Caracterização Termo-Óptica de Materiais Lasers

Usando a Técnica de Lente Térmica

Carlos Jacinto da Silva

Tese apresentada ao Instituto de Física de São Carlos, da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Doutor em Ciências: Física Aplicada.

USP/IFSC/SBI

8-2-001778

Orientador: Prof. Dr. Tomaz Catunda

São Carlos – Fevereiro de 2006

da Silva, Carlos Jacinto

“Caracterização Termo-Óptica de Materiais Lasers Usando a Técnica de Lente Térmica”

Carlos Jacinto da Silva – São Carlos, 2006

Tese (Doutorado) – Área de Física Aplicada do Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo

2006 - Páginas: 206

Orientador: Prof. Dr. Tomaz Catunda

1. Materiais Lasers; 2. Lente Térmica; 3. Eficiência quântica;
4. Propriedades Térmicas

I. Título

**IFSC UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO**
Instituto de Física de São Carlos

Caixa Postal 369
13560-970 São Carlos, SP
Av. Trabalhador São-carlense, 400,
13560-970 São Carlos, SP

Fone/Fax 16 3373 9777

www.ifsc.usp.br
ifsc@ifsc.usp.br

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE
CARLOS JACINTO DA SILVA APRESENTADA AO INSTITUTO DE FÍSICA
DE SÃO CARLOS, UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 17/02/2006.

COMISSÃO JULGADORA:

Tom Catufida

Prof. Dr. Tomaz Catufida (Orientador e Presidente) – IFSC / USP

Cid Bartolomeu de Araújo

Prof. Dr. Cid Bartolomeu de Araújo – UFPe

Daniel Jaque García

Prof. Dr. Daniel Jaque García – UAM

Máximo Siu Li

Prof. Dr. Máximo Siu Li – IFSC / USP

Francisco Eduardo Gontijo Guimarães

Prof. Dr. Francisco Eduardo Gontijo Guimarães – IFSC / USP

“Concentre-se em suas vocações e em seus talentos, e não se preocupe em agradar a
ninguém.”

“Viver para ser admirado pelos outros cria apenas fracasso e frustração.”

“O êxito nasce de duas virtudes: a audácia e a paciência. Audácia para vencer os obstáculos.
Paciência para vencer as injustiças”

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho

Aos meus filhos **Alícia, Maycon e Gabriel** e à minha Esposa **Lúcia**
pela compreensão e apoio mesmo com toda minha ausência durante esses quatro anos.

Aos meus pais **José Jacinto e Luzinete**
pela educação que me deram a ponto de eu conseguir chegar até aqui.

AGRADECIMENTOS

À FAPESP pelo apoio financeiro indispensável em todo o projeto de doutorado.

Ao Prof. Dr. Tomaz Catunda pela orientação, amizade, confiança e discussões sempre tentando de sua forma me guiar neste trabalho de doutorado, meu eterno agradecimento.

Aos professores do IFSC, e em especial ao Prof. Dr. Luiz Antonio de Oliveira Nunes pelas discussões frutíferas que tivemos e pela colaboração científica.

Aos professos Dr. Mauro Luciano Baesso, Dr. Antonio Medina Neto, Dr. Luiz Cury, Dr. Alexandre Marletta, Dra. Maria José Valenzuela Bell pelas discussões dos resultados, amizade....

Aos Profs. Dr. Daniel Jaque, Dr. José García Solé, Dra. Luisa Bausá; Dr. Luiz Viña, aos alunos Airán, Pablo, Mariola todos da Universidade Autónoma de Madri-Espanha pelo excelente carinho, apoio e tudo de bom que se pode dizer de pessoas amigas, meu sincero agradecimento pelo período que passamos juntos. Muchas gracias em especial para o prof. Dr. Jaque pela ajuda e apoio no laboratório do vosso grupo e pelas cervejas tomadas lá na Alemanha. Ao Enrico Bovero, excelente italiano, pela belíssima temperada que passamos juntos em Madri.

Aos amigos Djalmir, Sandro, Acácio, Andrea, Gláucia, Renato, Paulo, Nelson Astrath, Evaristo, Newton, Galber, Carlinho Carneiro, Cristiane, Samuel, Possato, Josimar, Rui, Fera, Arnaldo, Heitor pelo auxílio, amizade e bom humor.

Aos técnicos das oficinas de óptica e mecânica pela agilidade nos serviços sempre que solicitados e também pela amizade, em especial ao Cássio (lapidação), Carlinho, Gerson, Marcos e ao Prof. Zilio sempre prestativos na oficina. Às secretárias do departamento, em especial Ester, Wladerez (indispensável), às bibliotecários (excelente atendimento), aos funcionários da criogenia,

Àqueles que não mencionei aqui e que de alguma forma contribuíram para a realização desse trabalho meu sincero agradecimento e pedido de desculpas.

ÍNDICE

Lista de Figuras	i
Lista de Tabelas	ix
Lista de Símbolos	xi
Resumo	xiv
Abstract	xv
 CAPÍTULO 1: Introdução Geral	 1
Referências	6
 CAPÍTULO 2: Considerações Teóricas	 8
2.1. Características Gerais dos Íons Terras Raras (TR)	9
2.1.1. Estrutura de Níveis dos Íons Terras Raras	11
2.1.2. Sistemas Dopados com Nd^{3+}	15
2.1.3. Sistemas Dopados com Yb^{3+}	17
2.2. Teoria de Judd-Ofelt	18
2.3. Mecanismos de Supressão (<i>Quenching</i>) da Fluorescência	22
2.3.1. <i>Quenching</i> de Concentração (QC).....	24
2.3.2. Relaxação por Multifônons (W_{mf})	27
2.3.3. Conversão Ascendente Auger (W_{Aug})	29
2.3.4. Aprisionamento da Radiação (<i>Radiation Trapping</i>).....	30
2.3.5. Perdas Devido a Impurezas (W_{OH} , W_{MT} e W_{TR})	30
2.4. Eficiência Quântica de Fluorescência e Transferência de Energia (TE) em Sólidos Dopados com Íons	33
2.4.1. TE Não-radiativa: Transferência Estática (<i>sigle-step process</i>)	33

2.4.1.1. <i>TE Ressonante</i>	33
2.4.1.2. <i>TE Assistida por Fônons (não-ressonante)</i>	39
2.4.2. Modelo de Kushida para TE por interação multipolar	41
2.4.3. TE não-radiativa: transferência com muitos passos (<i>multistep process</i>)	42
2.4.4. Modelo de TE via decaimento da luminescência	43
2.5. Materiais Estudados Nesta Tese	48
2.5.1. <i>Vidros Dopados com Nd³⁺</i>	49
2.5.2. <i>Vidros Dopados com Yb³⁺</i>	50
2.5.3. <i>Cerâmica de PLZ Dopada com Nd³⁺</i>	51
2.5.4. <i>Cristais Dopados com Nd³⁺</i>	52
2.6. Referências	53
CAPÍTULO 3: Espectrometria de Lente Térmica (LT)	57
3.1. Introdução	57
3.1.1. Modelo Teórico da Técnica de LT	60
3.1.2 Configuração experimental da técnica de LT com dois feixes	64
3.2. Referências	69
CAPÍTULO 4: Eficiência Quântica de Fluorescência (η) e Propriedades Térmicas de Materiais Lasers	71
4.1. Determinação de η Usando o Método Amostra Referência (AR) de Lente Térmica	76
4.2. Determinação de η Usando o Método <i>Multiwavelength</i> de Lente Térmica	81
4.2.1. Medidas de LT no Cristal Nd:YAG	85

4.2.1.1. Forma de Linha Térmica e η no Cristal Nd:YAG	85
4.2.1.2. Lente Térmica no Cristal Nd:YAG sob Ação Laser	90
4.2.2. Eficiência Quântica de Fluorescência e Transferência de Energia Matriz-Íon em Cerâmica de Nd:PLZT	95
4.3. Propriedades Térmicas	103
4.3. Conclusões do Capítulo	106
4.4. Referências	107

CAPÍTULO 5: Novo Método para Determinação de η e ds/dT usando a Técnica de LT

5.1. Método <i>Normalized Lifetimes</i> (NL) por LT para Determinação de η e ds/dT	113
5.1.1. Determinação de η e ds/dT em Vidros Dopados com Nd ³⁺ Usando o Método NL.....	115
5.1.2. <i>Quenching</i> da luminescência devido à Concentração	119
5.2. Estudo da Influência de Radicais de OH sobre a Eficiência de Fluorescência de Vidros Fosfatos dopados com Yb ³⁺	124
5.2.1. Uso do Método NL de LT em Vidros Fosfatos Dopados com Yb ³⁺ : Luminescência e Propriedades Térmicas	125
5.2.2. Transferência de Energia Yb ³⁺ -Impurezas	130
5.2.3. Espectro Térmico e Quantificação da Geração de Calor	135
5.3. Conclusões do Capítulo	139
5.4. Referências	140

CAPÍTULO 6: Estudo de Perdas por Conversão Ascendente Auger usando a Técnica de LT 143

6.1. Base Teórica para o Estudo de Conversão Ascendente Auger	144
6.1.1. Técnica de LT para Determinação do Parâmetro de Conversão Ascendente Auger.....	150
6.2. Estudos de Perdas por CAA em Vidros Fosfatos e Fluoretos	151
6.2.1. Teoria Microscópica da CAA	154
6.3. Eficiência Quântica de Fluorescência e CAA no Cristal Laser Estequiométrico $\text{NdAl}_3(\text{BO}_3)_4$	157
6.3.1. Propriedades Térmicas e Eficiência Quântica de Fluorescência Intrínseca..	159
6.3.2. Determinação do Parâmetro de CAA	162
6.4. Conclusões do Capítulo	165
6.5. Referências	166

CAPÍTULO 7: Efeito Térmico e Distorções Ópticas Através de Transição de Fase Ferroelétrica-Paraelétrica no Cristal $\text{S}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (SBN) 171

7.1. Estrutura Cristalina do SBN	173
7.2. Estudo de Transição de Fase Ferroelétrica-Paraelétrica no Cristal Nd:SBN Usando a Técnica de LT.....	176
7.2.1. Amostras Estudadas e Experimentos.....	176
7.2.2. Resultados e Discussões	177
7.3. Distorções Ópticas Através da Transição de Fase Ferroelétrica-Paraelétrica.....	185
7.3.1. Distorção Óptica em Função da Temperatura	186
7.3.2. Distorção Óptica Induzida pela Excitação	189
7.4. Conclusões do Capítulo	192

7.5. Referências	193
------------------------	-----

CAPÍTULO 8: Conclusões Finais e Perspectivas 195

Referências	201
-------------------	-----

Apêndices

A.1. Dedução da Equação de φ_T para o Sistema Matriz-Íon no Nd:PLZT	202
A.2. Artigos Publicados.....	205

Lista de Figuras

- Figura 2.1:** Níveis de energia dos íons trivalentes de terras-raras em LaCl_3 . [6] 13
- Figura 2.2:** Diagrama de níveis de energia do íon Nd^{3+} . A interação Coulombiana (H_{coul}), acoplamento spin-órbita (H_{so}) e perturbação do campo cristalino (H_{CF}) são mostrados. Também é mostrado o espectro de emissão característica de uma lâmpada flash e o de absorção do Nd^{3+} numa matriz vítrea de fosfato. A região de atuação do laser de diodo também é indicada. Figura da Ref. [8] 16
- Figura 2.3:** Diagrama de níveis de energia do Yb^{3+} no vidro fosfato QX/Yb. A seta para cima indica a excitação e para baixo a emissão 18
- Figura 2.4:** Tempo de vida da fluorescência ($1/e$) versus a concentração de íons de Nd^{3+} para alguns sistemas vítreos. Dados das Refs. [31,33] 23
- Figura 2.5:** Diagrama esquemático dos mecanismos de perdas de energia não radiativa de íons de Nd^{3+} ; e processos que os favorecem 25
- Figura 2.6:** Taxa de decaimento por multifônons versus o gap de energia para vários sistemas vítreos como indicado. Figura da Ref. [3]..... 29
- Figura 2.7:** Taxa de Supressão da fluorescência devido a radicais de OH normalizada pelo coeficiente de absorção de OH em 3000 cm^{-1} (Q_{OH}), para vários vidros fosfatos. A linha sólida é um ajuste com uma equação empírica $Q_{\text{OH}} = a + b(N_{\text{Nd}})^{3/2}$. Gráfico da Ref. [8]..... 31
- Figura 2.8:** Taxa de decaimento do nível $^4F_{3/2}$ do Nd^{3+} devido a impurezas versus a concentração de impurezas de (a) Fe^{2+} e (b) Cu^{2+} nos vidros LHG-8 e LG-770. Dados da Ref. [27] 32
- Figura 2.9:** Representação de um sistema no qual ocorre TE entre o doador (D) e o aceitador (A), com seus respectivos elétrons (círculos fechados menores) e coordenadas relativas. A origem do sistema é representada por "O" 34
- Figura 2.10:** Seções de choque de emissão e absorção do íon Yb^{3+} no vidro fosfato estudado no capítulo 5 e a superposição espectral delas..... 38
- Figura 2.11:** Esquema de níveis para TE (a) Stokes, onde fônons são absorvidos pela rede (criação de fônons); e (b) anti-Stokes, onde fônons são absorvidos da rede (aniquilação de fônons)..... 40
- Figura 2.12:** Gráfico da dependência temporal da fluorescência dada pela Eq. (2.37) para $N_A = N_D = N_t = 3,3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, $W_{\text{rad}} = 2550 \text{ s}^{-1}$ e $W_{\text{mf}} = 350 \text{ s}^{-1}$, típicos do vidro

- fosfato Q-98; $C_{DD} = 5 \times 10^{-39} \text{ cm}^6/\text{se}$ e alguns valores de C_{DA} , especificados na figura por meio da razão C_{DA}/C_{DD} 44
- Figura 2.13:** Gráfico da função $F(x)$. x relaciona as contribuições não e exponencial do decaimento 47
- Figura 2.14:** Efeito do quenching da concentração sobre a eficiência quântica de fluorescência, para alguns valores da razão C_{DA}/C_{DD} . Em todas as curvas usamos $\eta_o = 1$, ou seja, $W_{mf} = 0$ 48
- Figura 3.1:** Distribuição de temperatura $\Delta T(r)$ da LT em função do raio do feixe, r , para várias frações de tempo, t/t_c , onde t_c é a constante de tempo de formação da LT..... 59
- Figura 3.2:** Sinal transiente de LT para um vidro silicato não dopado onde $P_{in} = 438 \text{ mW}$ e $\lambda_{exc} = 457 \text{ nm}$. Amostra com $L = 3,2 \text{ mm}$ de espessura. A linha sólida corresponde ao ajuste com a Eq.(3.1), de onde os parâmetros $\theta = -(7,95 \pm 0,06) \times 10^{-3} \text{ rad}$ e $t_c = (305 \pm 7) \mu\text{s}$ foram obtidos [15]..... 64
- Figura 3.3:** (a) Arranjo experimental da técnica de LT com dois feixes. E_i são espelhos, P_i são detectores e L_i são lentes. O ângulo entre os feixes de excitação e prova é representado por α . (b) Esquema da posição da amostra com relação às cinturas dos feixes de excitação e prova..... 65
- Figura 3.4:** Quadrado do raio do feixe usado como prova (HeNe) em função da distância da lente convergente de foco $f \approx 20 \text{ cm}$. Os dados experimentais foram ajustados com a equação de uma parábola..... 66
- Figura 3.5:** Intensidade versus a posição do raio mínimo para um laser de diodo operando em 808 nm sendo focalizado por uma lente de $f \approx 6 \text{ cm}$ 69
- Figura 4.1:** Eficiência quântica de fluorescência do Nd:YAG versus a concentração de Nd^{3+} , obtida por vários métodos: (a) esfera Integradora [26], (b) Judd-Ofelt [27], (c) calorimetria interferométrica [28], (d) e (e) fotoacústica [5,6], (f) luminescência [11] e (g) de curvas de emissão estimulada [29]..... 74
- Figura 4.2:** Eficiência quântica de Fluorescência dos vidros Silicato ED-2 obtida por Rosencwaig et al. [3] por fotoacústica, e do vidro Fosfato LG-750 obtida por Caird et al. [13] por Esfera Integradora, versus a concentração de Nd_2O_3 75
- Figura 4.3:** Espectros de absorção e emissão do vidro fosfato Q-98 dopado com $1,1 \times 10^{20}$ íons de $\text{Nd}^{3+}/\text{cm}^3$. À direita temos o diagrama parcial de níveis de energia do Nd^{3+} para ilustração..... 77

- Figura 4.4:** Eficiência quântica de fluorescência versus concentração de Yb_2O_3 , para o vidro LSCAS, obtida por LT (método da AR) e com a razão de tempos de vida, onde $\tau_{\text{rad}} = 1,4 \text{ ms}$ foi obtido pelo método da reciprocidade (usando os espectros das seções de choque de absorção e emissão). As medidas de LT foram realizadas com $\lambda_{\text{exc}} = 976 \text{ nm}$. O valor calculado a partir do espectro de emissão para $\langle \lambda_{\text{em}} \rangle$ foi 1020 nm..... 80
- Figura 4.5:** Θ versus o comprimento de onda de excitação, λ_{exc} , para a Rodamina 6G (95% Etileno Glicol + 5% Metanol). Dados obtidos para baixa potência de excitação. Do ajuste linear $C = (1,58 \pm 0,06) W^{-1}$ e $\eta = (0,97 \pm 0,07)$ foram determinados. $\langle \lambda_{\text{em}} \rangle = 565 \text{ nm}$ 82
- Figura 4.6:** Valores medidos de Θ como função de λ_{exc} . A amostra é um vidro fosfato Q-98 com 1,0 peso % de Nd_2O_3 . Na parte de cima da figura temos o espectro de absorção óptica da amostra com os comprimentos de onda de excitação propriamente indicados..... 83
- Figura 4.7:** Espectros de LT (θ/P_{in}) e óptico ($A_e L_{\text{ef}}$) para o cristal Nd:YAG dopado com 0,44 at. % de Nd_2O_3 . (a), (b) e (c) correspondem às regiões de comprimento de onda à $^4I_{9/2} \rightarrow ^4F_{7/2}$, $^4F_{5/2}$ e $^4F_{3/2}$, respectivamente..... 88
- Figura 4.8:** $\Theta = -\theta/P_{\text{abs}}$ versus o comprimento de onda de excitação para o cristal YAG dopado com (a) 0,44 e (b) 0,75 at.% de Nd_2O_3 . As linhas sólidas são ajustes lineares de onde C e η foram obtidos. No Detalhe temos o espectro de absorção do cristal com indicação dos respectivos comprimentos de onda utilizados. $\langle \lambda_{\text{em}}^{-1} \rangle = 0,952 \mu\text{m}^{-1}$. A figura (b) é da referência [33]..... 89
- Figura 4.9:** Espectros de absorção para as amostras de Nd:YAG dopadas com (a) 0,75[34,61] e (b) 0,44 at. % de Nd_2O_3 90
- Figura 4.10:** Esquema experimental usado nas medidas de LT na cavidade..... 91
- Figura 4.11:** a) Curva de emissão laser em 1064 nm para o crystal Nd:YAG. b) Sinal de LT em função da potência de excitação absorvida para o cristal Nd:YAG sem e sob ação em 1064nm..... 92
- Figura 4.12:** a) Curva de emissão laser em 1340 nm para o crystal Nd:YAG. b) Sinal de LT em função da potência de excitação absorvida para o cristal Nd:YAG sem e sob ação em 1340nm..... 93
- Figura 4.13:** Potência dióptrica da LT em função da potência de excitação absorvida sem ação laser e com ação em (a) 1064 nm e (b) 1340 nm..... 95

