ao IFGW-UNICAMP (1987)

[37] Dawy, J. R.; *Glass Thecnol.* 19 32 (1978)

[38] King, W. A.; Shelby, J. E.; *Phys. Chem. Glasses* 37 1 (1996)

[39] Sampaio, J. A.; *Investigação de Vidros de Aluminato de Cálcio dopados com Íons Terras-Raras;* Dissertação de mestrado apresentada ao IFGW-UNICAMP (1997)

[40] Davy, J. R.; *Glass Thecnol.* 19 2, 32-36 (1978)

[41] Digonnet, M. J. F.; *Rare - Earth Doped Fiber Lasers and Amplifiers;* Marcel Dekker, Inc. New York (1993)

[42] Nakayama, T.; Orbach, R. L.; *Physica B* 261-263 (1999)

[43] Zeller, R. C.; Pohl, R. O.; *Phys. Rev. B* 4 2029-2036 (1971)

[44] Prod'homme, L.; *Phys. Chem. Glasses* 1 119 (1962)

[45] Leite, R. C. C.; Castro, A. R. B.; *Física do Estado Sólido;* Ed. UNICAMP e Ed. Edgard Blücher Ltda, Campinas 111-113 (1978)

[46] Alexander, S. et al.; *Phys. Rev. B* 34 2726 (1986)

[47] Ashcroft, N. W.; Mermin, N. D.; *Solid State Physics - International Edition;* Copyright by Saunders Company 457 (1976)

[48] Miniscalco, W. J.; *Rare Earth Doped Fiber Lasers and Amplifiers;* Edited by D. M. J. F. Stanford University - Stanford - California 35, 36 (1993)

[49] Filho, A. M. C.; *Desenvolvimento de um Calorímetro Não Adiabático Utilizando o Método de Relaxação Térmica*; Relatório do Programa Institucional de Bolsas de Iniciação Científica - PIBIC - CNPq - UEM (2000)

[50] McMillan, P.; Piriou, B.; *J. Non-Cryst Solids* 55 221-242 (1983)

Temperature dependence of thermo-optical properties of optical glasses determined by Thermal Lens Spectrometry

M. L. Baesso[a*], E. Peliçon[a], J. H. Rohling[a], A. N. Medina[a], A. C. Bento[a], L. C. M. Miranda[a], S. M. Lima[b], J. A. Sampaio[b], T. Catunda[b]

[a]*Departamento de Física, Universidade Estadual de Maringá. Av. Colombo 5790, CEP 87020-900, Maringá, PR, Brazil*

[b]*Instituto de Física de São Carlos, USP, C.P. 369, CEP 13560-970, São Carlos, SP, Brazil*

Abstract

In this work we report on the use of thermal lens spectrometry to determine the temperature dependence of the thermo-optical properties, namely, thermal conductivity, thermal diffusivity, temperature coefficient of optical path length change and fluorescence quantum efficiency of ZBLAN and Nd_2O_3-doped low silica calcium aluminosilicate glasses. The results indicates that this technique can be used for the complete characterization of the thermo-optical properties of optical glasses as a function of temperature.

Thermo-optical properties are among the most important characteristics determining the figures of merit of optical materials. They essentially determine the servicing conditions such as, thermal shock and thermal stress resistance, thermal lens effect, and so on[1]. The thermal diffusivity (D) measures essentially the thermalization time of a given material and it is known to be strongly dependent upon the sample composition. The temperature coefficient of the optical path length change (ds/dT) describes the thermally induced distortion of a laser beam after its passing through the sample, while fluorescence quantum efficiency (ϕ) is one of the most important optical properties of fluorescent materials, specially in the case of ions-doped glasses used as a laser hosts. Furthermore, it is also important to know these thermo-optical properties in a wide temperature range, since they affect the material processing conditions and also its response in the working temperature range.

The Thermal Lens (TL) technique has proved to be a valuable method to study the thermo-optical properties of transparent materials [2-12]. It allows the determination of thermal diffusivity and thermal conductivity, the temperature coefficient of optical path length, optical absorption coefficient and fluorescence quantum efficiency. Since this is a remote technique measurement of samples inside a furnace present no extra difficulty, allowing therefore the experiments to be performed as a function of the temperature.