- Figura 4.14:** Espectro de emissão da cerâmica de PLZT dopada com 1,0 peso% de Nd_2O_3 a 300K..... 97
- Figura 4.15:** Espectros de absorção das amostras de PLZT (a) dopada com 1,0 peso % de Nd_2O_3 e (b) não dopada..... 98
- Figura 4.16:** (a) Transiente de LT da amostra de Nd:PLZT para $\lambda_{\text{exc}} = 803 \text{ nm}$ e $P_{\text{in}} = 8,53 \text{ mW}$. Do ajuste teórico usando a equação de LT obtivemos os valores de θ e t_c mostrados no gráfico. (b) θ versus a potência de excitação para determinação de θ/P_{in} 99
- Figura 4.17:** (a) Gráfico Log Log do coeficiente de absorção (A_e) versus o comprimento de onda (λ) da amostra de PLZT não dopada. As linhas são ajustes lineares. (b) Log Log de A_e versus λ da amostra dopada. As regiões correspondentes a espalhamento, absorção da matriz e do íon são indicadas. No detalhe temos o espectro de $A_e L_{\text{ef}} = 1 - \exp(-A_e L)$ obtido a partir do espectrofotômetro (linha cheia) e de medidas de transmissão (pontos) da amostra..... 100
- Figura 4.18:** (a) Amplitude do sinal de LT normalizado pela potência de excitação absorvida, Θ , versus λ_{exc} . (b) θ/P_{in} e $A_e L_{\text{ef}}$ versus λ_{exc} para a cerâmica de PLZT dopada com 1,0 peso% de Nd_2O_3 . No detalhe de (a) temos o espectro de absorção com os correspondentes comprimentos de onda de excitação usados nas medidas de LT..... 101
- Figura 5.1:** Θ versus o parâmetro de tempos de vida normalizados para os vidros a) ZBLAN; b) PGIZCa; e c) Fosfato (Q-98). As linhas são ajustes lineares. Os comprimentos de onda de excitação foram 797 nm para o ZBLAN e PGIZCa, e 801,6nm para o Q-98..... 116
- Figura 5.2:** Tempo de vida de fluorescência do nível $^4F_{3/2}$ em função da concentração de Nd^{3+} para os vidros PGIZCa, LSCAS, ZBLAN e Q-98. As linhas sólidas são ajustes com a Eq. (2.13), de onde obtivemos os parâmetros τ_0 , Q e p 120
- Figura 5.3:** Eficiência quântica de fluorescência (η) obtida pelo método NL em função da concentração de íons de Nd^{3+} , para os vidros Q-98, ZBLAN e PGIZCa. As linhas sólidas são ajustes com as Eq. (2.40), onde os únicos parâmetros ajustáveis foram W_{mf} e C_{DA} 121
- Figura 5.4:** $(\eta_0/\eta)-1$ versus concentração de Nd^{3+} para os vidros PGIZCa, ZBLAN, Q-98 e LSCAS. As linhas são ajustes lineares para determinação do parâmetro p , o qual é mostrado..... 123

- Figura 5.5:** Espectros de transmissão no infravermelho para amostras típicas preparadas em condições ambientais normais (Set A) e em atmosfera de N_2 (Set N)..... 126
- Figura 5.6:** (a) Espectros de emissão e absorção do Yb^{3+} correspondentes à transição $^2F_{5/2} \leftrightarrow ^2F_{7/2}$ para amostras típicas dos Sets A e N. (b) Área integrada da luminescência do Yb^{3+} versus a concentração de Yb^{3+} para os dois conjuntos de amostras. As linhas em (b) são apenas guias para os olhos..... 127
- Figura 5.7:** Tempo de vida experimental do nível $^2F_{5/2}$ versus a concentração de Yb^{3+} para os conjuntos de amostras A e N. As linhas são apenas guias para os olhos.....128
- Figura 5.8:** Sinal de LT normalizado pela potência absorvida (Θ) versus o parâmetro de tempos de vida normalizado (I) para amostras dos Sets A e N, com $\lambda_{exc} = 975$ nm. As linhas sólidas são ajustes lineares.....129
- Figura 5.9:** Eficiência Quântica de Fluorescência versus a concentração de Yb^{3+} para os Sets A e N. Os símbolos fechados correspondem aos dados obtidos por LT ($\lambda_{exc} = 975$ nm) e os abertos por medidas de tempos de vida..... 129
- Figura 5.10:** Taxa de decaimento não radiativo total para os Sets (a) A e (b) N versus a concentração de Yb^{3+} . A linha sólida em (a) é o ajuste linear com a função $y = a.x$; e em (b) é apenas guia para os olhos..... 132
- Figura 5.11:** Fator de quenching de concentração devido à OH versus a concentração de Nd^{3+} , para os vidros fosfatos LG-770 e LHG-8. Gráfico da Ref. [36]..... 134
- Figura 5.12:** Razão das taxas de caimento não radiativo dos Sets A e N versus a concentração de Yb^{3+} . No detalhe temos apenas uma ampliação da região de maiores concentrações de Yb^{3+} . As linhas sólidas são apenas guias para os olhos..... 135
- Figura 5.13:** (a) Espectro fototérmico, $\theta/P_{in}(\lambda_{exc})$, e (b) variação de fase da LT (θ) versus P_{abs} , para amostras do Set A e N com igual concentração de Yb^{3+} ($3,0 \times 10^{20}$ ions/cm³). Do ajuste linear mostrado em (b) encontramos $\Theta = -\theta/P_{abs} = (0,48 \pm 0,03)$ e $(1,70 \pm 0,05)$ para os Sets N e A, respectivamente. Em (b) $\lambda_{exc} = 975$ nm..... 136
- Figura 5.14:** Fração de energia absorvida que é convertida em calor (ϕ) para as amostras dos Sets A e N versus a concentração de Yb^{3+} . Os símbolos fechados e abertos correspondem aos resultados obtidos por LT ($\lambda_{exc} = 975$ nm) e medidas de tempo de vida, respectivamente. As linhas nos símbolos abertos são apenas guias para os olhos..... 137

- Figura 5.15:** *Potência dióptrica da LT versus a potência de excitação absorvida para amostras do Set A e N com igual concentração de Yb^{3+} ($3,0 \times 10^{20}$ ions/cm³). O comprimento de onda de excitação usado foi 975 nm 138*
- Figura 6.1:** *(a) Decaimento temporal da luminescência em escala logarítmica para alguns valores do parâmetro β que é relacionado ao de CAA por $\beta = \gamma\tau N_t$. Nesta figura consideramos que a fração de população no estado excitado inicialmente é $n_e(0) = 0,5$. (b) Decaimento temporal da luminescência para $\beta = 5$ e alguns valores de $n_e(0)$ que é função da intensidade de excitação. $\tau = 300 \mu\text{s}$ foi considerado em todas as curvas..... 147*
- Figura 6.2:** *Curvas transientes de emissão observadas em baixas e altas intensidades de excitação, para alguns vidros dopados com Nd^{3+} . Dados da Ref. [1]..... 148*
- Figura 6.3:** *Simulação do sinal de LT normalizado pela potência absorvida versus o parâmetro de saturação S , para $C = 4 \text{ W}^{-1}$, $\langle \lambda_{em}^{-1} \rangle = 0,952 \mu\text{m}^{-1}$ ($\sim 1050 \text{ nm}$), $\lambda_{exc} = 810 \text{ nm}$ e alguns valores de $\beta = \gamma\tau N_t$ 151*
- Figura 6.4:** *(a) Amplitude do sinal de LT, θ ; (b) θ normalizado pela potência absorvida, Θ ; e (c) η_{Aug} normalizado versus o parâmetro de saturação $S = I/I_s$ em $\lambda_{exc} = 801,6 \text{ nm}$ para o vidro fosfato Q-98 dopado com 1,1 (círculos fechados), 3,3 (quadrados abertos), 6,7 (círculos abertos) e 10,3 (quadrados abertos) $\times 10^{20}$ ions de $\text{Nd}^{3+}/\text{cm}^3$. As linhas em (b) representam os ajustes teóricos dos dados experimentais..... 152*
- Figura 6.5:** *Parâmetro de CAA (γ) para os vidros fosfatos (Q-98), fluoroindatos (PGIZCa) e fluorozirconatos (ZBLAN) versus a concentração de Nd^{3+} (N_t). O valor para apenas uma concentração é mostrado para o cristal Nd:YLF. As linhas são ajustes lineares..... 154*
- Figura 6.6:** *Densidade de inversão para os vidros fosfatos (Q-98), fluoroindatos (PGIZCa) e fluorozirconatos (ZBLAN) versus a concentração de Nd^{3+} (N_t). O valor para apenas uma concentração é apresentado para o Nd:YLF. As linhas são apenas guias para os olhos..... 157*
- Figura 6.7:** *Sinal de LT normalizado pela potência absorvida versus o comprimento de onda de excitação. No detalha temos o espectro de absorção do NAB com os comprimentos de onda de excitação que foram usados indicados..... 160*
- Figura 6.8:** *Sinal de LT normalizado pela potência absorvida versus o parâmetro de saturação S , para $\lambda_{exc} = 810 \text{ nm}$ 162*

- Figura 6.9:** *Eficiência quântica de fluorescência normalizada (η_{Aug}/η) e a fração de energia absorvida e convertida em calor (φ) em função do parâmetro de saturação S para $\lambda_{exc} = 810$ nm..... 165*
- Figura 7.1:** *Célula unitária do SBN [12]. Os sítios A1, A2 e c são encontrados assinalados na figura. Os sítios B's, ocupados por Nb, se encontram no interior dos octaedros..... 174*
- Figura 7.2:** *Imagens dos sítios A1, A2 e C no SBN com relação aos canais presentes e octaedros de NbO₆..... 175*
- Figura 7.3:** *Diagrama esquemática mostrando os feixes de excitação e prova, e o eixo “c” do cristal de SBN no experimento de LT. Em todas as medidas de LT o eixo “c” sempre esteve ao longo da propagação dos feixes..... 176*
- Figura 7.4:** *Transientes de LT típicos para os cristais SBN:47 e SBN:61, em temperatura ambiente..... 177*
- Figura 7.5:** *Parâmetros de rede “c” e “a” e volume da célula versus a temperatura, para os cristais SBN:47 e SBN:61. Medida realizada pelo Prof. Dr. D. Jaque da UAM-Espanha..... 179*
- Figura 7.6:** *Difusividade térmica versus a temperatura para os cristais (a) SBN:47 e (b) SBN:61. Medidas realizadas com o eixo-c da amostra ao longo da propagação..... 181*
- Figura 7.7:** *θ normalizado pela potência de excitação, P_{in} , em função da temperatura da amostra para os cristais SBN:47 e SBN:61. Resultados aquecendo e esfriando a amostra são mostrados..... 182*
- Figura 7.8:** *θ/P em função da temperatura na região de transição de fase, mostrando a biestabilidade térmica, para os cristais (a) SBN:47 e (b) SBN:61. Medidas realizadas com o eixo “c” do cristal ao longo da propagação..... 183*
- Figura 7.9:** *(a) e (b) sinal de LT normalizado pela potência de excitação (θ/P_{in}) em função da temperatura. (c) e (d) $d(\theta/P_{in})/dT$ em função da temperatura..... 183*
- Figura 7.10:** *ds/dQ em função da temperatura para as amostras de SBN:47 e SBN:61. Resultados aumentando e diminuindo a temperatura são mostrados..... 185*
- Figura 7.11:** *a) Fotos do padrão espacial do feixe de prova no campo distante (2,5 m) em função da temperatura para as polarizações ordinária e extraordinária. b) Divergência do feixe de prova em função da temperatura para ambas as polarizações. A parte superior e inferior de (a) e quadrados e círculos em (b)*

são correspondentes às polarizações ordinária ($E \perp c''$) e extraordinária ($E // c''$), respectivamente. A linha é apenas um guia para os olhos..... 187

Figura 7.12: Fotos do perfil do feixe de prova no campo distante em função da intensidade de excitação. A série superior e inferior se refere às polarizações ordinária e extraordinária, respectivamente..... 190

Figura 7.13: Dependência temporal da intensidade no centro do feixe de prova para várias intensidades de excitação. (a) e (b) correspondem às polarizações ordinária e extraordinária do feixe de prova..... 191

Figura A.1: Diagrama simplificado de níveis de energia do Nd^{3+} e representação esquemática da banda de absorção da matriz para o sistema Nd:PLZT..... 202

Lista de Tabelas

- Tabela 2.1:** *Número atômico, estrutura eletrônica, raio iônico e as configurações trivalentes dos elementos Terras Raras ([Xe] representa a configuração do Xenônio que é: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6$) 10*
- Tabela 2.2:** *Fator de quenching de concentração Q para alguns materiais dopados com Nd^{3+} . O valor de Q entre parênteses é a variação encontrada para o tipo de vidro mencionado também entre parênteses. Dados das Refs.[3,31] 27*
- Tabela 2.3:** *Taxa de decaimento por multifônons (W_{mf}) em temperatura ambiente para vários vidros dopados com Nd^{3+} . Outros parâmetros são também listados. $\Delta E = 5200 \text{ cm}^{-1}$ foi considerado. Dados das Refs. [3,30]..... 28*
- Tabela 2.4:** *Tempos de decaimento (dec.) da fluorescência do nível $^4F_{3/2}$ do Nd^{3+} em alguns sistemas vítreos, na ausência de quenching de concentração (ausência de RC e ME). Dados da Ref. [30]..... 45*
- Tabela 2.5:** *Composição dos vidros ZBLAN, PGIZCa (em mol %) e LSCAS (em peso %). Os valores de x por serem diferentes em cada composição, serão apresentados no capítulo 4..... 50*
- Tabela 3.1:** *Valores típicos dos parâmetros usados nos experimentos de LT..... 68*
- Tabela 4.1:** *Eficiência quântica de fluorescência do Nd:YAG determinada por vários métodos 74*
- Tabela 4.2:** *Comparação dos parâmetros C e ds/dT determinados pelos métodos Amostra referência (AR) e multiwavelength (MW)..... 84*
- Tabela 4.3:** *Valores de η para os vidros Q-98, ZBLAN, PGIZCa e LSCAS determinados por Judd-Ofelt, Amostra referência (AR) e multiwavelength (MW)..... 84*
- Tabela 4.4:** *Propriedades termo-ópticas da cerâmica de Nd:PLZT obtidas por LT. Os dados do vidro Nd:GLS foram tomados das referências [80] e [45]. Os dados do vidro são apenas para comparação. O valor de η_{JO} do PLZT foi obtido da ref. [83]. η_{TE} para o Nd:PLZT é em $\lambda_{exc} = 457 \text{ nm}$ 102*
- Tabela 4.5:** *Resultados de difusividade térmica (D), condutividade térmica (K), coeficiente de temperatura do índice de refração (dn/dT), coeficiente de temperatura da variação do caminho óptico (ds/dT) e função resposta da amostra (ds/dQ) para*

vários vidros lasers. A constante $C = (\lambda_p K)^{-1} ds/dT$ é incluída para comparação.....	104
Tabela 5.1: Comparação dos parâmetros C e ds/dT determinados pelos métodos: Amostra referência (AR), multiwavelength (MW) e normalized lifetimes (NL). Os resultados obtidos pelos métodos AR e MW foram apresentados no capítulo anterior.....	116
Tabela 5.2: Valores de η para os vidros Q-98, ZBLAN, PGIZCa e LSCAS determinados por Judd-Ofelt, Amostra referência (AR), multiwavelength (MW) e normalized lifetimes (NL).....	117
Tabela 5.3: Tempo de vida radiativo (τ_{rad}) e no limite de concentração zero (τ_0), parâmetro de quenching (Q), parâmetro p e eficiência quântica no limite de concentração zero (η_0).....	121
Tabela 5.4: Parâmetros espectroscópicos para os vidros Q-98, ZBLAN e PGIZCa dopados com Nd^{3+}	122
Tabela 6.1: Parâmetro β para os vidros fosfato (Q-98), fluoroindato (PGIZCa) e fluorozirconato (ZBLAN) e o cristal Nd:YLF. Os valores de τ e η na ausência de CAA foram obtidos no capítulo anterior.....	153
Tabela 6.2: Propriedades térmicas do cristal NAB e alguns outros da literatura para comparação.....	159
Tabela 7.1: Valores de D , K e ds/dT em temperatura ambiente; sinal da expansão térmica linear ao longo do eixo-c do cristal (na região de 100 a 300 K).....	180

Lista de Símbolos

η	<i>eficiência quântica de fluorescência</i>
η_b	<i>eficiência quântica de bombeamento</i>
N_t	<i>Concentração total de íons dopantes</i>
N_D	<i>Concentração de íons doadores</i>
N_A	<i>Concentração de íons aceitadores</i>
N_c	<i>Concentração de íons crítica</i>
$W_{de}^{J-J'}$	<i>Transição radiativa por dipolo elétrico</i>
W_T	<i>Taxa de decaimento total</i>
W_{rad}	<i>Taxa de decaimento radiativo</i>
W_{nrad}	<i>Taxa de decaimento não radiativo</i>
W_{mf}	<i>Taxa de decaimento por multifônons</i>
W_{Aug}	<i>Taxa de conversão ascendente Auger</i>
W_{OH}	<i>Taxa de decaimento não radiativo devido a radicais de OH</i>
W_{MT}	<i>Taxa de decaimento não radiativo devido a metais de transição</i>
W_{mig}	<i>Taxa de transferência de energia via migração</i>
δ^{F-D}	<i>Fator de decaimento de Förster-Dexter</i>
τ_o	<i>Tempo de vida no limite de baixa concentração</i>
τ ou τ_{exp}	<i>Tempo de vida experimental</i>
τ_{rad}	<i>Tempo de vida radiativo</i>
τ_{nrad}	<i>Tempo de vida não-radiativo</i>
τ_r e η_r	<i>Tempo de vida e eficiência quântica de fluorescência da amostra tomada como referência no método Normalized Lifetime</i>
$\Gamma = \tau_{exp}/\tau_r$	<i>Parâmetro dos tempos de vida normalizados</i>
Q	<i>fator de quenching de concentração (cm^{-3})</i>
Q_{imp}	<i>Fator de quenching devido a impurezas (Hz/cm^{-1} ou Hz/ppm)</i>
$\beta_{J-J'}$	<i>Razão de ramificação da transição J-J'</i>
RC	<i>Sigla para relaxação cruzada</i>
QC	<i>Sigla para quenching de concentração</i>
ME	<i>Sigla para migração de energia</i>
TE	<i>Sigla para transferência de energia</i>

CAA	<i>Sigla para conversão ascendente Auger</i>
EEA	<i>Sigla para emissão espontânea amplificada</i>
TR	<i>Sigla para terras-raras</i>
C_{DD}	<i>Microparâmetro de transferência de energia doador-doador</i>
C_{DA}	<i>Microparâmetro de transferência de energia doador-aceitador</i>
W_{DA}	<i>Taxa de transferência de energia doador-aceitador</i>
W_{DD}	<i>Taxa de transferência de energia doador-doador</i>
D	<i>Difusividade térmica</i>
K	<i>Condutividade térmica</i>
ρ	<i>Densidade volumétrica</i>
c	<i>Calor específico</i>
t_c	<i>Constante de tempo característica de formação da lente térmica</i>
θ	<i>Amplitude do sinal de lente térmica</i>
Θ	<i>Amplitude do sinal de lente térmica normalizado pela potência absorvida</i>
Θ_d	<i>Θ da amostra dopada</i>
Θ_{nd}	<i>Θ da amostra não dopada</i>
ds/dT	<i>Taxa de variação do caminho óptico com a temperatura</i>
dn/dT	<i>Taxa de variação do índice de refração com a temperatura</i>
ds/dQ	<i>Desvio do caminho óptico em função do calor depositado por unidade de volume</i>
n	<i>Índice de refração</i>
n_o	<i>Índice de refração na ausência da radiação</i>
f_L	<i>Fator de Lorentz</i>
w_{oe}	<i>Raio mínimo do feixe de excitação</i>
w_{op}	<i>Raio mínimo do feixe de prova</i>
w_p	<i>Raio do feixe de prova na posição da amostra</i>
m	<i>Razão das áreas dos feixes de prova e excitação na posição da amostra</i>
Z_c	<i>Parâmetro confocal</i>
Z_{cp}	<i>Parâmetro confocal do feixe de prova</i>
Z_1	<i>Distância entre as cinturas dos feixes de prova e de excitação</i>
Z_2	<i>Distância entre a amostra e o detetor no campo distante</i>
λ_p	<i>Comprimento de onda do feixe de prova</i>
λ_{exc}	<i>Comprimento de onda do feixe de excitação</i>
$\langle \lambda_{em}^{-1} \rangle$	<i>Valor médio do inverso do comprimento de onda de emissão</i>

P_{in}	<i>Potência de excitação</i>
P_{abs}	<i>Potência absorvida</i>
A_e	<i>Coeficiente de absorção</i>
L	<i>Espessura da amostra</i>
L_{eff}	<i>Espessura efetiva da amostra</i>
φ	<i>Fração de energia absorvida convertida em calor</i>
R	<i>Coeficiente de reflexão</i>
α	<i>Coeficiente de expansão térmica linear</i>
ν	<i>Razão de Poisson</i>
Y	<i>Módulo de Young</i>
$q_{//}$ e $q_{\perp}$	<i>Coeficientes de “stress” óptico</i>
N_e	<i>População do estado excitado</i>
N_g	<i>população do estado fundamental</i>
I	<i>Intensidade do laser</i>
I_o	<i>Intensidade do laser na posição focal</i>
I_s	<i>Intensidade de saturação</i>
σ	<i>Seção de choque de absorção na energia do fóton de bombeamento</i>
ν_{exc}	<i>Frequência do fóton de excitação</i>
β	<i>Parâmetro adimensional relacionado a intensidade do processo de conversão ascendente Auger</i>
γ	<i>Parâmetro de conversão ascendente Auger</i>
$n_e = N_e/N_t$	<i>Fração de íons no estado excitado</i>
σ_{abs}	<i>Seção de choque de absorção</i>
σ_{em}	<i>Seção de choque de emissão</i>
σ_{EE}	<i>Seção de choque de emissão estimulada</i>
σ_g	<i>Seção de choque de ganho</i>
N_{ic}	<i>Densidade de inversão crítica</i>
σ_{AEE}	<i>seção de choque de absorção do estado excitado</i>
S	<i>Parâmetro de saturação</i>

Resumo

Neste trabalho investigamos as propriedades térmicas (difusividade, condutividade, variação do caminho óptico com a temperatura, etc) e processos de perdas devido a interações entre íons em materiais lasers vítreos e cristalinos. Desde que a eficiência quântica de fluorescência, η , está diretamente relacionada com esses mecanismos que levam a supressão da luminescência, os estudos foram realizados principalmente observando os efeitos desses agentes sobre η . Espectros de lente térmica (LT) foram usados para determinar η , eficiência de transferência de energia matriz-íon, e para analisar efeitos de sítios de defeitos sobre η . Um novo método usando a técnica de LT foi proposto para determinar η e o coeficiente de temperatura do caminho óptico. Com esta nova abordagem analisamos em materiais vítreos os mecanismos de supressão da luminescência em função da concentração de íons de Nd. Também a usamos para estudar efeitos de radicais de OH e outras impurezas em matrizes vítreas de fosfato dopadas com Yb^{3+} . Processos de conversão ascendente Auger, os quais são importantes em sistemas lasers de alta potência, foram investigados em vidros e cristais dopados com Nd^{3+} . Nos vidros o estudo foi realizado em função da concentração de íons dopantes. Neste estudo a técnica de LT mostrou ser muito sensível, apresentando resultados com erros bem menores que os existentes na literatura. Seguindo o estudo de perdas, investigamos distorção óptica induzida pela luz em função da temperatura, potência de excitação e polarização no cristal ferroelétrico SBN. Usando a técnica de LT, investigamos as propriedades térmicas através da transição de fase ferroelétrica-paraelétrica em cristais de SBN. Complementando, esta tese contribui significativamente para a caracterização de materiais laser, considerando que vários dos mecanismos de perdas estudados propriamente devem ser levados em conta em projetos de laser. Este trabalho também apresenta a técnica de lente térmica como uma ferramenta valiosa para tal estudo.

Abstract

In this work we investigate the thermal properties (diffusivity, conductivity, temperature coefficient of the optical path length change, etc) and loss processes owing to ion-ion interactions in laser glassy and crystalline materials. Since the fluorescence quantum efficiency, η , is directly related to these mechanisms that lead to luminescence quenching, the studies were performed mainly observing the effects of these processes on η . Thermal lens (TL) spectra were used to determine η , energy transfer efficiency between matrix-ion, and to analyze effects of “dead site” on η . A new method based on the TL technique was proposed to determine η and the temperature coefficient of the optical path length change. This new approach was used to investigate concentration quenching mechanisms in glassy materials. It was also used to study effects of OH radicals and other impurities in Yb³⁺ doped phosphate glasses. Upconversion Auger processes, which are very important for high power laser systems, were investigated in Nd³⁺-doped glasses and crystals. In glasses the study was performed as a function of doping ions. In this study the TL showed to be very sensitive, presenting results with uncertainties much smaller than previous literatures. Following the study of losses, we investigate light induced optical distortion as a function of temperature, excitation power, and polarization in SNB ferroelectric crystal. Using the TL technique, the thermal properties through the phase transition ferroelectric-paraelectric in SBN crystals were investigated. In addition, this thesis significantly contributes for characterization of laser materials with potential applications, considering that several of the loss mechanisms studied here must be considered in laser design. This work also presents the TL technique as a valuable tool for the present study.

Capítulo 1

Introdução Geral

O efeito de aquecimento da radiação eletromagnética é talvez o fenômeno natural mais prazeroso e conhecido que existe; embora no início os homens não compreendessem porque um objeto era aquecido quando colocado sob a luz do sol. Hoje compreendemos que tal processo resulta da dissipação da energia incidente dentro do material. O calor observado é uma medida da distribuição do equilíbrio daquela energia dentre os vários graus de liberdade do material. Enquanto processos tais como mudança de fase, transformação fotoquímica, ou re-emissão da radiação, etc, devem competir com a energia de excitação, em quase todos os casos uma porção da energia incidente aparece como calor na substância iluminada.

Observações dos efeitos térmicos da radiação eletromagnética têm mostrado um papel importante na descoberta e compreensão de muitos fenômenos naturais. Data desde a descoberta da radiação infravermelha em 1800 por William Herschel, por meio da observação do aquecimento de um tubo termométrico colocado adjacente à banda vermelha da luz do sol

dispersada por um prisma; até a invenção dos sensores confiáveis para detecção de infravermelho. A descoberta do agora famoso efeito fotoacústico (ou óptica-acústica) por Alexander Graham Bell em 1880 [1] durante seus experimentos em comunicações ópticas, foi também o resultado do interesse nos efeitos térmicos da radiação [2].

Interesses modernos nos efeitos térmicos têm sido desenvolvidos também com o advento do laser. Com essas fontes de altas intensidades vários fenômenos foram capazes de serem detectados, no entanto, efeitos térmicos sempre estão presentes. Por exemplo, os primeiros lasers eram excitados com lâmpadas flash, e a utilização dessas lâmpadas provocam aquecimento do meio ativo, fazendo-se necessário o uso de refrigeração. O processo de refrigeração, por outro lado é feito normalmente por meio de circulação de água em suporte envolvendo o meio ativo. Com isso, a dimensão do sistema inteiro acaba ficando demasiadamente grande. Com o objetivo de miniaturização, surgiram os lasers de estado sólido excitados por diodo de altas intensidades, nos quais a energia é altamente concentrada, no entanto, a geração de calor continua presente, ou mesmo mais ativa. Como vemos, nesses últimos casos o efeito da geração de calor era algo já não desejável. No entanto, em 1965 Gordon *et al.* (onde estão dois brasileiros: R. C. C. Leite e S. P. S. Porto) [3], começaram a explorar a geração de calor no meio laser para determinar as propriedades térmicas deste; e hoje temos a técnica conhecida como lente térmica (LT), a qual está sendo amplamente usada para caracterizar os mais diversos tipos de materiais.

Dentre os vários parâmetros relevantes que comandam o desempenho de lasers de estado sólido estão a condutividade térmica, K , o coeficiente de temperatura do caminho óptico (ds/dT) e a eficiência quântica de fluorescência (η). Este último sendo definido como a razão do número de fótons emitidos pelos absorvidos. Esses e outros parâmetros como, por exemplo, a seção de choque de emissão, são usados para determinar a energia armazenada, eficiências lasers, coeficientes de ganho e taxas de deposição de energia térmica [4].

A determinação de valores absolutos de η , principalmente em sólidos dopados, tem mostrado ser uma tarefa difícil, com muitos resultados controversos na literatura. Vários métodos têm sido usados para a determinação de η , incluindo medidas puramente ópticas tais como esfera integradora, comparação dos tempos de vida do estado em interesse, etc; e métodos fototérmicos como fotoacústica, foto-calorimetria, fotopiroelétrica e lente térmica [5-18]. Vários desses métodos fornecem bons resultados, mas alguns deles requerem configurações experimentais relativamente complicadas, necessitam de calibração do fotodetector, exigem o conhecimento do valor absoluto de concentrações de íons ou o uso de amostra padrão, etc. Portanto, existe a necessidade de se ter um método preciso e simples para a determinação de η tanto em materiais luminescentes sólidos quanto líquidos. Recentemente Rohwer e Martin [18] comentaram que o National Institute of Standards and Technology [19] identificou algumas das fontes primárias de erros nas medidas de η , onde se inclui: resposta do detector em função do comprimento de onda; não-linearidade da fotomultiplicadora; *bandpass* do monocromador; erros no comprimento de onda do monocromador; dispersão da grade; índice de refração do solvente; transmitância das janelas da cubeta; transmitância de filtros; reabsorção e subsequente re-emissão, etc. Nosso grupo de pesquisa juntamente com o de Maringá têm se dedicado ao desenvolvimento de métodos para determinar esse parâmetro essencial. Nessas contribuições podemos destacar o uso inédito da técnica de lente térmica para medir eficiência quântica de fluorescência de íons em sólidos [16] e mais ainda, o avanço dessa técnica por meio de um método que não necessita amostra referência (método *multiwavelength*) [17]. Este também foi o objetivo desta tese, pois no capítulo 5 apresentamos uma nova abordagem para medida de η e ds/dT usando a técnica de lente térmica [20]. Neste mesmo capítulo, por meios dos resultados obtidos com este novo método, discutimos os mecanismos de interação entre íons que levam a perdas. Também avaliamos o efeito de radicais de OH sobre a eficiência de fluorescência do íon Yb em matrizes vítreas de fosfatos

[21], a qual é no momento a mais indicada (no caso de materiais amorfos) para aplicações em lasers de altas potências, lasers de pulsos ultra-curtos, etc [22-24]. Portanto, estudos dos processos de perdas que minimizam η e, então, levam à geração de calor, são de grande interesse científico e tecnológico. Neste mesmo capítulo 5 também fazemos uma comparação dos três métodos empregados para medir η por LT.

As dificuldades na determinação de η ficam bem mais nítidas quando examinamos os resultados do cristal laser mais estudado: o Nd:YAG. Medidas de η nesse material têm sido realizadas desde 1967 [25] até os dias atuais [8], com os mais diversos métodos; e os resultados apresentam uma variação muito grande indo de 0,48 [26] até 1 [27] para uma mesma concentração de Nd³⁺. Várias explicações têm sido dadas para os menores valores, como a presença de sítios de defeito no cristal, no entanto, muitas contradições ainda existem. Como a técnica de lente térmica já foi provada ser altamente sensível e confiável,¹ no capítulo 4 nós a usamos em cristais de Nd:YAG para determinar η com alta precisão [28]. Para avaliarmos melhor os efeitos dos defeitos, apresentamos espectros térmicos e medidas de LT na cavidade laser, ou seja, estando o cristal de Nd:YAG sob ação laser. Essas medidas na cavidade são também resultados inéditos, no que concerne a utilização da técnica de LT para analisar os resultados. Outros materiais lasers, no caso vítreos, são também caracterizados usando a técnica de LT por meios das abordagens originais (métodos da amostra referência e *multiwavelength*) para determinar η . Complementando esses estudos, nós investigamos as propriedades termo-ópticas de cerâmica de PLZT, a qual pode vir a ser um forte concorrente para as cerâmicas de Nd:YAG [29-31]. No momento ainda existem grandes dificuldade em obter amostras de PLZT com alta transparência quando dopadas com mais de 1,0 peso % de íons. A matriz por si só já apresenta uma banda de absorção que se estende até ~500 nm.

¹ O objeto inicial era a detecção de absorções baixas

Neste caso, analisamos usando a técnica de LT com o método *multiwavelength*, suas propriedades térmicas e as eficiências de fluorescência do íon e de transferência de energia matriz-íon.

Uma outra fonte de erro nas medidas de η , dependendo da técnica empregada em sua determinação, pode vir de rotas alternativas de geração de calor que levam à diminuição da eficiência quântica. Recentemente, a técnica de LT foi usada para determinar o parâmetro de conversão ascendente por transferência de energia, também conhecida como conversão ascendente Auger (CAA), a qual será tratada no capítulo 6. Os processos de CAA têm ganhado muita atenção nas áreas de lasers de altas potências, onde eles estão mais presentes. Nesses sistemas, chegamos à conclusão que nos projetos de lasers de altas potências sempre se devem incluir os efeitos de CAA.

O ganho de um laser também depende diretamente da concentração de centros *lasing*, o que, em princípio, seria algo benéfico aumentar esta concentração o máximo possível. No entanto, empiricamente é encontrado que os níveis de dopantes ótimos em diferentes materiais laser de estado-sólido variam entre alguns centésimos de % até 100%. Neste último caso, temos os materiais lasers estequiométricos que apresentam ganho alto e são usados para laser de microchip de baixo *threshold*, os quais serão também estudados no capítulo 6. Na realidade, os níveis de dopantes ótimos dependem do tipo de bombeamento óptico que é usado, da configuração da cavidade, e do modo de operação laser [4].

A técnica de LT tem a característica de ser um método remoto, pois não requer qualquer contato com a amostra sob estudo. Neste sentido, ela tem sido muito bem empregada para medidas em função da temperatura de propriedades termo-ópticas (D , K , ds/dT , ϕ e η) e também para determinar temperaturas de transição de fase em cristais, vidros e cristais líquidos [32-34]. No capítulo 7 nós a usamos para estudar as propriedades térmicas através da transição de fase ferroelétrica-paraelétrica no cristal SBN. Esse é um cristal ferroelétrico que

apresenta transição de fase em temperaturas relativamente baixas, de forma que vários efeitos têm sido facilmente observados. No entanto, embora estudado a mais de 25 anos, suas propriedades, principalmente estruturais, não são bem conhecidas. Complementando o estudo neste cristal, efeitos de distorção óptica foram também analisados.

Referências

- [1] A. G. Bell, Am. J. Sci. 20 (1880) 305.
- [2] D. S. Kliger, *Ultrasensitive laser spectroscopy*, Academic Press, Inc., New York, 1983.
- [3] J. P. Gordon, R. C. C. Leite, R. S. Moore, S. P. S. Porto, and J. R. Whinnery, J. Appl. Phys. 36 (1965) 3.
- [4] O. Svelto, *Principles of Lasers*, Springer, New York, 1998.
- [5] S. M. Lima, J. A. Sampaio, T. Catunda, A. C. Bento, L. C. M. Miranda, and M. L. Baesso, J. Non-Cryst. Solids 273 (2000) 215.
- [6] A. Mandelis, J. Vanniasinkam, S. Budhudu, A. Othonos, and M. Kokta, Phys. Rev. B 48 (1993) 6808.
- [7] V. Lupei, A. Lupei, S. Georgescu, T. Taira, Y. Sato, and A. Ikesue, Phys. Rev. B 64 (2001) 092102.
- [8] V. Lupei and A. Lupei, Phys. Rev. B 61 (2000) 8087.
- [9] E. Rodriguez, J. O. Tocho, and F. Cusso, Phys. Rev. B 47 (1993) 14049.
- [10] A. Rosencwaig and E. A. Hildum, Phys. Rev. B 23 (1981) 3301.
- [11] R. S. Quimby and W. M. Yen, Opt. Lett. 3 (1978) 181.
- [12] J. A. Caird, A. J. Ramponi, and P. R. Staver, J. Opt. Soc. Am. B 8 (1991) 1391.
- [13] A. J. Ramponi and J. A. Caird, J. Appl. Phys. 63 (1988) 5476.
- [14] A. Marcano and I. Urdaneta, Appl. Phys. B 72 (2001) 207.
- [15] A. Santhi, U. L. Kala, R. J. Nedumpara, A. Kurian, M. R. P. Kurup, P. Radhakrishnan, and V. P. N. Nampoori, Appl. Phys. B 79 (2004) 629.
- [16] M. L. Baesso, A. C. Bento, A. A. Andrade, J. A. Sampaio, E. Pecoraro, L. A. O. Nunes, T. Catunda, and S. Gama, Phys. Rev. B 57 (1998) 10545.

- [17] S. M. Lima, A. A. Andrade, R. Lebullenger, A. C. Hernandez, T. Catunda, and M. L. Baesso, *Appl. Phys. Lett.* 78 (2001) 3220.
- [18] L. S. Rohwer and J. E. Martin, *J. Lumin.* 115 (2005) 77.
- [19] R. A. Velapoldi and K. D. Mielenz, *A fluorescence standard reference material: quinine sulfate dihydrate*, NBS Special Publications, 1980.
- [20] C. Jacinto, S. L. Oliveira, L. A. O. Nunes, J. D. Myers, M. J. Myers, and T. Catunda, *Phys. Rev. B* 73 (2006) 125107.
- [21] C. Jacinto, S. L. Oliveira, L. A. O. Nunes, T. Catunda, and M. J. V. Bell, *Appl. Phys. Lett.* 86 (2005) 071911.
- [22] J. H. Campbell and T. I. Suratwala, *J. Non-Cryst. Solids* 263 (2000) 318.
- [23] S. Paoloni, J. Hein, T. Topfer, H. G. Walther, R. Sauerbrey, D. Ehrt, and W. Wintzer, *Appl. Phys. B* 78 (2004) 415.
- [24] P. R. Ehrmann, K. Carlson, J. H. Campbell, C. A. Click, and R. K. Brow, *J. Non-Cryst. Solids* 349 (2004) 105.
- [25] R. A. Brandewie and C. L. Telk, *J. Opt. Soc. Am.* 57 (1967) 1221.
- [26] T. S. Lomheim and L. G. Deshazer, *J. Opt. Soc. Am.* 68 (1978) 1575.
- [27] E. M. Dianov, A. Y. Karasik, A. A. Jut'enkov, V. B. Neustruev, and I. A. Shcherbakov, *Sov. J. Quant. Electron.* 6 (1976) 90.
- [28] C. Jacinto, A. A. Andrade, T. Catunda, S. M. Lima, and M. L. Baesso, *Appl. Phys. Lett.* 86 (2005) 034104.
- [29] J. Kong, D. Y. Tang, B. Zhao, J. Lu, K. Ueda, H. Yagi, and T. Yanagitani, *Appl. Phys. Lett.* 86 (2005) 161116.
- [30] J. Lu, H. Yagi, K. Takaichi, T. Uematsu, J. F. Bisson, Y. Feng, A. Shirakawa, K. I. Ueda, T. Yanagitani, and A. A. Kaminskii, *Appl. Phys. B* 79 (2004) 25.
- [31] J. Wisdom, M. Digonnet, and R. L. Byer, *Phot. Spec.* 38 (2004) 50.
- [32] J. R. D. Pereira, A. M. Mansanares, A. J. Palangana, M. L. Baesso, A. A. Barbosa, and P. R. G. Fernandes, *Phys. Rev. E* 6406 (2001) 062701.
- [33] V. Pilla, T. Catunda, S. M. Lima, A. N. Medina, M. L. Baesso, H. P. Jenssen, and A. Cassanho, *J. Opt. Soc. Am. B* 21 (2004) 1784.
- [34] N. G. C. Astrath, J. H. Rohling, A. N. Medina, A. C. Bento, M. L. Baesso, C. Jacinto, T. Catunda, S. M. Lima, F. G. Gandra, M. J. V. Bell, and V. Anjos, *Phys. Rev. B* 71 (2005) 214202.

Capítulo 2

2. Considerações Teóricas

Neste capítulo serão abordados os requisitos teóricos e experimentais necessários para o desenvolvimento dessa tese, de forma a tentar facilitar a leitura dos capítulos seguintes. Portanto, primeiro apresentaremos as características gerais dos íons terras-raras, com particular interesse em Nd^{3+} e Yb^{3+} , os íons estudados neste trabalho. Na sequência trataremos sucintamente a teoria de Judd-Ofelt e então os mecanismos de perdas que ocorrem devido a interações entre íons dopantes e íons com impurezas. Por último detalharemos matematicamente alguns dos processos de transferência de energia não radiativa, relacionando-os com a eficiência quântica de fluorescência (η) e mecanismos de perdas.

2.1. Características Gerais dos Íons Terras Raras (TR)

Os terras raras (TR) são divididos em dois grupos de 14 elementos:¹ os lantanídeos que são caracterizados pelo preenchimento progressivo das subcamadas 4f de sua configuração eletrônica, começando com o Cério (Ce), que tem número atômico Z igual a 58 e terminando com o Lutécio (Lu, Z=71); e os actinídeos que estão logo abaixo dos lantanídeos na tabela periódica, preenchendo as subcamadas 5f, iniciando com o Tório (Th, Z=90) e finalizando com o Lawrêncio (Lr, Z=103). Neste trabalho discutiremos somente os lantanídeos. Para saber mais sobre os actinídeos veja, por exemplo, o trabalho de L. Petit *et al.* [1] onde os autores discutem valências em actinídeos.