In this work we describe the results of our research regarding the application of the two beam mode mismatched TL technique to determine the temperature dependence of the thermo-optical properties of optical glasses. For the fluoride (ZBLAN) glasses the experiments were performed in the temperature range where the phase transition occurs. For Nd_2O_3-doped low silica calcium aluminosilicate glasses (LSCAS) the fluorescence quantum efficiency was determined in the temperature range from 22 °C up to 200 °C.

Experimental

In the two beam arrangement the TL effect is created when an excitation laser beam passes through the sample and the absorbed energy is converted into heat, changing the refractive index of the sample and therefore producing a lens-like optical element within the sample. The propagation of the probe beam laser through the TL results in either a defocusing ($ds/dT < 0$) or a focusing ($ds/dT > 0$) of the beam center. The theoretical treatment of the TL effect considers the aberration of the thermal lens as an optical path length change to the probe laser beam, which can be express as an additional phase shift on the probe beam wave front after its passing through the sample. The analytical expression for absolute determination of the thermo-optical properties of the sample is given by [2-12]:

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

Where

$$\theta = -\frac{P_e A_e l_0}{K\lambda_p}\left(\frac{ds}{dT}\right)_p \qquad (2)$$

$$V = \frac{Z_1}{Z_c} \quad , \quad m = \left(\frac{\omega_p}{\omega_e}\right)^2 \qquad (3)$$

In eq. (1) I(t) is the temporal dependence of the probe laser beam at the detector, I(0) is the initial value of I(t), θ is the thermally induced phase shift of the probe beam after its passing through the sample, ω_p and ω_e are the probe beam and excitation beam spot sizes at the sample, respectively, P_e is the excitation beam power, A_e is the optical absorption coefficient of the sample at the excitation beam wavelength , Z_0 is the confocal distance of the probe beam, Z_1 is the distance from the probe beam waist to the sample, l_0 is the sample thickness, K is the thermal conductivity, λ_p is the probe beam wavelength, t_c is the characteristic thermal lens time constant, and $(ds/dT)_p$ is the temperature coefficient of the optical path length change at the probe beam wavelength:

The TLS experiments have been performed with the mode mismatched configuration. The set up is shown in fig. 1. In the time resolved measurements, θ and t_c are straightforwardly obtained from the fitting of the experimentally observed profile of the developing thermal lens to Eq. (1). Therefore, it can be

* corresponding author: mlbaesso@dfi.uem.br

observed that by having the experimental value of θ, the thermal conductivity and optical absorption coefficient determined from complementary techniques, the absolute value of the parameter ds/dT of the sample can be determined.

In order to validate and evaluate the sensitivity of the proposed method we have also carried out complementary measurements of the samples specific heat, using the transient heat method [13] and differential thermal analyser (DTA) for the evaluation of the glass transition temperature.

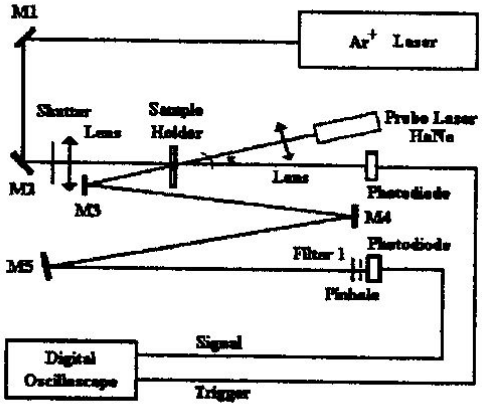

Figure 1. Mode mismatched thermal lens experimental set up. M_i are mirrors.

The fluoride glasses are very transparent, presenting a very low absorption coefficient ($A \sim 10^{-3} - 10^{-4} cm^{-1}$) in the visible and an even lower coefficient in the mid infrared. Since the TL signal is proportional to A, the signal of undoped matrixes is very low. We have accordingly increased the absorption of these glasses by doping the sample with 0.2 mol% CoF_2, in order to improve the signal to noise ratio. The basic sample composition was ZrF_4 (53 mol%), LaF_3 (4.5 mol%), AlF_3 (3.5 mol%), BaF_2 (29 mol%), NaF (10 mol%).

The LSCA glasses were prepared by melting the samples with different concentrations of neodymium dioxide in graphite crucible and under vacuum conditions [4,7,8]. The compositions of the samples were 27.7 mol% Al_2O_3-X, 57.5 mol% CaO, 7.9 mol% SiO_2, and 6.9 MgO [4,7,8]. Where X is Nd_2O_3 concentration.

Results and Discussion

In Fig. 2 we show a typical transient thermal lens signal for the ZBLAN glass at room temperature.

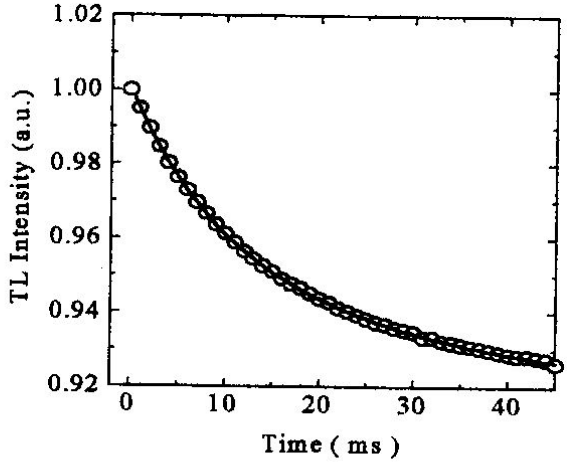

Figure 2: Transient TL signal at room temperature for the 0.2% CoF_2 ZBLAN sample.

The solid line correspond to the data fitting of Eq. (1) to the TL experimental data leaving θ and t_c as adjustable parameters. The values we obtained were θ=(0.3010±0.0005) and t_c=(0.55±0.01)ms. Using for $t_c=(\omega_e^2/4D)$ we obtained D=(2.5±0.1) x 10^{-3} cm^2/s, for the thermal diffusivity.

The same procedure was carried out for measurements as a function of temperature in the range of 25 °C up to 320 °C. This upper limit for the temperature excursion was essentially dictated by the glass transition temperature, T_g, of this material. The glass transition temperature was independently measured using a Differential Thermal Analyzer (DTA), and the value found for T_g was 298 °C. The results of our DTA measurements for the ZBLAN doped with 0.2% CoF_2 are shown in Fig.3.

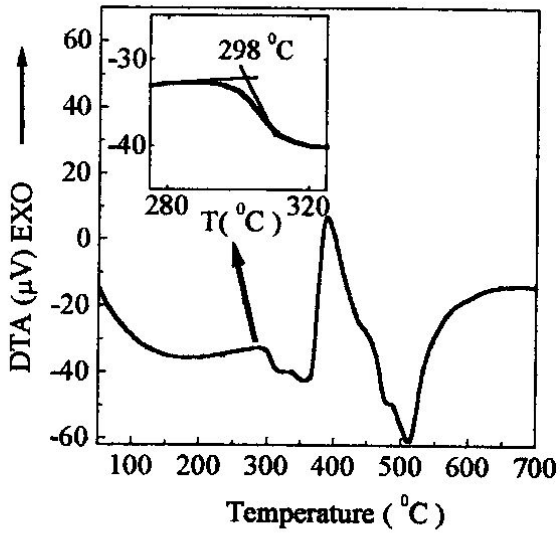

Figure 3. Differential Thermal Analyzer (DTA) curve of the 0.2 % mol of CoF_2 doped ZBLAN glass.

In Fig. 4 we show the resulting temperature dependence of the thermal lens signal (θ) and the thermal diffusivity (D) of the ZBLAN sample as obtained from the TL measurements. As before, the values of these parameters were obtained from the transient TL signal data fitting to Eq.(1).

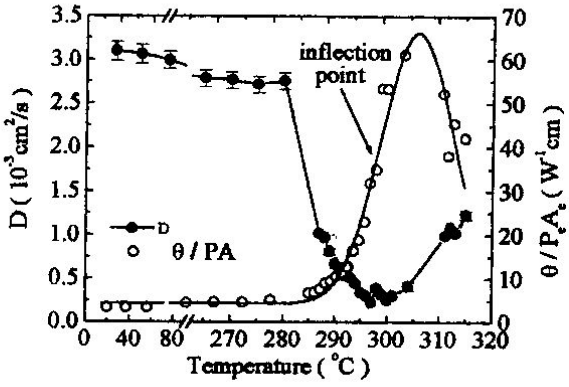

Figure 4. Temperature dependence of the thermal diffusivity and normalized thermal lens phase shift of the ZBLAN glass.