O primeiro espectro de compostos TR foi observado em 1908 pelo cientista J. Becquerel [2]. Ele mostrou características que, desde então, atraíram pesquisadores de estado sólido e muitas outras áreas. Em muitos casos, estas linhas podem ser tão estreitas quanto às linhas observadas no espectro de átomos ou moléculas livres (isto significa que às vezes estas linhas podem ter larguras de até 0,01 Å [2]). Isto sugere que os íons TR interagem fracamente com o campo cristalino, de forma que é possível descrever seus níveis de energia com um modelo de um único íon, obtendo assim uma boa aproximação [2-4].

Os íons TR podem ser usados em diversas aplicações tecnológicas como, por exemplo, a fluorescência do európio no vermelho que é usada em telas de TVs em cores, e a linha em 1,06 µm do neodímio para aplicações laser, o qual é usado em vários hospedeiros, principalmente vidros (amorfo) e cristais.

Das propriedades ópticas e eletrônicas, a característica mais importante dos TR é a contração lantanídea, ou seja, à medida que a carga do núcleo aumenta, os elétrons de

¹ Na verdade são quinze elementos cada, pois existem ainda o Lantânio (La, Z=57) e o Actínio (Ac, Z=89) que não estão juntos aos Lantanídeos e Actinídeos.

valência tendem a ser atraídos para mais perto do núcleo e os átomos tendem a ficar menores.² Isto pode ser melhor compreendido analisando a estrutura eletrônica apresentada na Tabela 2. 1.

Tabela 2. 1: Número atômico, estrutura eletrônica, raio iônico e as configurações trivalentes dos elementos Terras Raras ([Xe] representa a configuração do Xenônio que é: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6$).

Nº Atômico		Configuração	Raio Iônico	Raio Iônico	
Z	Elemento	Eletrônica Neutra	TR ³⁺ (Å) [2]	TR ³⁺ (Å) [5]	TR ³⁺
57	La- Lantânio	[Xe]6s ² 4f ⁰ 5d	1,15	1,060	f ⁰
58	Ce – Cério	[Xe]6s ² 4f ¹ 5d	1,02	1,034	f ¹
59	Pr – Praseodímio	[Xe] 6s ² 4f ³	1,00	1,013	f ²
60	Nd – Neodímio	[Xe] 6s ² 4f ⁴	0,99	0,995	f ³
61	Pm – Promécio	[Xe] 6s ² 4f ⁵	0,98	-	f ⁴
62	Sm – Samário	[Xe] 6s ² 4f ⁶	0,97	0,964	f ⁵
63	Eu – Európio	[Xe] 6s ² 4f ⁷	0,97	0,950	f ⁶
64	Gd – Gadolínio	[Xe] 6s ² 4f ⁷ 5d	0,97	0,938	f ⁷
65	Tb – Térbio	[Xe] 6s ² 4f ⁹	1,00	0,923	f ⁸
66	Dy – Disprósio	[Xe] 6s ² 4f ¹⁰	0,99	0,908	f ⁹
67	Ho – Hólmio	[Xe] 6s ² 4f ¹¹	0,97	0,894	f ¹⁰
68	Er – Érbio	[Xe] 6s ² 4f ¹²	0,96	0,881	f ¹¹
69	Tm – Túlio	[Xe] 6s ² 4f ¹³	0,95	0,870	f ¹²
70	Yb – Itérbio	[Xe] 6s ² 4f ¹⁴	0,94	0,930	f ¹³
71	Lu – Lutécio	[Xe] 6s ² 4f ¹⁴ 5d	0,93	0,850	f ¹⁴

As configurações incluindo 4d¹⁰5p⁶ correspondem às camadas fechadas do gás Xenônio [Xe] [4]. Os lantanídeos neutros têm a estrutura eletrônica característica do Xenônio ($[Xe] = 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6$), com dois ou três elétrons mais externos (6s² ou 5d 6s²). Os elétrons que são adicionados aos elementos neutros são encontrados na camada 4f. Somente o Cério (Ce), Gadolínio (Gd) e Lutécio (Lu) têm um elétron 5d.

² Dessa forma, o tamanho destes íons fica progressivamente menor quando o número atômico aumenta.

Em termos de sua extensão espacial, as funções de onda 4f para o La ($Z=57$) posicionam-se fora da camada do Xenônio, mas para o Nd ($Z=60$) a contração é tão grande que o máximo (da função de onda) posiciona-se dentro das camadas fechadas $5s^2 5p^6$ da estrutura do Xenônio. Este efeito é mais forte para outros íons TR e tem implicações importantes, desde que os elétrons 5s e 5p blindam os elétrons 4f dos efeitos do ambiente onde se encontram.

2.1.1. Estrutura de Níveis dos Íons Terras Raras

Os TR em sólidos podem ser divalentes ou trivalentes, com configurações eletrônicas $4f^N 5s^2 5p^6$ ou $4f^{N-1} 5s^2 5p^6$, respectivamente. Em sólidos, o nível de ionização trivalente (TR^{3+}) é o mais estável para os íons lantanídeos.

Desde o princípio da Teoria Quântica de Bohr, sabe-se que os elétrons 4f, 5d e 6s têm quase a mesma energia para os TR. Isto é verdadeiro, especialmente, para os átomos neutros e unicamente ionizados. Isto significa que as configurações $4f^n$, $4f^{n-1}5d$, $4f^{n-1}6s$, $4f^{n-2}6s$, etc, devem se sobrepor e criar um conjunto extremamente complicado de níveis inferiores de energia (“low-lying levels”) que se torna difícil “desemaranhar”. Felizmente, a situação é muito mais clara para os íons bivalentes e mais ainda para os trivalentes. A razão para isto é que, por causa da carga nuclear maior e da fusão das camadas internas, a proteção é mais perfeita e os níveis aparecem mais proximamente na ordem de seus números quânticos principais. Por isso, os orbitais 4f, para os TR, sempre têm energias menores que os 5d, 6s e 6p.

Todos os átomos TR têm a mesma estrutura eletrônica nas camadas $5s^2 5p^6 6s^2$, que são camadas preenchidas. Os elétrons ocupando a camada 4f não são os mais externos, e

nessa camada o número de elétrons comanda suas características ópticas. Absorção e emissão ópticas provocam transições dentro desta camada.

Os elétrons desta subcamada 4f são blindados eletrostaticamente pelas camadas com maior extensão radial ($5s^2 6p^6$) de forma que os níveis de energia dos íons TR sofrem uma influência muito pequena do meio exterior, tais como: vibrações ou variações do campo cristalino da rede. Desta forma, o íon trivalente se comporta como um íon isolado, considerando-se apenas interações entre os próprios elétrons da subcamada 4f. Assim, as funções de onda dos íons livres constituem uma boa aproximação de ordem zero para descrever propriedades de estado sólido.

Os níveis de energia da configuração 4f de vários íons TR [6] foram analisados e, os resultados mostraram que a diferença de energia entre os estados dos íons livres e os estados do íon no cristal, em geral diferem por menos de 100 cm^{-1} , e raramente chegam a 200 cm^{-1} ou mais [2].

Vale a pena ressaltar que a largura de linha, assim como as formas de linha medidas experimentalmente, reflete o comportamento não de um, mas de muitos átomos. Quando tais átomos interagem entre si e com a vizinhança, tal efeito se manifesta no alargamento da linha medida. Íons TR em redes hospedeiras amorfas têm largura de linha maior do que se os mesmos estivessem num cristal. Isso ocorre porque numa rede amorfa cada íon sente a perturbação produzida pelo campo da vizinhança de maneira distinta um do outro, o que não ocorre num cristal, por exemplo. Diex e Crosswhite estudaram a influência do campo cristalino no sistema de níveis de energia dos íons livres de TR em 1963 [6]. A partir deste estudo montaram o espectro dos níveis 4fⁿ destes íons levando em conta a interação entre os momentos angulares orbital e de spin de cada elétron opticamente ativo (interação spin-órbita), e considerando a regra de Hund para distribuir os níveis de energia dentro da camada à qual pertencem estes elétrons.

4f. Desde que todas as outras camadas eletrônicas são esfericamente simétricas, seus efeitos sobre todos os termos da configuração 4f são os mesmos, isto é, não contribuem significativamente para as posições relativas dos níveis de energia 4f. Assim, podemos escrever o Hamiltoniano que determina os níveis de energia desta camada como:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \frac{Z^* e^2}{r_i} + \sum_{i < j}^N \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{i=1}^N \zeta(r_i) S_i \cdot L_i \quad (2.1)$$

onde $N = 1, 2, 3, \dots, 14$ é o número de elétrons na camada 4f, Z^*e é a carga blindada (efetiva) do núcleo por desprezarmos as camadas eletrônicas fechadas, r_i é a distância entre o núcleo e o elétron i , r_{ij} é a distância entre dois elétrons i e j , S_i é o spin do elétron i , L_i é o momento angular do elétron e $\zeta(r_i)$ é a função de acoplamento spin-órbita, dada por:

$$\zeta(r_i) = \frac{\hbar^2}{2m_e c^2 r_i} \frac{dU(r_i)}{dr_i} \quad (2.2)$$

onde $U(r_i)$ é o potencial no qual o elétron está se movendo.

O primeiro termo no Hamiltoniano (Eq. (2.1)) representa a energia cinética dos elétrons 4f e o segundo termo sua interação Coulombiana com o núcleo. Portanto, existe uma interação com as camadas fechadas que modifica somente a magnitude deste termo, mas não sua simetria, assim substituímos a carga real do núcleo pela carga blindada (carga efetiva – Z^*e). Esses dois primeiros termos do Hamiltoniano são esfericamente simétricos e, portanto, não removem qualquer degenerescência dentro da configuração dos elétrons 4f. Os dois últimos termos que representam a interação Coulombiana mútua dos elétrons 4f (H_c) e sua interação spin-órbita (H_{so}), são os principais responsáveis pela estrutura dos níveis de energia dos elétrons 4f.

Na teoria atômica existem dois casos limites para as intensidades relativas destas interações: para $H_c \gg H_{so}$ temos o acoplamento Russell-Saunders, onde a interação spin-órbita é somente uma pequena perturbação sobre a estrutura dos níveis de energia; para $H_c \ll H_{so}$ temos o chamado esquema de acoplamento j-j. Em íons terras raras, os dois últimos termos do Hamiltoniano são da mesma ordem de magnitude e esta situação é conhecida como acoplamento intermediário [2].

2.1.2. Sistemas Dopados com Nd^{3+}

Um ano apenas após a invenção do primeiro laser (de rubi), apareceu o de Nd numa matriz vítrea [7]. Daí em diante as propriedades espectroscópicas de muitos sistemas dopados com este íon foram extensivamente estudadas, embora elas sejam determinadas especificamente pelo Nd^{3+} [8]. Hoje se pode dizer que o íon Nd é provavelmente o mais estudado de todos os TR; e o mais empregado em dispositivos lasers utilizados em indústrias e pesquisas básicas. O átomo de Nd neutro tem configuração $4f^4 6s^2$. Quando incorporado como trivalente numa matriz apresenta configuração $4f^3$, como mostrado na Tabela 2. 1. Na Figura 2. 2 apresentamos o diagrama de níveis eletrônicos do Nd^{3+} . Nesta figura também podem ser observados os desdobramentos da configuração $4f^3$ provocados pela interação Coulombiana (H_{coul}), acoplamento spin-órbita (H_{so}) e campo cristalino (H_{CF}) [8].

As emissões características de sistemas dopados com Nd^{3+} são em torno de 900, 1060, 1340 e 1850 nm provenientes das transições $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$, $^4I_{11/2}$, $^4I_{13/2}$ e $^4I_{15/2}$, respectivamente. A emissão laser principal é em ~ 1060 nm, a qual é mostrada na Figura 2. 2. Quando sob excitação por uma lâmpada flash, vários níveis absorvem energia; no entanto, devido à separação pequena entre eles, ocorre relaxação multifonônica até o emissor $^4F_{3/2}$. Recentemente foram apresentados alguns sistemas com energia de fônon muito baixa (< 150

cm^{-1}). Neste caso, foram observadas algumas emissões de níveis acima do ${}^4F_{3/2}$ [9-11], por exemplo, do ${}^4F_{5/2}$ com 60% de eficiência quântica [10, 11].

Figura 2. 2: Diagrama de níveis de energia do íon Nd^{3+} . A interação Coulombiana (H_{Coul}), acoplamento spin-órbita (H_{SO}) e perturbação do campo cristalino (H_{CF}) são mostrados. Também é mostrado o espectro de emissão característica de uma lâmpada flash e o de absorção do Nd^{3+} numa matriz vítrea de fosfato. A região de atuação do laser de diodo também é indicada. Figura da Ref. [8].

Ação laser tem sido reportada com sucesso em diversas matrizes dopadas com Nd^{3+} . Isso se deve ao fato do Nd^{3+} atuar como um sistema laser de 4 níveis, facilitando a inversão de população; ter separação de energia relativamente grande entre o nível emissor e o próximo abaixo; e apresentar tempos de vida do nível laser superior relativamente longo, enquanto do inferior é desprezível.

Hoje a pesquisa está mais focada para os lasers de altas potências. Neste caso se faz necessário escolher esquemas e fontes de bombeamento apropriadas. Por exemplo, formas de excitação que minimizem a geração de calor no meio ativo, pois esse efeito pode comprometer a performance do sistema [12]. No caso de excitação com lâmpada flash, a

geração de calor principal advém do defeito quântico (razão entre as energias do fóton de emissão e excitação). Novamente o Nd^{3+} apresenta algumas vantagens, pois uma de suas absorções principais está muito próxima do nível emissor; e ademais, ela se “casa” bem com os lasers comerciais de diodo de altas potências (~ 800 nm), como mostrado na Figura 2. 2. No entanto, alguns outros processos de perdas existem e serão discutidos posteriormente nesta tese.

2.1.3. Sistemas Dopados com Yb^{3+}

O Yb^{3+} tem sido o íon mais estudado quando se fala de sistemas sensibilizados, ou seja, que usam ele como doador de energia para algum outro íon [13]. Isto porque este íon transfere energia eficientemente para a maioria dos demais íons.

O esquema de energia do Yb^{3+} é o mais simplificado de todos os TR, apresentando apenas dois estados eletrônicos com suas degenerescências, separados por aproximadamente 10000 cm^{-1} , como mostrado na Figura 2. 3. O desdobramento eletrônico desses níveis permite este íon atuar como um sistema laser de quase-três níveis. Na verdade, ação laser em $1,06\text{ }\mu\text{m}$ do Yb^{3+} numa matriz vítrea foi demonstrada em 1965 [14], somente cinco anos após a invenção do primeiro laser.

Com essas características, obviamente absorção de estado excitado não existe assim como relaxação cruzada. Portanto, em princípio, eficiência quântica de fluorescência deste íon em torno de 100% é esperada, mesmo para altas concentrações de dopantes. Complementando, o defeito quântico pequeno reduzindo a carga térmica [λ_{exc} (pico) ≈ 975 nm e $\langle \lambda_{\text{em}} \rangle \approx 1020$ nm] juntamente com seu espectro de absorção largo (900 a 1030 nm) têm motivado pesquisas para várias aplicações como, por exemplo, lasers de altas potências excitados por diodo [15]; lasers de pulsos ultra-curtos [16]; refrigeração óptica [17]; lasers sintonizáveis [18], etc.

Embora este íon apresente todas essas características boas, a presença de impurezas pode resultar em perdas drásticas, quando relembremos da eficiência de transferência de energia (TE) alta deste íon. Neste caso, várias investigações têm sido realizadas para ver o efeito desses agentes indesejáveis; e na verdade eficiência quântica menor que 100% para as maiores concentrações tem sempre sido observada [19, 20].

Figura 2. 3: Diagrama de níveis de energia do Yb^{3+} no vidro fosfato QX/Yb. A seta para cima indica a excitação e para baixo a emissão.

2.2. Teoria de Judd-Ofelt

Em 1962, B. R. Judd e G. S. Ofelt [21, 22] propuseram uma teoria, a qual leva seus nomes, que permite calcular semi-empiricamente as intensidades das transições eletrônicas entre os estados $4f$. Esta teoria é um método teórico-experimental que consiste em igualar as forças de oscilador experimental provenientes do espectro de absorção do íon TR, com a expressão teórica obtida para as mesmas. Como um resultado, o sistema de equações resultante possui a quantidade de equações equivalentes ao número de bandas de absorção observadas.

A força de oscilador de uma determinada banda de absorção J-J' pode ser obtida por meio do espectro de absorção desta banda através da seguinte relação [23]:

$$F_{\text{exp}}^{J-J'} = \frac{m_e c}{\pi e^2 N_t} \int \alpha(\nu) d\nu \quad (2.3)$$

em que m_e e e são a massa e a carga do elétron, c a velocidade da luz e N_t a densidade de íons TR presente na matriz. A integral indica a área sob a curva de absorção em função da frequência do fóton incidente, $\nu(\text{s}^{-1})$, correspondente à transição J-J'. De acordo com o modelo de Judd-Ofelt, a força de oscilador experimental [Eq. (2.3)] é o resultado da somatória das forças de oscilador por mecanismos de dipolo elétrico e magnético. Para o caso de dipolo elétrico forçado, a força de oscilador teórica é dada por [23]:

$$F_{de}^{J-J'} = \frac{8\pi^2 m_e}{3h} \frac{(n^2 + 2)^2}{9n} \frac{\nu}{2J+1} \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_\lambda \left| \langle f^N \psi' J' | U^\lambda | f^N \psi J \rangle \right|^2 \quad (2.4)$$

onde Ω_λ são os chamados parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt e U^λ são os elementos de matriz reduzidos para a transição J-J' [24]. No caso para o mecanismo de dipolo magnético temos:

$$F_{dm}^{J-J'} = \frac{8\pi^2 m_e}{3h} \frac{(n^2 + 2)^2}{9n} \frac{\nu n^3}{2J+1} \left(\frac{\hbar}{2m_e c} \right)^2 \left| \langle f^N \psi' J' | L + 2S | f^N \psi J \rangle \right|^2 \quad (2.5)$$

em que $L+2S$ é o operador de dipolo magnético. O fator $(n^2+2)^2/9n$ é o fator de correção de Lorentz devido ao campo local. Normalmente as bandas provenientes de dipolo magnético têm intensidades muito pequenas comparadas às de dipolo elétrico. Por isso, normalmente se despreza a contribuição por dipolo magnético [25].

O sistema de equações resultante da comparação das forças de oscilador calculadas e experimentais nos fornece um número de equações correspondente ao número de bandas de

absorção, mas com apenas três variáveis que são os parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt pares, Ω_2 , Ω_4 e Ω_6 . Isto porque os ímpares são eliminados utilizando relações de simetria [26]. Normalmente este sistema de equações é resolvido por meio do método dos mínimos quadrados para encontrar os Ω_λ 's que satisfaçam todas as equações de $F_{\text{exp}}^{J-J'} = F_{\text{de}}^{J-J'} + F_{\text{dm}}^{J-J'}$.

Determinados os parâmetros de intensidade, podemos através da Eq. (2.4) calcular as forças de oscilador por dipolo elétrico forçado. O erro quadrático médio (rms_{erro}) entre as forças de oscilador experimentais e calculadas pode ser obtido através da expressão:

$$\text{rms}_{\text{erro}} = \left(\frac{\sum_{J'} (F_{\text{exp}}^{J-J'} - F_{\text{de}}^{J-J'})^2}{\sum_{J'} (F_{\text{de}}^{J-J'})^2} \right)^{1/2} \quad (2.6)$$

Já determinados os parâmetros de intensidade, podemos então calcular algumas propriedades ópticas do sistema como, por exemplo, taxas de transição radiativa, eficiência quântica de fluorescência, razões de ramificação, seções de choque de emissão, etc.

A taxa de transição radiativa por dipolo elétrico para uma transição J-J' é dada por:

$$W_{\text{de}}^{J-J'} = \frac{64\pi^4 \bar{\nu}}{3h(2J+1)} \frac{n(n^2+2)^2}{9} e^2 \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_\lambda U_\lambda \quad (2.7)$$

em que J é o momento angular do nível emissor, J' é o nível final, $\bar{\nu}$ é a energia da emissão em cm^{-1} e U_λ são os elementos de matriz reduzidos, os quais foram obtidos por Carnall *et al.* [24]. Os valores das taxas de transição por dipolo magnético são calculados segundo os passos dados por M. J. Weber [23].