We note from Fig. 4 that both parameters exhibit a marked change around T_g. The thermal diffusivity, after remaining practically constant up to 280 °C, passes through a sharp minimum at T_g. The overall decrease of the D values in the temperature range close to T_g is of a factor of 12. The values of θ show a sharp jump around T_g. The solid line was obtained by using a gaussian fitting in the (θ/P_eA_e) data. The arrow indicates the inflection point of this curve. To further explore the T_g

identification using the θ data we have taken the temperature derivative of the θ fitted curve shown in fig. 4. The result is shown in fig. 5 in which we note the close resemblance between dθ/dT and DTA at the glass transition.

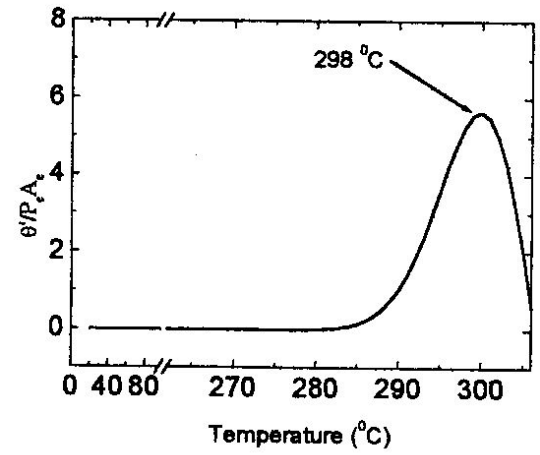

Figure 5. Temperature dependence of the $(1/P_eA_e)(d\theta/dT)$.

Considering that K=ρCD, Eq.(2) can be rewritten as [9]:

$$\theta = \left(\frac{P_e A_e l_0}{D\lambda_p}\right)\left(-\frac{1}{\rho C}\left(\frac{ds}{dT}\right)_p\right) \qquad (4)$$

The first term on the right-hand side is essentially the energy deposited by the pumping beam within a probe beam characteristic volume consisting of a cylinder of unit area and length equal to the probe beam wavelength, λ_p. The second term, namely, $-(\rho C)^{-1}$ ds/dT, henceforth denoted by -ds/dQ, is a sample's characteristic response function telling us how the optical path changes with the heat deposited per unit volume. That is, it is a measure of the thermal lens distortion induced within a given material by a pumping beam. From the point of view of glass laser design, it may appear that this quantity is indeed the one we should be looking at when investigating the laser beam profiles and distortions within the active medium under high power operation conditions. Using our data for the 0.2% CoF_2 doped ZBLAN glass we have plotted in Fig.6 -ds/dQ as a function of temperature. It follows from Fig. 6 that up to 250 °C, -ds/dQ remained roughly constant. Between 250 and 280 °C it increased with increasing temperature. As the temperature crosses the glass transition temperature, between 280 and 300 °C, -ds/dQ passes through a minimum to finally exhibit a sharp jump above 300 °C.

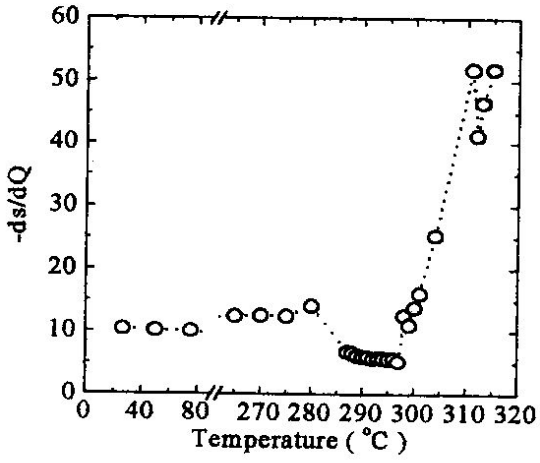

Figure 6. Characteristic optical path changes with deposited heat (-ds/dQ) as a function of temperature.

This behavior of -ds/dQ is closely related to that of the DTA measurements as follows. Between 200 and 280°C, the DTA measurements tell us that the sample tends to loose heat so that -ds/dQ should increase with increasing temperature. In the temperature range between 280 and 300 °C, the DTA data tell us that the sample tends to retain heat so that one expects -ds/dQ to decrease with increasing temperature. Finally, the sudden rise above T_g is basically attributed to the larger increase in the thermal expansion coefficient, and consequently of the optical path, which is observed in a glass transition.

The same procedure used for the ZBLAN glass was adopted in the study of LSCAS doped with Nd_2O_3. In Fig. 7 the normalized temperature dependence of $\theta/P_e l_0$ is shown.