Com as taxas radiativas podemos calcular o tempo de vida radiativo do nível J com a seguinte equação:

$$\tau_{rad}^J = W_{rad}^{-1} = \frac{1}{\sum_{J'} (W_{de}^{J-J'} + W_{dm}^{J-J'})} \quad (2.8)$$

onde a somatória é sobre todos os níveis finais, ou seja, todas as transições possíveis.

Também podemos determinar a eficiência quântica de emissão, η , para um determinado nível J, que é dada pela razão do tempo de vida experimental deste nível e seu tempo de vida radiativo, calculado pela Eq. (2.8):

$$\eta = \frac{\tau_{exp}^J}{\tau_{rad}^J} = \frac{W_{rad}^J}{W_{rad}^J + W_{nr}^J}; \quad (2.9)$$

em que W_{rad}^J e W_{nr}^J são as taxas de decaimento radiativo e não radiativo. W_{nr}^J envolve processos por multifônons e por TE, como veremos mais adiante. A razão de ramificação para uma dada transição, $\beta_{J-J'}$, que representa a fração de luz emitida pelo nível J naquela transição J-J' é:

$$\beta_{J-J'} = \frac{W_{rad}^{J-J'}}{\sum_{J'} W_{rad}^{J-J'}} \quad (2.10)$$

Outros parâmetros interessantes, principalmente para materiais com aplicações ópticas, são as seções de choque de absorção do estado fundamental (σ_{abs}) e de emissão (σ_{em}). A primeira pode ser calculada facilmente através da relação $\sigma_{abs} = \alpha/N_t$, usando o espectro de absorção, $\alpha(\lambda)$, medido num espectrofotômetro convencional. A segunda é um pouco mais difícil de se obter. No entanto, para uma dada transição ela pode ser calculada com a relação:

$$\sigma_{em}^{J-J'} = \frac{1}{8\pi n^2} \left(\frac{\lambda_p^4}{\Delta\lambda_{ef}} \right) W_{rad}^{J-J'} \quad (2.11)$$

em que λ_p e $\Delta\lambda_{ef}$ são o comprimento de onda no pico e a razão entre a área da banda e sua intensidade no pico, respectivamente [27].³

É importante mencionar que existe muita controvérsia na literatura a respeito da relação entre os parâmetros de intensidade e as propriedades estruturais e químicas do ambiente ocupado pelo íon terra-rara. Um dos trabalhos mais completos foi realizado por Binnemans e Walrand [28]. Eles analisaram por meio da teoria de Judd-Ofelt 211 amostras vítreas dopadas com Nd^{3+} , e chegaram à conclusão que os parâmetros Ω_λ não são suficientemente sensíveis para refletir pequenas variações composicionais dos vidros. Eles ainda advertem que os erros intrínsecos no cálculo desses parâmetros são muitas vezes responsáveis pelas variações observadas em seus valores.

Também é merecedor notar que a teoria de Judd-Ofelt não se aplica para todos os íons TR, por exemplo, o Pr^{3+} . No caso do Pr^{3+} devido à influência da configuração $4f^{n-1}5d$, pois a energia dessa configuração está muito perto daquela da configuração $4f$, quebrando uma das aproximações feitas no modelo de Judd-Ofelt.

2.3. Mecanismos de Supressão (*Quenching*) da Fluorescência

Os íons TR são espectroscopicamente únicos porque as transições opticamente ativas dentro da camada $4f^n$ são blindadas de influências externas. Esta isolamento resulta em linhas bem mais definidas as quais são observadas quando eles são colocados tanto em meios cristalinos quanto amorfos [29]. No entanto, vários processos podem levar a supressão da luminescência, reduzindo a eficiência quântica de fluorescência (η) [8, 30].

³ $\Delta\lambda_{ef} = \int_{banda} \frac{I_F(\lambda)d\lambda}{I_F(\lambda_p)}$, onde $I_F(\lambda)$ é a intensidade de fluorescência associada a transição.

As interações entre pares de íons têm um papel fundamental sobre o tempo de vida do nível e, portanto, sobre η . Normalmente quando a concentração de íons luminescentes aumenta é observado um decréscimo do tempo de vida, o efeito conhecido como *quenching* devido à concentração (*concentration quenching*), ao qual vou me referir daqui em diante apenas como *quenching* de concentração. Na Figura 2. 4 apresentamos, para alguns sistemas vítreos, a dependência do tempo de vida de fluorescência ($1/e$) com a concentração de Nd^{3+} . No caso do Nd^{3+} essa redução é atribuída a processos de relaxação cruzada (RC) que são favorecidos por migração de energia (ME) [3, 31]. O resultado é a conversão de parte da energia de excitação original em calor, ou seja, um aumento da carga térmica. Muitos experimentos têm sido realizados para obter os mecanismos de interação entre íons [13, 32]. Nesta tese foram estudados apenas os íons terras raras Nd^{3+} e Yb^{3+} , portanto, nos deteremos a comentar os processos mais comuns que ocorrem nestes íons.

Figura 2. 4: Tempo de vida da fluorescência ($1/e$) versus a concentração de íons de Nd^{3+} para alguns sistemas vítreos. Dados das Refs. [31, 33].

A taxa de decaimento não radiativo é a soma das contribuições de todos os processos não radiativos, tal como [8]:

$$W_{\text{nrad}} = W_{\text{mf}} + W_{\text{Nd}} + W_{\text{Aug}} + W_{\text{OH}} + \sum_{i=1}^n W_{\text{MTi}} + \sum_{j=1}^m W_{\text{TRj}} .$$

(2.12)

Os primeiros três termos desta equação se referem as perdas devido à relaxação por multifônons (W_{mf}), TE entre íons de Nd, também conhecido como auto-supressão (W_{Nd}) e conversão ascendente por TE, conhecido como conversão ascendente Auger (W_{Aug}). Esses três processos são perdas intrínsecas que dependem apenas da estrutura e composição do íon na matriz. Os três últimos representam as perdas devido a impurezas, que são provenientes do processamento do material, como especificamente: radicais de OH (W_{OH}), metais de transição (W_{MT}) e outros íons terras-raras indesejáveis (W_{TR}). Na Figura 2. 5 (a) – (f) ilustramos esquematicamente esses mecanismos de TE. Nestas ilustrações usamos os níveis de energia do íon Nd^{3+} , como já comentado, foi o principal íon estudado nesta tese. Cada um desses processos será discutido adiante.

2.3.1. *Quenching* de Concentração (QC)

Quenching de concentração é a redução do tempo de vida de fluorescência (portanto, de η) do estado eletrônico de um íon com o aumento da concentração deste íon. Na Figura 2. 5 (a) temos os processos conhecidos como auto-supressão (*self-quenching*), os quais se referem à troca de energia entre pares de íons de Nd. Esta troca pode ocorrer de duas formas: uma é relaxação cruzada (RC), em que dois íons vizinhos trocam energia; e o outro é migração de energia (ME) de um íon para o próximo. Acredita-se que esses dois processos foram os mecanismos de perdas mais estudados em materiais lasers dopados com Nd^{3+} [8]. Na RC um íon no estado $^4F_{3/2}$ decai não radiativamente para o nível $^4I_{15/2}$ transferindo a energia para um outro íon de Nd inicialmente no estado fundamental, promovendo-o para o nível $^4I_{13/2}$ ou $^4I_{15/2}$, de onde normalmente ocorre relaxação não radiativa em cascata até o estado fundamental. O processo é chamado ME quando os íons envolvidos são do mesmo tipo. A ME, em princípio, não leva a *quenching* de concentração; no entanto, ela favorece a

RC por permitindo o deslocamento da excitação para sítios onde *quenching* ocorre mais rápido.

Figura 2. 5: Diagrama esquemático dos mecanismos de perdas de energia não radiativa de íons de Nd^{3+} ; e processos que os favorecem.

No caso de interação dipolar, a taxa de relaxação devido à *quenching* de concentração varia com r^{-6} , onde r é a distância entre íons. Note que a dependência com r^{-6} é fisicamente equivalente ao quadrado da concentração de Nd^{3+} . Na realidade, o efeito da concentração de Nd^{3+} sobre a taxa de relaxação depende da composição vítrea e pode variar de linear a cúbica com a concentração, como mostra a Figura 2. 4. A relação empírica comumente usada para descrever *quenching* de concentração em vidros e cristais é a seguinte [3, 31, 33]:

$$\tau_{\text{exp}} = \frac{\tau_o}{1 + (N_t / Q)^p} \quad (2.13)$$

em que τ_{exp} é o primeiro decaimento (e^{-1}), τ_o é o tempo do decaimento (e^{-1}) no limite de concentração zero, Q é a concentração na qual o tempo de vida cai a metade daquele na ausência de TE ($\tau(Q) = \tau_o/2$) e p é um parâmetro ajustável, o qual em principio está relacionado a quantidade de íons interagindo. Por exemplo, para o mecanismo de relaxação cruzada de dois íons descritos pela Figura 2. 5 (a), o qual se acredita ser o processo que domina o *quenching* em sistemas dopados com Nd^{3+} , $p \approx 2$. Na verdade, para algumas espécies de vidros ultra-fosfatos e silicatos, o efeito de *quenching* é mais bem ajustado por uma equação linear, $\tau_{\text{exp}} = \tau_o [1 - N_t / Q]$ [34]. Com relação ao parâmetro Q , tem sido reportado que para vidros fosfatos ele varia linearmente com a largura de banda de emissão [8]. Isto é fisicamente razoável com base na teoria de TE dipolar de Förster-Dexter [35, 36], desde que a taxa de *quenching* de concentração está relacionada a superposição espectral entre os dois íons de Nd adjacentes. Portanto, maiores taxas de *quenching* de concentração (menor Q) são esperadas para vidros com maior largura de banda de emissão [8]. Na Tabela 2. 2 apresentamos os valores do fator Q para alguns vidros e cristais.

Tabela 2. 2: Fator de quenching de concentração Q para alguns materiais dopados com Nd^{3+} . O valor de Q entre parênteses é a variação encontrada para o tipo de vidro mencionado também entre parênteses. Dados das Refs. [3, 31].

Vidro	Q (10^{20} íons/cm ³)	Cristal	Q (10^{20} íons/cm ³)
Ed-2 (Silicato)	3,89 (3,9-6,0)	$Y_3Al_5O_{12}$	3,8
LHG-7 (Fosfato)	6,88 (3,9-8,6)	$Gd_3Sc_2Ga_3O_{12}$	5,0
LG-812 (Fluorofosfato)	3,99 (3,0-4,0)	YVO_4	3,3
Fluorozirconato	4,2	$YLiF_4$	3,7
Fluoroberilato	3,8-5,3		

2.3.2. Relaxação por Multifônons (W_{mf})

A taxa de relaxação por multifônons, processo mostrado na Figura 2. 5 (b) – lado esquerdo, tem sido bastante investigada na literatura, principalmente em TR por causa das características de acoplamento fraco. Este é um mecanismo de perda intrínseco que resulta da interação de um íon isolado com os fônons da rede sendo, portanto, independente da concentração de íons e de impurezas presentes no material [37]. Vários estudos têm mostrado que W_{mf} pode ser descrita pela lei do *gap* de energia através da seguinte relação [8, 30, 38, 39]:

$$W_{mf} = W_o [\bar{n}(T) + 1]^g e^{-\alpha_{ef}\Delta E}. \quad (2.14)$$

Nesta equação W_o e α_{ef} são parâmetros que dependem apenas da matriz, ΔE a diferença de energia entre os níveis envolvidos, $g = \Delta E/hv_f$ o número de fônons exigidos no *gap* de energia, $h v_f$ a energia de fônon e $\bar{n}(T)$ é o número de ocupação de Bose-Einstein para o modo de fônon efetivo, que é dependente da temperatura e expresso por:

$$\bar{n}(T) = \frac{1}{\exp(h\nu_f / kT) - 1}. \quad (2.15)$$

Na prática os parâmetros W_o , α_{ef} e g são normalmente determinados empiricamente. Na Tabela 2. 3 apresentamos alguns valores de W_{mf} para vários vidros, juntamente com seus respectivos parâmetros. Como é visto nessa tabela, embora os boratos e fosfatos tenham energias de fônons bem parecidas, eles apresentam W_{mf} bem diferentes. Medida direta de W_{mf} na transição do Nd^{3+} normalmente é muito difícil de se fazer para a maioria dos materiais porque ela está na faixa de 100-500 Hz. Caird *et al.* [37], por exemplo, através de medidas indiretas em dois vidros fosfatos comerciais (LG-750 e LG-760), estimaram $W_{mf} = 216 \pm 150$ Hz, enquanto $W_{rad} > 2000$ Hz.

Tabela 2. 3: Taxa de decaimento por multifônons (W_{mf}) em temperatura ambiente para vários vidros dopados com Nd^{3+} . Outros parâmetros são também listados. $\Delta E = 5200 \text{ cm}^{-1}$ foi considerado. Dados das Refs. [3, 30]

VIDRO	$W_o [\bar{n}(T) + 1]^g$	α_{ef} (cm)	$(h\nu_f)_{max}$ (cm^{-1})	$W_{mf}(300K)$ (s^{-1})
Borato	5×10^{12}	$3,94 \times 10^{-3}$	1350	6300
Fosfato	4×10^{12}	$4,61 \times 10^{-3}$	1300	150
Silicato	3×10^{12}	$4,95 \times 10^{-3}$	1100	20
Germanato	2×10^{11}	$4,89 \times 10^{-3}$	875	2
Fluoroberilato	9×10^{11}	$4,98 \times 10^{-3}$	1050	5
Telureto	1×10^{11}	$4,91 \times 10^{-3}$	775	<1
Fluorozirconato	4×10^{10}	$5,19 \times 10^{-3}$	500	<0,5

Na Figura 2. 6 apresentamos W_{mf} em função do *gap* de energia, onde indicamos o nível principal de íons usados em lasers e amplificadores. O nível $^4F_{3/2}$ do Nd^{3+} na maioria dos vidros exceto os boratos apresenta eficiência quântica alta no limite de baixa concentração.

Figura 2. 6: Taxa de decaimento por multifônons versus o gap de energia para vários sistemas vítreos como indicado. Figura da Ref. [3].

2.3.3. Conversão Ascendente Auger (W_{Aug})

Na Figura 2. 5 (b) - lado direito, temos o processo conhecido como conversão ascendente por TE ou conversão ascendente Auger (CAA). Este envolve a interação de dois íons de Nd^{3+} excitados no nível metaestável $^4F_{3/2}$, tal que um retorna para o nível $^4I_{11/2}$ e/ou $^4I_{13/2}$ enquanto o outro é promovido para os estados $^4G_{7/2}$, $^2K_{13/2}$, $^4G_{9/2}$, $^2D_{3/2}$, $^4G_{11/2}$ e $^2K_{15/2}$, acima do $^4F_{3/2}$. Destes níveis ocorrem relaxação multifonônica muito rápida de volta para o metaestável gerando calor, portanto, podem ser tratados, para o nosso propósito, como um único nível. Neste caminho, os processos CAA relacionados com essas transições são importantes para a descrição das perdas não radiativas do nível $^4F_{3/2}$, desde que elas levam a redução do ganho e a geração de calor no meio.

Recentemente este processo tem sido bastante pesquisado devido ao interesse em sistemas de altas potências, pois como ele está diretamente relacionado com a população do estado excitado, se torna mais crítico no regime de altas potências. Por exemplo, modelos de sistemas lasers incluindo o efeito de CAA têm sido feitos [40, 41]. Sobre este tópico, mais detalhes serão dados no capítulo 6.

2.3.4. Aprisionamento da Radiação (*Radiation Trapping*)

Na Figura 2. 5 (c) mostramos o processo conhecido como aprisionamento da radiação (em inglês *radiation trapping*). Ele pode ser descrito como um processo em que fótons que são espontaneamente emitidos do nível metaestável são “armadilhados” devido à reabsorção por íons no estado fundamental. Estes novamente emitem espontaneamente e o processo inteiro é repetido. Em princípio, este mecanismo por si só não leva a perdas, pois não existe interação íon-íon direta. No entanto, ele conduz a uma sobre-estimação do tempo de vida do nível e a cálculos errados da seção de choque de emissão, os quais são muito importantes para várias aplicações lasers [42]. Alguns autores têm tentado encontrar formas de evitar esse efeito nos cálculos desses parâmetros [43]. *Radiation trapping* existe em sistemas dopados com Nd^{3+} , no entanto, a probabilidade dele ocorrer é bem menor que no Yb^{3+} , o qual apresenta uma superposição muito forte entre a emissão e a absorção. Daí *et al.* [42] estudaram este efeito em vidros fosfatos dopados com Yb^{3+} , e observaram uma sobre-estimação de até 50% no tempo de vida experimental comparado ao radiativo. Caird *et al.* [37] e Ehrmann *et al.* [27] o estudaram em vidros fosfatos dopados com Nd^{3+} , e mostraram que são desprezíveis neste caso. Outra observação importante é que embora *radiation trapping* por si próprio não leva a perdas, ele aumenta a probabilidade de TE para impurezas, como será discutido no capítulo 5.

2.3.5. Perdas Devido a Impurezas (W_{OH} , W_{MT} e W_{TR})

O efeito de impurezas sobre a eficiência dos sistemas tem sido um dos mecanismos de perdas mais estudado. Isso provavelmente devido ao fato que alguma dela sempre acaba ficando no material durante o processo de preparação (fabricação) e também por serem

centros eficientes para *quenching*. Dentre essas impurezas encontramos radicais de OH, metais de transição e traços indesejáveis de outros terras-raras.

Na Figura 2. 5 (d), (e) e (f) apresentamos esquematicamente com os níveis de energia do Nd^{3+} , as perdas devido a (d) traços de outros terras-raras, (e) metais de transição e (f) radicais de OH. Existe um número considerável de trabalhos que tratam sobre o efeito de perdas relativas a essas impurezas [8, 27, 30, 44, 45].

O efeito de OH^- tem sido mais investigado em vidros fosfatos por essas matrizes serem mais susceptíveis à contaminação por OH^- durante a preparação, e por elas estarem sendo muito estudadas para sistemas lasers de altas potências [8]. Vários trabalhos têm sido feitos em função da concentração de Nd^{3+} como mostra a Figura 2. 7, onde apresentamos a taxa de *quenching* por absorção de OH em 3000 cm^{-1} (normalmente se caracteriza o efeito de OH^- observando o coeficiente de absorção em 3000 cm^{-1}). Baseado num mecanismo de relaxação dipolar para doadores (Nd^{3+}) e aceitadores (OH^-) distribuídos uniformemente na matriz, o comportamento não linear observado para baixas concentrações de Nd^{3+} não é esperado (teoria de TE de Förster-Dexter). Este tópico será tratado em mais detalhes no capítulo 5, onde estudamos vidros fosfatos dopados com Yb^{3+} .

Figura 2. 7: Taxa de Supressão da fluorescência devido a radicais de OH normalizada pelo coeficiente de absorção de OH em 3000 cm^{-1} (Q_{OH}), para vários vidros fosfatos. A linha tracejada é o resultado de um ajuste com a equação empírica $Q_{\text{OH}} = a + b(N_{\text{Nd}})^{3/2}$. Gráfico da Ref. [8].

As bandas de absorção de alguns íons terras-raras (TR) e metais de transição (MT) se superpõem às emissões do Nd^{3+} e também do Yb^{3+} . Isto aumenta a probabilidade de transferência de energia $\text{TR} \rightarrow \text{MT}$, e consequentemente o *quenching*. Alguns desses íons TR (Dy, Pr, Sm, Tm, etc) e MT (Cu, Fe, Cr, Co, Ni, etc) absorvem bem em ~ 1000 nm, e portanto concentrações desprezíveis dessas impurezas (tão baixas quanto 10 ppm) são suficientes para afetar bastante o tempo de vida de emissão [30], principalmente em sistemas dopados com Yb^{3+} , o qual é frequentemente usado como sensibilizador (doador) em materiais co-dopados, pois este transfere energia eficientemente.

Na Figura 2. 8 temos a taxa de supressão da luminescência devido a impurezas versus a concentração de tais impurezas em vidros fosfatos dopados com Nd^{3+} . A inclinação dessa curva fornece o fator de quenching definido como Q_{imp} em unidades de Hz/ppm. Note que o eixo-y dessas figuras está em kHz, de forma que concentrações de impurezas tão baixas quanto 100 ppm são suficientes para provocar *quenching* muito forte.

Figura 2. 8: Taxa de decaimento do nível $^4F_{3/2}$ do Nd^{3+} devido a impurezas versus a concentração de impurezas de (a) Fe^{2+} e (b) Cu^{2+} nos vidros LHG-8 e LG-770. Dados da Ref. [27].

2.4. Eficiência Quântica de Fluorescência e Transferência de Energia (TE) em Sólidos Dopados com Íons

Como já deve ter sido notado com a discussão exposta até aqui, processos de TE entre íons dopantes e íons e impurezas são de grande importância tanto do ponto de vista de física básica quanto aplicada, já que eles podem ser favoráveis ou desfavoráveis à performance de um sistema, e também podem nos dar informações sobre as interações entre íons. Por exemplo, favorável num sistema co-dopado onde se deseja uma alta eficiência de bombeamento por meio de TE [46] e desfavorável quando ele leva a diminuição da população do nível laser superior ou mesmo a popular o nível laser inferior (dificultando a inversão de população) [47]. Portanto, o estudo desses processos é imprescindível na caracterização de novos materiais, e conseqüentemente em qualquer tentativa de construção de um laser. Nesta subseção abordaremos as teorias utilizadas para descrever quantitativamente tais mecanismos de TE. Basicamente dois mecanismos de TE têm sido considerados: a transferência estática e a assistida por migração de energia [31, 48]. Para esta última, alguns modelos têm sido apresentados como veremos a seguir. Como esses processos influenciam diretamente a eficiência quântica de fluorescência, também trataremos teoricamente este tópico.

2.4.1. TE não-radiativa: transferência estática (*sigle-step process*)

2.4.1.1. TE *ressonante*

A forma em que os efeitos das interações íons-íons se manifestam depende das intensidades dessas interações. As magnitudes delas dependem da separação dos dois íons e dos mecanismos físicos da interação. Existem três regimes diferentes que devem ser considerados: O regime de *acoplamento forte*, em que a interação entre íons muito próximos

especialmente os leva a atuar como um novo tipo de centro de defeito com propriedades ópticas consistentes com os pares de íons. Neste caso, é muito difícil descrever precisamente suas propriedades espectroscópicas, pois suas funções de onda individuais não podem ser mais consideradas. No regime de *acoplamento fraco*, os íons mantêm suas propriedades ópticas independentes e transferem energia de um para o outro através de processos não-radiativos, tais como interações multipolares. No *terceiro regime*, os íons não estão diretamente acoplados, mas a emissão radiativa de um pode ser absorvida pelo outro, por exemplo, reabsorção radiativa, conhecida também como *radiation trapping* [31, 37].

O desenvolvimento inicial do tratamento teórico de TE devido à interação dipolo-dipolo elétrico por um único passo, ou como é conhecido na literatura TE estática (*single-step process*), foi feito por Förster [36] e posteriormente foi estendido por Dexter [35] para incluir as interações multipolares de mais altas ordens. Por isso normalmente se referem a TE não-radiativa estática como um processo de Förster-Dexter (F-D). Ele trata da sensibilização de um íon chamado doador (D), transferindo sua energia para um outro íon chamado aceitador (A) em uma matriz isolada, sendo que os íons D e A podem ser da mesma espécie ou não. Portanto, se supõe que as concentrações de doadores e aceitadores são pequenas de modo a não haver formação de agregados ou pares iônicos. Então, as interações ocorrem puramente entre íons isolados.

Consideremos os íons isolados D e A, separados por uma distância R na matriz e cada um possuindo um elétron, como mostrado na Figura 2. 9.

Figura 2. 9: Representação de um sistema no qual ocorre TE entre o doador (D) e o aceitador (A), com seus respectivos elétrons (círculos fechados menores) e coordenadas relativas. A origem do sistema é representada por "O".

Como em qualquer transição em mecânica quântica, a taxa de TE é descrita pela regra de ouro de Fermi [31, 49, 50]:

$$W_{DA}^{dd} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle \psi_f | H_{DA} | \psi_i \rangle \right|^2 \rho(E_f) \delta(E_f - E_i) \quad (2.16)$$

onde ψ_f e ψ_i são as funções de onda dos estados final e inicial do sistema, as quais podem ser separadas em produtos de funções de onda de D e de A, e as coordenadas dos elétrons podem ser separadas das coordenadas do núcleo [25, 31, 51], $\rho(E_f)$ é a densidade de estados finais, H_{DA} é o Hamiltoniano de interação dado pela soma de todas as interações Coulombianas entre as distribuições de cargas dos dois íons [31, 50]:

$$H_{DA} = \frac{e^2}{\varepsilon} \left(\frac{1}{|\vec{R} + \vec{r}_A - \vec{r}_D|} - \frac{1}{|\vec{R} + \vec{r}_A|} - \frac{1}{|\vec{R} - \vec{r}_D|} + \frac{1}{|\vec{R}|} \right), \quad (2.17)$$

onde ε é a constante dielétrica do meio. A interação Coulombiana entre os dois núcleos e entre os núcleos com os elétrons resulta em elementos de matrizes nulos devido à ortogonalidade das funções de onda. Portanto, os três últimos termos na Eq. (2.17) não contribuem para a taxa de TE. Desenvolvendo o primeiro termo da Eq. (2.17) em uma série de potências de R, obtemos que a contribuição correspondente à interação dipolo-dipolo é:

$$H_{DA} = \frac{e^2}{\varepsilon R^3} \left[\vec{r}_D \cdot \vec{r}_A - 3(\hat{r}_D \cdot \hat{R})(\hat{r}_A \cdot \hat{R}) \right] \quad (2.18)$$

Fazendo a média sobre todos os estados finais e orientações de R na Eq. (2.16), tem-se:

$$W_{DA}^{dd} = \frac{4\pi e^4}{3\hbar \varepsilon^2 R^6} \int dE \left[\left| \langle E_A + \Delta E | r_A | E_A \rangle \right|^2 \rho(E_A + \Delta E) W_A(E_A) \right] \cdot \int dE_D^* \left[\left| \langle E_D - \Delta E | r_D | E_D^* \rangle \right|^2 \rho(E_D^* - \Delta E) W_D(E_D^*) \right]. \quad (2.19)$$

Aqui $W_A(E_A)$ e $W_D(E_D^*)$ são as funções de normalização que levam em conta a não homogeneidade do meio, responsável pelo alargamento das bandas de absorção e emissão e $\rho(E_D^* - \Delta E)\rho(E_A + \Delta E) = \rho(E_f)$. Na Eq. (2.19) o primeiro termo entre colchetes corresponde à absorção de um fóton com energia ΔE pelo aceitador (transferência não radiativa); e o segundo termo à emissão de um fóton com energia ΔE pelo doador. Definindo as funções forma de linha de emissão e absorção normalizadas $[f(E)]$, tal que $\sigma(E) = Qf(E)$, onde $\int f(E)dE = 1$ e a área sob a banda de absorção $Q = \int \sigma(E)dE$, teremos:

$$f_D(\Delta E) = \tau_D \int dE_D W_D(E_D) P_D(\Delta E) \quad (2.20)$$

$$f_A(\Delta E) = \frac{1}{Q_A} \int dE_A W_A(E_A) P_A(\Delta E) \quad (2.21)$$

onde P_D e P_A são as probabilidades de emissão e absorção de um fóton de energia ΔE pelo doador e aceitador, respectivamente; τ_D é o tempo de vida do doador na ausência do aceitador e Q_A é a seção eficaz de absorção do aceitador. Substituindo as Eqs. (2.20) e (2.21) em (2.19) obtém-se:

$$W_{DA}^{dd} = \frac{3\hbar^4 c^4 Q_A}{4\pi n^4 R^6 \tau_D} \int \frac{f_D(\Delta E) f_A(\Delta E)}{E^4} dE, \quad (2.22)$$

em que o sobrescrito dd indica interação dipolo-dipolo, o subscrito DA indica transferência doador-aceitador e n é o índice de refração. Quando esse processo envolve transferência entre íons iguais, como migração de energia, o subscrito é representado por DD (doador-doador).

A Eq. (2.22) pode ser reescrita em termos da seção de choque de emissão do doador (Q_D), tomando a seguinte forma:

$$W_{DA}^{dd} = \frac{3\hbar c^2 Q_A Q_D}{4\pi^3 n^2 R^6} \int \frac{f_D(\Delta E) f_A(\Delta E)}{E^2} dE. \quad (2.23)$$

A integral na Eq. (2.23) representa a superposição espectral entre as formas de linha de emissão do doador e a de absorção do aceitador. A forma de linha de absorção é facilmente obtida através da relação $\sigma(\lambda) = \alpha(\lambda)/N_i$, usando o espectro de absorção $\alpha(\lambda)$, onde N_i é a concentração total de íons. Já a forma de linha de emissão do doador pode ser calculada utilizando o método de McCumber [52]. Segundo esse método, a seção de choque de emissão para uma transição eletrônica i-j pode ser obtida a partir da seção de choque de absorção (σ_{abs}) através da expressão:

$$\sigma_{em} = \sigma_{abs} \frac{Z_e}{Z_f} \exp[(E_{if} - h\nu)/kT] \quad (2.24)$$

onde E_{if} é a energia média entre os picos de emissão e absorção, $h\nu$ é a energia do fóton, k a constante de Boltzmann e Z_e/Z_f a razão entre as funções de partição dos estados excitado (e) e fundamental (f), que é expressa por:

$$\frac{Z_e}{Z_f} = \frac{1 + \sum_{j=2}^n \exp(-E_{ej}/kT)}{1 + \sum_{j=2}^m \exp(-E_{fj}/kT)} \quad (2.25)$$

em que m e n representa a degenerescência do estado em questão, E_{ej} e E_{fj} são as separações entre os níveis Stark dos estados excitado e fundamental, respectivamente.

As Eqs. (2.22) e (2.23) resumem toda a teoria de TE ressoante. Na literatura se usa bastante os chamados parâmetros microscópicos de TE C_{DD} e C_{DA} , para caracterizar as interações doador-doador e doador-aceitador, respectivamente, os quais são definidos por:

$$C_{DD(DA)} = W_{DD(DA)}^{dd} R^6 \quad \text{e} \quad R_c = (C_{DA} \tau_{rad}^D)^{1/6} \quad (2.26)$$

onde o raio crítico R_c é a distância na qual a probabilidade de TE é igual a taxa de decaimento radiativo do doador ($1/\tau_{rad}^D$). A distância R entre os íons pode ser estimada pela expressão $R = (3/4\pi N_i)^{1/3}$. Nesta equação considera-se o volume médio ocupado por um íon na matriz como aquele de uma esfera de raio igual a distancia média até o íon mais próximo.

É comum encontrar na literatura as equações para C_{DD} e C_{DA} expressas da seguinte forma:

$$C_{DX} = \frac{R_{DX}^6}{\tau_{rad}^D} = \frac{3c}{8\pi^4 n^2} \int \sigma_D^{em}(\lambda) \sigma_X^{abs}(\lambda) d\lambda \quad (2.27)$$

as quais são iguais as definidas nas Eqs (2.23) e (2.26) [37, 53]. Na Eq. (2.27) o índice $X = D$ ou A para doador ou aceitador, respectivamente. Em 1991, Caird *et al.* [37] calcularam os parâmetros microscópicos de TE para íons de Nd em vidros fosfatos, e em 1992 Payne *et al.* [54] calcularam para íons de Tm e Ho em cristais de YLF, confirmando a utilidade desse método.

A Figura 2. 10 ilustra um exemplo das formas de linhas de absorção e emissão e sua respectiva superposição, no caso para o Yb^{3+} num vidro fosfato.

Figura 2. 10: Seções de choque de emissão e absorção do íon Yb^{3+} no vidro fosfato estudado no capítulo 5 e a superposição espectral delas.

Para deduzir a Eq. (2.23) ou (2.27), foi usado apenas o primeiro termo da expansão da Eq. (2.17) (mostrado na Eq. (2.18)). Portanto, essas equações correspondem apenas à interação do tipo dipolo-dipolo. De maneira análoga expressões para TE por interações multipolares de mais altas ordens podem ser obtidas. Interações de mais altas ordens podem ser importantes quando transições de dipolo elétrico são proibidas sobre o sensibilizador ou ativador.

2.4.1.2. TE assistida por fônons (não-ressonante)

As equações apresentadas até aqui são válidas para o caso de TE ressonante, ou seja, a emissão do sensibilizador em ressonância com a absorção do aceitador. Este fato é explicitamente refletido na integral de superposição espectral, que aparece na equação da taxa de TE. No caso de TE não-ressonante, fônons fazem o papel de assegurar a conservação de energia. Para transições ressonantes, os fônons afetam apenas a amplitude da integral de superposição através de alargamento das linhas espectrais. Também, claro, existe a dependência com a temperatura explicitamente exposta na referida integral de superposição. Existem dois processos de TE assistida por fônons, os quais são esquematizados na Figura 2.

11.

Figura 2. 11: Esquema de níveis para TE (a) Stokes, onde fônons são absorvidos pela rede (criação de fônons); e (b) anti-Stokes, onde fônons são absorvidos da rede (aniquilação de fônons)

Em 1970, quase 20 anos depois do surgimento da teoria de TE ressonante, Miyakawa e Dexter (MD) [55] propuseram um formalismo para calcular os microparâmetros de TE em situação de não-ressonância. No entanto, várias barreiras para o cálculo dos microparâmetros de TE em sólidos são encontradas quando se usa a fórmula de MD. Por exemplo, o uso de bandas laterais de fônons nas formas de linhas de emissão e absorção. Geralmente essas bandas laterais são muito fracas, $\sim 10^{-2}$ a 10^{-3} menor que a banda de zero fônons, quando dois ou mais fônons ($m \geq 2$) são exigidos no processo. Portanto, sua detecção é muito limitada pela razão sinal-ruído dos detectores, que de fato são muito pobres para transições na região do infravermelho, onde ocorrem os mais importantes processos de TE.

A partir dos resultados de MD, Tarelho *et al.* [56] desenvolveram um método no qual os cálculos da integral de superposição, num processo não-ressonante, podem ser realizados utilizando as formas de linha de zero fônons para emissão do doador transladadas em energia de uma quantidade $N_f \hbar \omega_f$, onde N_f é o número de fônons necessários para haver alguma superposição espectral e $\hbar \omega_f$ é a energia máxima de fônons da matriz. As expressões obtidas por Tarelho *et al.* para o caso Stokes e anti-Stokes são:

$$W_{DA}^{dd-(Stokes)} = \frac{3c}{8\pi^4 n^2} \frac{g_{\text{inf}}}{g_{\text{sup}}} \sum_{N_f=0}^{\infty} \int \sigma_D^{em}(\lambda_{N_f}^+) \sigma_A^{abs}(\lambda) d\lambda \times \left(\sum_{k=0}^{N_f} P_{(N_f-k)}^+ P_k^- P_k^+ \right) \quad (2.28)$$

e

$$W_{DA}^{dd-(anti-Stokes)} = \frac{3c}{8\pi^4 n^2} \frac{g_{\text{inf}}}{g_{\text{sup}}} \sum_{N_f=0}^{\infty} \int \sigma_D^{em}(\lambda_{N_f}^-) \sigma_A^{abs}(\lambda) d\lambda \times \left(\sum_{k=0}^{N_f} P_{(N_f-k)}^- P_k^+ P_k^- \right) \quad (2.29)$$

respectivamente; onde k é o número de fônons aniquilados pelo aceitador, $N_f - k$ é o número de fônons criados pelo doador, $\int \sigma_D^{em}(\lambda_{N_f}^{\pm}) \sigma_A^{abs}(\lambda) d\lambda$ é a integral de superposição obtida transladando a curva de emissão do doador por N_f fônons, g_{inf} e g_{sup} são as degenerescências

dos estados do doador, respectivamente, a partir dos níveis inferior e superior envolvidos no processo, e $P_{N_f-k}^+$ e $P_{N_f}^-$ são os fatores de criação e aniquilação, dados por:

$$P_{N_f-k}^+ \cong \exp[-(2\bar{n}+1)S_0] \frac{S_0^{(N_f-k)}}{N_f-k} (\bar{n}+1)^{N_f-k} \quad (2.30)$$

$$P_{N_f}^- \cong \exp[-2\bar{n}S_0] \frac{S_0^k}{k!} (\bar{n})^k \quad (2.31)$$

onde $S_0 = \Delta E / 2\hbar\omega_f$ é o fator de Huang-Rhys (ΔE é a separação entre a emissão e absorção para os níveis de aceitador (doador)) e $\bar{n} = [\exp(\hbar\omega_f / KT) - 1]^{-1}$ o número de ocupação médio de fônons.

2.4.2. Modelo de Kushida para TE por interação multipolar

Embora as equações descritas até aqui sejam aplicadas para o caso de interação puramente do tipo dipolo-dipolo, de maneira análoga também podem ser obtidas as expressões para interações de mais altas ordens como dipolo-quadrupolo (dq) e quadrupolo-quadrupolo (qq). No entanto, o modelo de Dexter apresenta algumas dificuldades nos cálculos dessas probabilidades devido à necessidade de se obter as seções de choque de absorção e de emissão somente por quadrupolo elétrico.

Kushida [57] apresentou um método alternativo para os cálculos dessas probabilidades usando os parâmetros de intensidade Ω_λ de Judd-Ofelt [21, 22]. As equações para dd, dq e qq são:

$$C_{DA}^{dd} = \left(\frac{2}{3}\right) \frac{2\pi e^4}{\hbar(2J_D+1)(2J_A+1)} \left[\sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{D\lambda} \langle J_D \| U^{(\lambda)} \| J_D \rangle^2 \right] \left[\sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{A\lambda} \langle J_A \| U^{(\lambda)} \| J_A \rangle^2 \right] S \quad (2.32)$$

$$C_{DA}^{dq} = \frac{2\pi e^4 \langle 4f | r_A^2 | 4f \rangle^2}{\hbar(2J_D + 1)(2J_A + 1)} \langle f | C^2 | f \rangle^2 \langle J_A \| U^{(2)} \| J_A \rangle^2 \left[\sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{D\lambda} \langle J_D \| U^{(\lambda)} \| J_D \rangle^2 \right] S \quad (2.33)$$

$$C_{DA}^{qq} = \left(\frac{14}{5} \right) \frac{2\pi e^4 \langle 4f | r_A^2 | 4f \rangle^2 \langle 4f | r_D^2 | 4f \rangle^2}{\hbar(2J_D + 1)(2J_A + 1)} \langle f | C^2 | f \rangle^4 \langle J_D \| U_D^{(2)} \| J_D \rangle^2 \langle J_A \| U_A^{(2)} \| J_A \rangle^2 S \quad (2.34)$$

em que J_A (J_D) é o momento angular total do nível inicial do íon aceitador (doador), $\Omega_{D\lambda}$ são os parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt correspondentes ao doador, $\langle \| U^{(\lambda)} \| \rangle$ são elementos de matriz reduzidos das transições envolvidas, $\langle 4f | r_A^2 | 4f \rangle^2$ é a integral radial do íon aceitador e $\langle f | C^{(2)} | f \rangle = \sqrt{1.87}$ [58], $S = \int \frac{f_D(\Delta E) f_A}{E^2} dE$ é a integral de superposição entre a emissão do doador e absorção do aceitador.

2.4.3. TE não-radiativa: transferência com muitos passos (*multistep process*)

Para alguns materiais, principalmente com altas concentrações de doadores, a energia de excitação pode ser transferida de um sensibilizador para outro várias vezes antes que a transferência final para um ativador ocorra. Se os íons D e A estão distribuídos aleatoriamente na matriz e os processos de migração são desprezíveis versus a TE D-A, então o modelo que deve ser usado é aquele descrito nas seções anteriores (Förster-Dexter). No entanto, se migração é importante entre doadores o problema é mais complexo, e diferentes abordagens têm sido desenvolvidas para analisar esta situação, mas cada uma se aplica a certas condições específicas como veremos abaixo [31].

Uma delas considera a ME como um processo de difusão. Este método foi adotado por Yokota e Tanimoto [59, 60]. No entanto, a expressão obtida por eles é limitada pela suposição

de interação doador-aceitador dominante ($C_{DA} > C_{DD}$), ou seja, interação D-A forte com difusão fraca. A expressão da taxa de TE obtida por Y-T foi [31]:

$$W_{mig}^{Y-T} = 0,676 \times \left(\frac{8\pi^2}{3} \right)^4 \sqrt{2C_{DA}(C_{DD})^3} N_D N_A \quad (2.35)$$

onde C_{DA} e C_{DD} são dados pela Eq. (2.27), N_D e N_A são as concentrações de doadores e aceptadores, respectivamente.