It can be observed that the parameter θ is almost constant in this temperature range. Since this doped glass is fluorescent, in order to determine the temperature dependence of the sample fluorescence quantum efficiency, ϕ, eq. (2) must be modified, as follows[8]:

$$\theta = -\frac{P_e l_0}{K\lambda_p}\left(\frac{ds}{dT}\right)_p A_D\left(1-\phi\frac{\lambda_e}{\langle\lambda_{em}\rangle}\right) \qquad (5)$$

Where ϕ is the sample radiative quantum efficiency, λ_e is the excitation beam wavelength and $\langle\lambda_{em}\rangle$ is the average wavelength of the fluorescence, and A_D is the doped sample optical absorption coefficient.

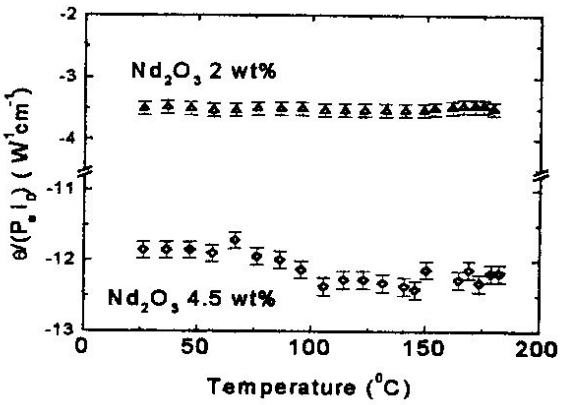

Figure 7. Temperature dependence of the normalized TL signal for Nd_2O_3-doped LSCA.

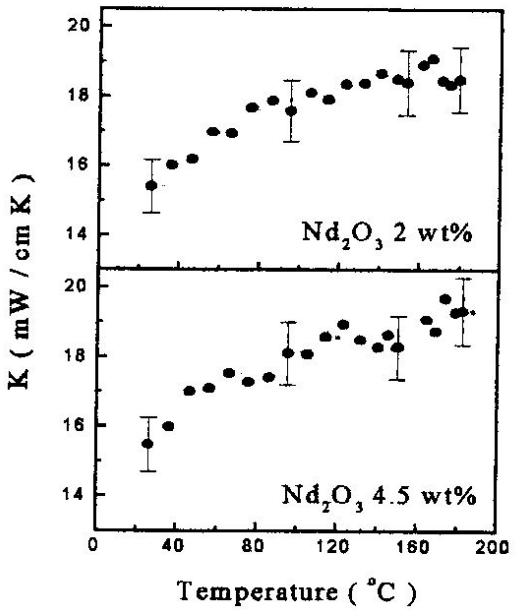

Figure 8 Temperature dependence of the thermal conductivity.

From eq. (5) we observe that to obtain the ϕ value the parameters $\langle\lambda_{em}\rangle$, A_D, ds/dT and K need to be known. In order to obtain the thermal conductivity, K, we have performed independent measurements of the specific heat and the mass density as a function of the temperature. With these data the temperature dependence of the K values was obtained, as shown in Fig. 8.

The parameter A_D was obtained by measuring the optical transmittance of the sample in 514.5 nm in the same temperature range where the TL experiments have been performed. The value of $\langle\lambda_{em}\rangle$ determined from the luminescence spectra was 1.054 nm, while ds/dT was considered constant in this temperature range and equal to $6.0.10^{-6}$ K^{-1}.

Figure 9 shows the fluorescence quantum efficiency results for different concentration of Nd_2O_3-doped low silica calcium aluminosilicate glasses. There was a decrease of about 30% in their values for the sample doped with 2 wt% of Nd_2O_3 and around 40% for the one doped with 4.5 wt% of Nd_2O_3 when the temperature was increased from 22 °C up to 200 °C.