Uma outra abordagem descreve ME por um modelo de saltos (*hopping model*), onde se supõe que a energia de excitação pula de um doador para outro até ocorrer interação com um aceptador. Este modelo se aplica quando a TE D-D é dominante ($C_{DD} > C_{DA}$) [61]. Ele foi desenvolvido por Burstein [48], que obteve a seguinte expressão para a taxa de TE [31]:

$$W_{mig}^B = \pi \left(\frac{2\pi}{3} \right)^{5/2} \sqrt{C_{DA}C_{DD}} N_D N_A \quad (2.36)$$

2.4.4. Modelo de TE via decaimento da luminescência

O maior problema no estudo de TE é a distinção entre os dois tipos de transferências - estática (F-D) e dinâmica (Y-T ou B). A dependência temporal da fluorescência de íons terras raras tem sido bastante investigada no intuito de estudar os processos mostrados na Figura 2. 5 e discriminar os dois tipos de TE apresentados nas seções anteriores [60, 62-65]. Esta dependência temporal tem sido bem descrita através da seguinte equação [37]:

$$I_F(t) = I_F(0) \exp \left[- (W_{rad} + W_{mf})t - W_{mig}^X t - \delta^{F-D} \sqrt{t} \right] \quad (2.37)$$

em que, W_{rad} e W_{mf} são as taxas de decaimentos radiativo e multifonônico, que são intrínsecas de qualquer sistema; W_{mig}^X é a taxa de TE na presença de ME, descrita pelas Eqs. (2.35) ou (2.36), onde $X = YT$ ou B ; e $\exp(-\delta^{F-D} \sqrt{t})$ é a função de decaimento segundo o modelo de Förster-Dexter, onde δ^{F-D} pode ser expressa da seguinte forma [37]:

$$\delta^{F-D} = \frac{4}{3} \pi^{3/2} \sqrt{C_{DA}} N_A \quad (2.38)$$

Como podemos notar nas equações (2.35) a (2.38), o decaimento da luminescência é fortemente dependente dos parâmetros microscópicos de TE C_{DD} e C_{DA} (veja Figura 2. 12),⁴ sendo geralmente não-exponencial num tempo muito curto, devido à variação da probabilidade de transição de sítio para sítio no material [33].

Figura 2. 12: Gráfico monolog da dependência temporal da fluorescência dada pela Eq. (2.37) para $N_A = N_D = N_l = 3,3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, $W_{rad} = 2550 \text{ s}^{-1}$ e $W_{mf} = 350 \text{ s}^{-1}$, típicos do vidro fosfato Q-98; $C_{DD} = 5 \times 10^{-39} \text{ cm}^6/\text{s}$ e alguns valores de C_{DA} , especificados na figura por meio da razão C_{DA}/C_{DD} .

Quando o decaimento é não-exponencial, torna-se difícil definir e determinar o tempo de vida de um determinado estado. Neste sentido, o que alguns autores fazem é determinar o

⁴ Na Figura 2. 12 apresentamos o gráfico da equação (2.37) para alguns valores relativos de C_{DD} e C_{DA} .

primeiro decaimento (e^{-1}), o segundo, ou seja, de e^{-1} para e^{-2} , e o terceiro, de e^{-2} para e^{-3} e fazer uma média deles, para assim ter um tempo de vida médio [30]. No entanto, isto não tem significado físico nenhum. Uma outra maneira é determinar um tempo de vida efetivo através da integral sob a curva de decaimento, ou seja:

$$\tau_{ef} = \frac{1}{I_F(0)} \int_0^{\infty} I_F(t) dt . \quad (2.39)$$

Stokowski [30] estudou vários vidros fosfatos e silicatos e chegou a conclusão que mesmo na ausência de interações (ausência de RC e ME) o decaimento pode ser não exponencial devido ao alargamento não-homogêneo da matriz vítrea causado pela variação de campo local, resultando então em vários decaimentos. Na Tabela 2. 4 apresentamos os resultados obtidos por Stokowski de tempos de decaimentos na ausência de TE para alguns vidros. Devido o decaimento dos fosfatos ser basicamente exponencial, se concluiu que os silicatos apresentam uma não-homogeneidade maior.

Tabela 2. 4: Tempos de decaimento (dec.) da fluorescência do nível $^4F_{3/2}$ do Nd^{3+} em alguns sistemas vítreos, na ausência de quenching de concentração (ausência de RC e ME). Dados da Ref. [30].

Vidro	Tipo	Tempo de decaimento (μs)			Variação em % do 1º para o 2º dec.
		1º dec.	2º dec.	3º dec.	
LG-670	Silicato	370	385	395	7
LG-660	Silicato	420	560	580	38
LG-650	Silicato	690	860	1035	50
LG-750	Fosfato	390	390	385	1
UP-16	Fosfato	343	360	368	7
P-101	Fosfato	376	399	430	14
LG-810	Fluorofosfato	540	576	583	8
B-101	Fluoroberilato	666	685	702	5
K-1261	Telureto	175	176	181	3

OBS.: Os tempos de decaimento (n^{th} e-folding time) são tomados da curva de decaimento da fluorescência de e^{-n+1} até e^{-n} , por exemplo, o 1º dec. é de e^{-0} até e^{-1} ; o 2º de e^{-1} até e^{-2} , etc.

Uma forma de calcular a eficiência quântica de fluorescência (definida na Eq. (2.9)) é através da Eq. (2.37). Sendo o decaimento não exponencial, o tempo de vida deve ser obtido pela Eq. (2.39), e então teremos:

$$\eta = \frac{\int_0^\infty I_F(t) dt}{\int_0^\infty I_F(0) \exp(-W_{rad}t) dt} = \frac{F(x)}{\eta_o^{-1} + n^2} \quad (2.40)$$

em que

$$F(x) = \left\{ 1 - \sqrt{\pi} x \cdot \exp(x^2) [1 - \operatorname{erf}(x)] \right\} \quad (2.41)$$

e

$$x^2 = \frac{(\delta^{F-D})^2}{4W_{\exp}} = \sqrt{\frac{3}{2\pi}} \frac{C_{DA}}{C_{DD}} \frac{n^2}{(\eta_o^{-1} + n^2)} \quad (2.42)$$

onde $\eta_o = W_{rad} / (W_{rad} + W_{mf})$ é a eficiência quântica de fluorescência no limite de concentração zero (ausência de *quenching*), $\operatorname{erf}(x)$ é a função erro, $W_{\exp} = W_{rad} + W_{mf} + W_{mig}^X$ é a parte exponencial do decaimento, x uma quantidade que relaciona a razão entre as partes não e exponencial do decaimento da Eq. (2.37) e $n = N_t/N_c$ é uma concentração normalizada, onde N_c (concentração crítica) é definido através da Eq. (2.36) pela condição $W_{mig}^B(N_c) = A_{rad}$,⁵ ou seja, $N_c = Q$ [veja Eq. (2.13)] quando a parte não-exponencial for desprezível. N_c pode ser calculado através da seguinte expressão:

$$N_c = \left[\frac{W_{rad}^2}{\pi^2 (2\pi/3)^5 C_{DD} C_{DA}} \right]^{1/4}. \quad (2.43)$$

Nessas relações também fizemos a consideração de $N_D = N_A = N_t$, que é o caso de materiais dopados com apenas um íon, como Nd^{3+} , o qual foi o íon principal estudado nesta tese.

⁵ Nós usamos essa equação (2.36) porque para *quenching* por *down-conversion* normalmente $C_{DD} > C_{DA}$.

Na Figura 2. 13 apresentamos o gráfico da função $F(x)$, onde claramente vemos o efeito da contribuição não exponencial do decaimento. O fator n na Eq. (2.40), como já comentado, está relacionado apenas com a migração de energia através da definição de N_c , que levou em conta a equação de Burstein. Dessa forma, para $x = 0$ [$F(x) = 1$], os únicos processos que poderão reduzir η são a transferência com migração de energia (incluído em n) e o decaimento por multifônons (veja a Eq. (2.40)).

Figura 2. 13: Gráfico da função $F(x)$. x relaciona as contribuições não e exponencial do decaimento.

Na Figura 2. 14 temos o gráfico da dependência de η com n para alguns valores da razão C_{DA}/C_{DD} e $\eta_o = 1$ ($W_{mf} = 0$), feito a partir da Eq. (2.40). Para $C_{DA} \ll C_{DD}$, ou seja, $x \rightarrow 0$ e então $F(x) \rightarrow 1$, notamos o seguinte:

- i) $(\delta^{F-D})^2 \ll W_{exp}$, de forma que $I_F(t)$ deverá ser aproximadamente exponencial com tempo de decaimento dado por $\tau = W_{exp}^{-1}$ (o comportamento não-exponencial fica mais acentuado para maiores valores de x);
- ii) $W_{exp} = (\eta_o^{-1} + n^2)W_{rad}$ varia com o quadrado da concentração e $\eta(n) = (\eta_o^{-1} + n^2)^{-1}$;
- iii) $\eta(n)$ tem inclinação zero em $n = 0$. Ela se torna negativa quando C_{DA} aumenta; e
- iv) $\eta(n) = \eta_o/2$ para $n = 1$ ($N_t = N_c$).

Também é interessante definir o fator q pela condição $\eta(q) = \eta_o/2$. Portanto, de acordo com a Figura 2. 14 $q = 1$ somente para $C_{DA} = 0$ e ele decresce quando C_{DA}/C_{DD} aumenta. Dessa Figura 2. 14 temos: $q = 1, 0,83, 0,73, 0,58$ e $0,42$ para $C_{DA}/C_{DD} = 0, 10^{-3}, 10^{-2}, 10^{-1}$ e 1 , respectivamente.

Figura 2. 14: Efeito do quenching de concentração sobre a eficiência quântica de fluorescência, para alguns valores da razão C_{DA}/C_{DD} . Em todas as curvas usamos $\eta_o = 1$, ou seja, $W_{mf} = 0$

2.5. Materiais Estudados Nesta Tese

Nesta subseção apresentamos as amostras estudadas nesta tese. Isto porque existem capítulos que englobam várias delas, sendo, portanto, não muito apropriado as apresentar em tais locais. Apresentando-as nesta parte acredito que facilitará o leitor nos próximos capítulos. Algumas das características dos materiais menos conhecidos serão expostas aqui, no entanto, mais detalhes serão encontrados nos próprios capítulos onde os discutiremos.

2.5.1. Vidros Dopados com Nd^{3+}

Foram estudados basicamente quatro vidros dopados com Nd^{3+} : fosfato (Q-98), fluorozirconato (ZBLAN), fluoroindato (PGIZCa) e aluminato de cálcio (LSCAS).

Os vidros fluoretos ZBLAN e PGIZCa foram preparados pelo Dr. R. Lebullenger no Grupo de Crescimento de Cristais do Instituto de Física de São Carlos, USP, coordenado pelo Prof. Dr. Antônio Carlos Hernandez. O processo de preparação do vidro, após a pesagem dos vários componentes utilizados, consiste em fundir o material em cadinho de platina e verter o vidro líquido em um molde pré-aquecido. Na sequência, o conjunto molde-vidro sofre um recozimento a uma temperatura de 15 °C abaixo da temperatura de transição vítrea (T_g) da amostra [66], afim de eliminar as tensões internas geradas durante o processo de solidificação.

Alguns cuidados são necessários para se ter um vidro com boa qualidade óptica: a água deve ser removida em cada estágio; os materiais de partida devem ser extremamente puros; e contaminação posterior proveniente de cadinhos ou inclusões externas dever ser prevenidas. Para evitar a contaminação por partículas do cadinho, se utiliza cadinho de platina ou carbono vítreo. Ainda assim, pode ocorrer absorção de espécies químicas indesejáveis que serão liberadas durante a fusão. A presença de água e de outras impurezas aniônicas, tais como oxigênio, sulfatos, carbonatos, metais de transição, etc, podem influenciar drasticamente a formação vítrea ou/e provocar absorções indesejáveis no infravermelho, limitando a janela de transparência do material, e levando a supressão da luminescência, no caso de materiais luminescentes. Portanto, a produção dos vidros fluoretos foi realizada com materiais de partida com alto grau de pureza e a fusão foi em atmosfera seca e limpa.

Os vidros aluminato de cálcio com baixa concentração de sílica LSCAS (que vem do inglês *low silica calcium aluminosilicate*) foram preparados por Nelson Astrath, doutorando do Departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá sob orientação do Prof. Mauro L. Baesso. Os vidros foram preparadas sob vácuo em 1500 °C, para eliminar a

presença de OH⁻. Detalhes de sua preparação podem ser encontrados na Ref. [67]. Na Tabela 2. 5 apresentamos as composições dos vidros ZBLAN, PGIZCa e LSCAS.

Tabela 2. 5: Composição dos vidros ZBLAN, PGIZCa (em mol %) e LSCAS (em peso %). Os valores de x por serem diferentes em cada composição, serão apresentados no capítulo 4.

ZBLAN	ZrF ₄	BaF ₂	LaF ₃	AlF ₃	NaF	NdF ₃
	53-x	29	4,5	3,5	10	x
PGIZCa	PbF ₂	GaF ₃	CaF ₂	InF ₃	ZnF ₂	NdF ₃
	30	20	20	15	15	x
LSCAS	Al ₂ O ₃	CaO	SiO ₂	MgO	Nd ₂ O ₃	
	41,5-x	47,4	7,0	4,1	x	

Os vidros fosfatos Q-98 foram fornecidos pela empresa americana Kigre Inc. Como estes são vidros comerciais não temos informações sobre sua composição vítrea. No entanto, é conhecido que os vidros fosfatos são muito susceptíveis a contaminação por OH⁻ durante o processo de fabricação. As concentrações de Nd³⁺ estudadas foram 1,1, 3,3, 6,6 e 10,3 x10²⁰ íons/cm³.

2.5.2. Vidros Dopados com Yb³⁺

Estudamos apenas duas bases vítreas dopadas com Yb³⁺. Uma foi de um fosfato e a outra de LSCAS. O fosfato foi preparado no laboratório do Prof. Luiz Antonio de O. Nunes do IFSC. Dois conjuntos de amostras com mesma composição vítrea foram preparados em condições ambientais diferentes, os quais chamamos de Set A e Set N. O objetivo nesta matriz era investigar a influência de radicais de OH sobre a eficiência de fluorescência do Yb³⁺. A composição foi a seguinte: (60-x)(NaPO₃)₃-40Al(PO₃)₃-xYb₂O₃ com x variando de 1,0 a 20,0 peso% (0,1x10²⁰ a 13,0x10²⁰ íons/cm³). O Set N foi preparado em local seco sob atmosfera de

N₂, em ordem para reduzir a presença de radicais de OH; enquanto o Set A foi preparado em atmosfera não controlada. Os pós foram misturados nas proporções desejadas e fundidos em recipientes de porcelana em temperaturas entre 750 e 1150 °C em ar, no caso do Set A, e em atmosfera de N₂, no caso do Set N. Os pós usados na preparação do Set N foram mantidos por aproximadamente 4 h em 250 °C sob atmosfera de N₂, para reduzir a quantidade de água no material de partida. A composição de cada vidro foi verificada usando um espectrômetro de raio-X (LEO 440 – EDX Oxford detector). Nestas medidas foi verificado que ambos Set A e Set N apresentam composições vítreas similares.

Os vidros LSCAS foram preparados como descrito no caso dessas amostras com Nd₂O₃, apenas mudando o dopante.

2.5.3. Cerâmica de PLZT Dopada com Nd³⁺

Devido às dificuldades de obter cerâmicas transparentes de PLZT, no momento medimos apenas uma amostra dopado com 1,0 peso % de Nd₂O₃ ($2,8 \times 10^{20}$ íons/cm³). Essa amostra de PLZT foi preparada no laboratório do GCFerr da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar) a partir da mistura estequiométrica, em moinho de bolas, dos óxidos PbO, La₂O₃, TiO₂, ZrO₂ e Nd₂O₃, com alto grau de pureza. A mistura foi submetida à calcinação em 950 °C por 3 h e após a calcinação, o pó-cerâmico de Pb_{0,91}La_{0,9}(Zr_{0,65}Ti_{0,35})_{0,9975}O₃ (dopado com Nd₂O₃) foi remoído por 10 h em moinho de bolas, conformados em pastilhas por adição de um agente ligante, compactados e então prensados e aquecidos para eliminar o ligante. A sinterização a quente foi feita em forno convencional, a 1250 °C por até 4 h sob pressão uniaxial de 5 MPa, em atmosfera parcial de O₂. Raio X foi realizado para ver a formação de contornos de grão. As medidas realizadas nesta tese, foram numa amostra altamente transparente com ~ 0,5 mm de espessura. Maiores detalhes dessa amostra podem ser encontrados na tese de doutorado de Andrea S. S. de Camargo [25] e na Ref. [68].

2.5.4. Cristais Dopados com Nd^{3+}

Com relação às amostras cristalinas, estudamos cinco delas: dois cristais de Nd:YAG, um cristal estequiométrico (NAB) e dois cristais ferroelétricos (SBN).

Os cristais de Nd:YAG foram de procedências diferentes. Um deles tinha 0,44 at. % de Nd_2O_3 e o outro 1,0 at. %. A de 0,44 at.% foi nos cedida pelo Dr. O. L. Antipov da Rússia. Nesta amostra medimos espectros térmicos e determinamos a eficiência quântica de fluorescência para investigar o efeito de sítios de defeitos, os quais são muito cogitados na literatura como fator que reduz a eficiência quântica de fluorescência desse cristal. No início do próximo capítulo detalharemos mais esse comentário. A outra amostra é da Universidade Autônoma de Madrid-Espanha, e as medidas nesta foram realizadas lá mesmo, por mim durante um estágio. Nesta amostra fizemos medidas de lente térmica quando ela estava sofrendo e não ação laser. Estas medidas foram inéditas no sentido de análise com a equação de lente térmica com dois feixes deduzida por J. Shen *et al.* [69], a qual será apresentada no próximo capítulo.

O cristal $\text{NdAl}_3(\text{BO}_3)_4$, conhecido como NAB foi fornecido pelo Prof. Dr. D. Jaque da Universidade Autônoma de Madri-Espanha. Este é um cristal estequiométrico que tem sido bastante investigado com propósito de aplicações como laser de microchip [70, 71]. Portanto, mecanismos de perdas, os quais foram estudados neste cristal (capítulo 6) são muito importantes para qualquer tentativa de aplicação deste sistema.

As medidas realizadas nos cristais SBN também fazem parte do estágio na Espanha (UAM). Esse cristal vem sendo investigado a mais de 25 anos e tem mostrado grande interesse em diversas áreas, pois é um cristal ferroelétrico com transição de fase muito próxima a temperatura ambiente, dependendo de sua composição (razão Sr/Ba); e isto tem levado à observação de vários efeitos interessantes neste material. No entanto, se compreende muito pouco sua estrutura cristalina. Duas amostras foram estudadas: $\text{Sr}_{0,61}\text{Ba}_{0,39}\text{Nb}_2\text{O}_6$ e

$\text{Sr}_{0,47}\text{Ba}_{0,53}\text{Nb}_2\text{O}_6$, as quais chamaremos de SBN:61 e SBN:47, respectivamente. Nesses cristais realizamos estudos de lente térmica através da transição de fase ferroelétrica-paraelétrica. Também investigamos os efeitos de distorção óptica (efeito fotorrefrativo).

2.6. Referências

- [1] L. Petit, A. Svane, W. M. Temmerman, and Z. Szotek, *Sol. State Comm.* 116 (2000) 379.
- [2] S. Hüfner, *Optical Spectra of Transparent Rare Earth Compounds*, Academic Press, New York, 1978.
- [3] W. J. Miniscalco, in *Rare Earth Doped Fiber Lasers and Amplifiers* (M. J. F. Digonnet, ed.), Stanford University Press, Stanford, 1993, p. 19.
- [4] P. Urquhart, *IEE Proc. J. Optoelect.* 135 (1988) 385.
- [5] M. V. D. Vermelho, *Tese de Doutorado: A Study on the Feasibility of a Silica-on-Silicon Blue Upconversion Laser Fabricated by Flame Hydrolysis Deposition*, University of Glasgow, Glasgow, 1999
- [6] G. H. Dieke and H. M. Crosswhite, *Appl. Opt.* 2 (1963) 675.
- [7] E. Snitzer, *Phys. Rev. Lett.* 7 (1961) 444.
- [8] J. H. Campbell and T. I. Suratwala, *J. Non-Cryst. Solids* 263 (2000) 318.
- [9] K. Rademaker, S. A. Payne, G. Huber, L. I. Isaenko, and E. Osiać, *J. Opt. Soc. Am. B* 22 (2005) 2610.
- [10] K. Rademaker, E. Heumann, G. Huber, S. A. Payne, W. E. Krupke, L. I. Isaenko, and A. Burger, *Opt. Lett.* 30 (2005) 729.
- [11] K. Rademaker, W. F. Krupke, R. H. Page, S. A. Payne, K. Petermann, G. Huber, A. P. Yelisseyev, L. I. Isaenko, U. N. Roy, A. Burger, K. C. Mandal, and K. Nitsch, *J. Opt. Soc. Am. B* 21 (2004) 2117.
- [12] W. A. Clarkson, *J. Phys. D* 34 (2001) 2381.
- [13] J. C. Wright, in *Radiationless Processes in Molecules and Condensed Phases*, Vol. 15 (F. K. Fong, ed.), Springer-Verlag, New York, 1976, p. 238.
- [14] E. Snitzer, *J. Opt. Soc. Am.* 55 (1965) 1575.
- [15] D. J. Ripin, J. R. Ochoa, R. L. Aggarwal, and T. Y. Fan, *Opt. Lett.* 29 (2004) 2154.
- [16] A. Malinowski, A. Piper, J. H. V. Price, K. Furusawa, Y. Jeong, J. Nilsson, and D. J. Richardson, *Opt. Lett.* 29 (2004) 2073.