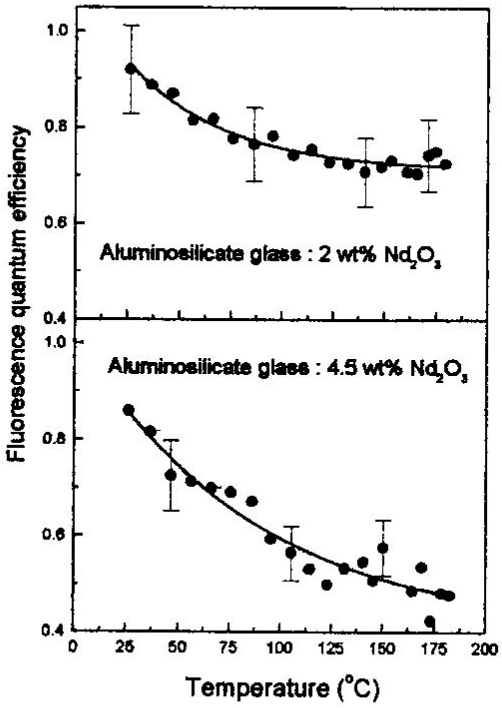

Figure 9 – Temperature dependence of the fluorescence quantum efficiency of Nd_2O_3- doped LSCAS.

This is the first time that TL spectrometry is applied to determine the absolute value of fluoresce quantum efficiency as a function of the temperature.

In conclusion, in this work we have shown the results of our recent work using thermal lens spectrometry to perform a complete evaluation of the thermo-optical properties of optical glasses as a function of the temperature. For fluoride glasses, two interesting aspects emerged from these measurements. First, it was shown that the thermal diffusivity exhibits a sharp minimum at 298 °C which coincides with the T_g value measured by DTA. Secondly, using the data for the thermal diffusivity and the probe beam phase shift, we calculated the rate of change of the optical path with respect to the heat absorbed. It was shown that this parameter is closely related to the behavior of the DTA measurements. For low silica calcium aluminosilicate glasses doped with Nd_2O_3, we have determined the temperature dependence of the fluorescence quantum efficiency in the range from 25 °C up to 200 °C.

We believe that the sensitiveness together with its simplicity and its remote character, may render this technique as a valuable tool for the complete characterization of the thermo-optical properties of transparent materials as a function of the temperature.

Acknowledgements

We are thankful to the Brazilian agencies Capes, CNPq and FAPESP for the financial support of this work.

References

1. A. J. Bruce, *in NATO ARW on 'Halide Glasses for Infrared Optical Fiber optics' (Vilamoura, Portugal)*, ed. by R.M. Almeida, Martinus Nijhoff, Dordrecht **1987**, 149.
2. J. P. Gordon, R.C.C. Leite, R. S. More, S. P. S. Porto and J. R. Whinnery, *J. Appl. Phys.* **1965**, 36, 3.
3. M. L. Baesso, J. Shen and R. D. Snook, *J. Appl. Phys.* **1994**, 75, 3732.
4. M. L. Baesso, A. C. Bento, A. R. Duarte, A. M. Neto, L.C.M. Miranda, *J. Appl. Phys.* **1999**, 85, 8112.
5. J. Shen, R. D. Lowe and R. D. Snook, *Chem. Phys.* **1992**, 165, 385.
6. M. L. Baesso, J. Shen and R. D. Snook, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, 197, 255.
7. M. L. Baesso, A. C. Bento, A. A. Andrade, T. Catunda, J. A. Sampaio and S. Gama, *J. Non-Cryst. Solids.* **1997**, 219, 165.
8. M. L. Baesso, A. C. Bento, A. A. Andrade, T. Catunda, E. Pecoraro, L. A. O. Nunes, J. A. Sampaio and S. Gama, *Phys. Rev.B.* **1998**, 57, 10545.
9. S. M. Lima, T. Catunda, R. Lebullenger, A. C. Hernandes, M. L. Baesso, A. C. Bento and L. C. M. Miranda, *Phys. Rev. B.* **1999**, 60, 15173.
10. M. L. Baesso, J. R.D. Pereira, A.J. Palangana, A.C.Bento, L.R. Evangelista, A. M. Mansanares, *Braz. J. Phys.* **1998**, 28, 359.
11. J. R. D. Pereira, A. J. Palangana, A. M. Mansanares, E. C. da Silva, A. C. Bento, M. L. Baesso, *Phys. Rev. E*, **2000**, 61(5), 5410.
12. J. Shen, M. L. Baesso and R. D. Snook, *J. Appl. Phys.* **1994**, 75, 3738.
13. R. Bachmann, R. E. Schawall, H. U. Thomas, R.B. Zubeck, C. N. King, H. C. Kirsh, F. J. Disalvo. T. H. Gevalle, K. N. Lee, R. E. Howard, R. L. Greene, *Rev. Sci. Instrum.* **1972**, 43, 205.