- [17] G. Lei, J. E. Anderson, M. I. Buchwald, B. C. Edwards, R. I. Epstein, M. T. Murtagh, and G. H. Sigel, *IEEE J. Quantum Electron.* 34 (1998) 1839.
- [18] A. Lucca, M. Jacquemet, F. Druon, F. Balembois, P. Georges, P. Camy, J. L. Doualan, and R. Moncorge, *Opt. Lett.* 29 (2004) 1879.
- [19] S. Chenais, F. Balembois, F. Druon, G. Lucas-Leclin, and P. Georges, *IEEE J. Quantum Electron.* 40 (2004) 1235.
- [20] S. Chenais, F. Druon, F. Balembois, G. Lucas-Leclin, Y. Fichot, P. Georges, R. Gaume, B. Viana, G. P. Aka, and D. Vivien, *Opt. Mater.* 22 (2003) 129.
- [21] B. R. Judd, *Phys. Rev.* 127 (1962) 750.
- [22] G. S. Ofelt, *J. Chem. Phys.* 37 (1962) 511.
- [23] M. J. Weber, *Phys. Rev.* 157 (1967) 262.
- [24] W. T. Carnall, P. R. Fields, and K. Rajnak, *J. Chem. Phys.* 49 (1968) 4424.
- [25] A. S. S. de Camargo, *Tese de Doutorado: Caracterização espectroscópica de possíveis meios ativos para lasers de Nd^{3+} e Tm^{3+}* , IFSC/USP, São Carlos-SP, 2003
- [26] S. L. de Oliveira, *Tese de Doutorado: Investigação espectroscópica de sistemas vítreos dopados com Tm^{3+} , Ho^{3+} e Nd^{3+}* , IFSC/USP, São Carlos-SP, 2004
- [27] P. R. Ehrmann and J. H. Campbell, *J. Am. Cer. Soc.* 85 (2002) 1061.
- [28] K. Binnemans and C. Gorller-Walrand, *J. Phys.: Cond. Matter* 10 (1998) L167.
- [29] G. H. Dieke, *Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals*, Wiley-Interscience, New York, 1968.
- [30] S. E. Stokowski, *Laser glass: an engineered material*, Lawrence Livermore National Laboratory, Report UCRL-96331, p. 47, 1987.
- [31] R. C. Powell, *Physics of Solid-State Laser Materials*, Springer, New York, 1998.
- [32] S. E. Stokowski, R. A. Saroyan, and M. J. Weber, in *Laser glass Nd-doped glass spectroscopic and physical properties*, Lawrence Livermore National Laboratory, Report M-095, Rev. 2, vols. 1&2., 1981.
- [33] S. E. Stokowski, in *Handbook of Laser Science and Technology*, Vol. 1 (M. J. Weber, ed.), CRC, Boca Raton, FL, 1982, p. 215.
- [34] S. A. Payne, C. D. Marshall, A. Bayramian, G. D. Wilke, and J. S. Hayden, *Appl. Phys. B* 61 (1995) 257.
- [35] D. L. Dexter, *J. Chem. Phys.* 21 (1953) 836.
- [36] T. Forster, *Ann. Phys.* 2 (1948) 55.
- [37] J. A. Caird, A. J. Ramponi, and P. R. Staver, *J. Opt. Soc. Am. B* 8 (1991) 1391.
- [38] M. J. Weber, *Phys. Rev. B* 8 (1973) 54.

- [39] L. A. Riseberg and H. W. Moos, Phys. Rev. 174 (1968) 429.
- [40] Y. F. Chen, Y. P. Lan, and S. C. Wang, J. Opt. Soc. Am. B 19 (2002) 1558.
- [41] S. Bjurshagen and R. Koch, Appl. Opt. 43 (2004) 4753.
- [42] S. X. Dai, J. H. Yang, L. Wen, L. L. Hu, and Z. H. Jiang, J. Lumin. 104 (2003) 55.
- [43] D. S. Sumida and T. Y. Fan, Opt. Lett. 19 (1994) 1343.
- [44] P. R. Ehrmann, K. Carlson, J. H. Campbell, C. A. Click, and R. K. Brow, J. Non-Cryst. Solids 349 (2004) 105.
- [45] T. I. Suratwala, R. A. Steele, G. D. Wilke, J. H. Campbell, and K. Takeuchi, J. Non-Cryst. Solids 263 (2000) 213.
- [46] C. J. da Silva, M. T. de Araujo, E. A. Gouveia, and A. S. Gouveia-Neto, Opt. Lett. 24 (1999) 1287.
- [47] C. J. da Silva, M. T. de Araujo, E. A. Gouveia, and A. S. Gouveia-Neto, Appl. Phys. B 70 (2000) 185.
- [48] A. I. Burshtein, Sov. Phys. JETP 57 (1983) 1165.
- [49] O. Svelto, *Principles of Lasers*, Springer, New York, 1998.
- [50] J. J. Sakurai, *Modern Quantum Mechanics*, Addison-Wesley, New York, 1994.
- [51] D. F. de Sousa, *Tese de Doutorado: Estudo espectroscópico de vidros fluoretos e óxidos dopados com Er^{3+} : Yb^{3+} e Tm^{3+} : Ho^{3+}* , IFSC/USP, São Carlos-SP, 2000
- [52] D. E. Mccumber, Phys. Rev. A 136 (1964) A954.
- [53] J. L. Doualan, C. Maunier, D. Descamps, J. Landais, and R. Moncorge, Phys. Rev. B 62 (2000) 4459.
- [54] S. A. Payne, L. K. Smith, W. L. Kway, J. B. Tassano, and W. F. Krupke, J. Phys.: Cond. Matter 4 (1992) 8525.
- [55] T. Miyakawa and D. L. Dexter, Phys. Rev. B 1 (1970) 2961.
- [56] L. V. G. Tarelho, L. Gomes, and I. M. Ranieri, Phys. Rev. B 56 (1997) 14344.
- [57] T. Kushida, J. Phys. Soc. Jpn. 34 (1973) 1318.
- [58] K. Rajnak, J. Chem. Phys. 37 (1962) 2440.
- [59] M. Yokota and O. Tanimoto, J. Phys. Soc. Jpn. 22 (1967) 779.
- [60] I. R. Martin, V. D. Rodriguez, U. R. Rodriguez-Mendoza, V. Lavin, E. Montoya, and D. Jaque, J. Chem. Phys. 111 (1999) 1191.
- [61] V. Ostroumov, T. Jensen, J. P. Meyn, G. Huber, and M. A. Noginov, J. Opt. Soc. Am. B 15 (1998) 1052.
- [62] D. F. de Sousa and L. A. O. Nunes, Phys. Rev. B 66 (2002) 024207.

- [63] D. F. de Sousa, R. Lebullenger, A. C. Hernandez, and L. A. O. Nunes, *Phys. Rev. B* 65 (2002) 094204.
- [64] D. F. de Sousa, F. Batalioto, M. J. V. Bell, S. L. Oliveira, and L. A. O. Nunes, *J. Appl. Phys.* 90 (2001) 3308.
- [65] D. Jaque, M. O. Ramirez, L. E. Bausa, J. G. Sole, E. Cavalli, A. Speghini, and M. Bettinelli, *Phys. Rev. B* 68 (2003) 035118.
- [66] S. M. Lima, T. Catunda, R. Lebullenger, A. C. Hernandez, M. L. Baesso, A. C. Bento, and L. C. M. Miranda, *Phys. Rev. B* 60 (1999) 15173.
- [67] M. L. Baesso, A. C. Bento, A. A. Andrade, J. A. Sampaio, E. Pecoraro, L. A. O. Nunes, T. Catunda, and S. Gama, *Phys. Rev. B* 57 (1998) 10545.
- [68] A. S. S. de Camargo, L. A. D. Nunes, I. A. Santos, D. Garcia, and J. A. Eiras, *J. Appl. Phys.* 95 (2004) 2135.
- [69] J. Shen, R. D. Lowe, and R. D. Snook, *Chem. Phys.* 165 (1992) 385.
- [70] E. Bovero, Z. D. Luo, Y. D. Huang, A. Benayas, and D. Jaque, *Appl. Phys. Lett.* 87 (2005) 211108.
- [71] M. Montes, D. Jaque, Z. D. Luo, and Y. D. Huang, *Opt. Lett.* 30 (2005) 397.

que os dois feixes tinham basicamente o mesmo diâmetro. Com esses resultados, se concluiu

Capítulo 3

3. Espectrometria de Lente Térmica (LT)

3.1. Introdução

A descoberta do laser na década de 60 por Maiman [1, 2] revolucionou os estudos da interação da radiação com a matéria, pois efeitos que eram pouco ou realmente não observados, passaram a ser bem mais estudados.

Quatro anos após a descoberta de Maiman, Gordon *et al.* [3] no laboratório da Bell Telephone observaram por acaso o efeito de lente térmica. Eles viram que ao introduzir amostras dentro da cavidade de um laser de He:Ne, quando a luz do laser é absorvida pelo material a região iluminada sofre um aquecimento local que muda o diâmetro do feixe laser. Dependendo do material introduzido, o efeito de lente térmica pode causar convergência ou divergência do feixe. Outra observação importante relatada pelos pesquisadores foi que o diâmetro do feixe era menor no espelho mais próximo da amostra. Removendo-a se observava que os dois feixes tinham basicamente o mesmo diâmetro. Com esses resultados, se concluiu

que o efeito resultante seria a formação de uma lente gerada pelo aquecimento local da amostra, o que se convencionou chamar de Lente Térmica (LT)

Mais adiante, na década de 70, Hu e Whinnery [4] realizaram o experimento de lente fora da cavidade laser. Eles demonstraram, então, que os resultados extra-cavidade seriam bem mais simples de serem reproduzidos e analisados, do ponto de vista teórico. Neste estudo eles derivaram uma expressão para a variação de intensidade no campo distante de um feixe Gaussiano passando por um meio tipo lente (LT). Os modelos de Gordon *et al.* [3] e Hu *et al.* [4] foram baseados na aproximação de que a lente gerada tem um perfil de índice de refração parabólico, $\Delta n(r)$, e igualmente a distribuição de temperatura, $\Delta T(r)$, tal que a LT pode ser tratada como uma lente fina sem nenhuma aberração; por isto estes modelos ficaram conhecidos como “modelo parabólico”. Embora esta aproximação descreva bem qualitativamente as características da LT, quantitativamente ela apresenta diferenças razoáveis em comparação com o modelo atualmente mais usado, o qual é baseado na integral de difração de Kirchhoff e que foi apresentado no início da década de 80 por Sheldon *et al.* [5]. Em seu modelo Sheldon *et al.* [5] usaram a integral de difração de Kirchhoff para calcular o perfil do laser no campo distante, considerando o caráter não parabólico da frente de onda introduzido pelo efeito de LT, por isso hoje se conhece tal abordagem como “modelo aberrante”. Na Figura 3. 1 apresentamos o perfil de temperatura gerado a partir de uma fonte Gaussiana (no modo fundamental). Neste caso de excitação, o calor se difunde radialmente de forma que no centro do feixe a variação de temperatura, $\Delta T(r, t)$, é maior que na borda, conforme pode ser visto na Figura 3. 1, com K sendo a condutividade térmica, P_{in} a potência de excitação, A_e o coeficiente de absorção, w_e o raio do feixe na amostra e t_c o tempo característico de formação da LT. Nota-se que a temperatura aumenta inicialmente com o tempo, tendendo ao estado estacionário para $t \gg t_c$. Como um exemplo é possível estimar a variação de temperatura num material, no centro do feixe. Usando $K \approx 7 \times 10^{-3}$ W/Kcm (valor

típico de um vidro fosfato), e supondo $A_e = 1 \text{ cm}^{-1}$ e $P_{in} = 100 \text{ mW}$, em $t/t_c = 25$ obtemos uma variação de temperatura de aproximadamente $\Delta T \approx 1,1^\circ\text{C}$.

Figura 3. 1: Distribuição de temperatura $\Delta T(r)$ da LT em função do raio do feixe, r , para várias frações de tempo, t/t_c , onde t_c é a constante de tempo de formação da LT.

A partir do modelo de Sheldon muitos outros surgiram com o intuito de otimizar a sensibilidade da técnica para a detecção de absorções pequenas [6, 7].¹ Em 1992, Shen *et al.* [8] apresentaram um modelo quantitativo para um arranjo experimental com dois feixes (excitação e prova), mostrando que a configuração denominada no modo descasado, onde o feixe de prova é maior que o de excitação, é a mais sensível. Este arranjo é atualmente o mais utilizado até o momento.

As principais propriedades termo-ópticas possíveis de se medir com a técnica de LT são: difusividade térmica (D) (por meio desta a condutividade térmica), taxa de variação do caminho óptico com a temperatura (ds/dT) e, no caso de amostras luminescentes, a eficiência quântica de fluorescência (η). Tanto D quanto K medem essencialmente o tempo de termalização do material, e estas propriedades são bastante dependentes das variáveis micro-estruturais e composicionais, bem como das condições térmicas de fabricação do material. Por

¹ Detecção de absorções baixas foi a primeira idéia da utilização da técnica de LT.

outro lado, ds/dT descreve a distorção induzida termicamente em um feixe laser quando este passa pelo meio (material). A eficiência quântica de fluorescência é uma das mais importantes propriedades ópticas de materiais luminescentes.

3.1.1. Modelo Teórico da técnica de LT

O modelo apresentado por Shen *et al.* [8] considera a geração do efeito de LT por meio de um feixe Gaussiano. A propagação de um segundo laser (laser de prova) através da LT formada é afetada, resultando numa convergência ou divergência, dependendo do material. Medindo-se a variação temporal da intensidade no centro do feixe de prova no campo distante, as propriedades termo-ópticas do material podem ser determinadas.

O desenvolvimento teórico apresentado por Shen *et al.* [8-10] segue os seguintes passos básicos:

- i) Através da equação de difusão de calor em um meio isotrópico obtém-se uma expressão para a distribuição radial de temperatura no material, Figura 3. 1;
- ii) Determina-se a expressão para a variação do índice de refração, considerando a distribuição radial de temperatura, ou seja, a amostra atuando como uma lente, para assim, se determinar a expressão da variação de fase que será utilizada no próximo passo;
- iii) Calcular através da integral de difração de Fresnel-Kirchhoff a distribuição de intensidade no campo distante, após o feixe ter passado pela amostra aquecida.

Segundo esses passos, Shen *et al.* [8] obtiveram a seguinte expressão para a variação de intensidade no centro do feixe de prova no campo distante:

$$I_{LT}(t) = I_{LT}(0) \left\{ 1 - \frac{\theta}{2} \tan \left[\frac{2mV}{[(1+2m)^2 + V^2] t_c / 2t + 1 + 2m + V^2} \right] \right\}^2 \quad (3.1)$$

com $I_{LT}(t)$ sendo o sinal transiente, $I_{LT}(0)$ o sinal transiente quando t ou θ for zero, $t_c = w_{oe}^2 / 4D$ a constante de tempo característica de formação da LT, w_{oe} o raio mínimo do feixe de excitação na posição da amostra (no plano focal), D a difusividade térmica e os parâmetros m e V são dependentes da montagem da técnica, dados por

$$m = \left(\frac{w_p}{w_{oe}} \right)^2; \quad V = \frac{Z_1}{Z_{cp}} \quad \text{quando } Z_{cp} \ll Z_2 \quad (3.2)$$

em que w_p é o raio do feixe de prova na posição da amostra, Z_1 a distância entre as cinturas dos feixes de excitação e de prova (forma “descasada”), $Z_{cp} = \pi w_{op}^2 / \lambda_p$ o comprimento confocal do feixe de prova, também conhecido como comprimento de Rayleigh, λ_p o comprimento de onda do laser de prova e Z_2 a distância da amostra ao detector que fará a leitura do sinal transiente. A Eq. (3.1) está escrita na sua forma generalizada e pode ser aplicada para outras configurações como, por exemplo, para o caso de feixe único onde ele provoca e prova a LT formada; neste caso, têm-se $m = 1$. Para isto, colocamos a amostra fora do foco, e preferencialmente na posição confocal ($V = 1,73.Z_c$), onde é conhecida ter maior sensibilidade [5].

O parâmetro θ que aparece na Eq. (3.1) é aproximadamente a diferença de fase induzida pela LT entre $r = 0$ e $r = \sqrt{2} w_{oe}$, que é dado por:

$$\theta = -\frac{P_{abs}}{K\lambda_p} \varphi \frac{ds}{dT} \quad (3.3)$$

onde K é a condutividade térmica, que está relacionada com a difusividade $K = \rho.c.D$, com ρ sendo a densidade e c o calor específico da amostra; ds/dT a taxa de variação do caminho óptico com a temperatura no comprimento de onda do feixe de prova e φ a fração de energia absorvida pela amostra que é convertida em calor; P_{abs} é a potência de excitação absorvida, a qual pode ser calculada com a seguinte relação:

$$P_{abs} = P_{in} \frac{(1-R)[1-\exp(-A_e L)]}{[1-R.\exp(-A_e L)]} \quad (3.4)$$

em que A_e é o coeficiente de absorção linear no comprimento de onda do laser de excitação, L a espessura da amostra e R o coeficiente de reflexão que pode ser determinado conhecendo o índice de refração, $R = [(n-1)/(n+1)]^2$. A Eq. (3.4) normalmente é encontrada simplesmente como $P_{abs} = P_{in}[1-\exp(-A_e L)]$, que é o caso de um material com n pequeno (<2) e absorção baixa. Para dedução da Eq. (3.1) foi necessário fazer a expansão da fase de LT induzida, portanto, ela só pode ser utilizada para $\theta \leq \sim 0,3$ [5, 8].

Com relação à ds/dT , originalmente a técnica de LT foi desenvolvida considerando principalmente experimentos em amostras líquidas onde $ds/dT = dn/dT$ (coeficiente de variação do índice de refração com a temperatura). No caso de amostras sólidas e homogêneas, a teoria original pode ser aplicada simplesmente substituindo dn/dT por ds/dT , o qual possui três contribuições: dn/dT ; curvatura das bordas; e estresse térmico. Para o caso de amostras finas, ou seja, espessura muito menor que o diâmetro, a expressão para ds/dT é [9, 11-14]:

$$\left. \frac{ds}{dT} \right|_{LT} = \frac{dn}{dT} + \alpha(n_0 - 1)(1 + \nu) + \frac{n_0^3}{4} Y \alpha (q_{||} + q_{\perp}) \quad (3.5)$$

onde α é o coeficiente de expansão térmica linear, n_0 o índice de refração, ν a razão de Poisson, Y o módulo de Young, $q_{||}$ e $q_{\perp}$ os coeficientes de estresse óptico paralelo e perpendicular a orientação da polarização do feixe de excitação. O segundo termo na Eq. (3.5) representa a curvatura da face da amostra devido à maior expansão do centro dela ($r = 0$ do feixe de excitação) com relação as bordas. O fato que a parte mais fria da amostra tende a evitar expansão da mais quente gera estresse térmico, que é representado pelo terceiro termo da Eq. (3.5). Deve-se notar que a grandeza ds/dT é normalizada pelo comprimento da amostra, de forma que chamando S de comprimento óptico da amostra, $ds/dT = L^{-1} dS/dT$. Também é interessante observar que normalmente a expressão encontrada na literatura para ds/dT é:

$$\frac{ds}{dT} = \frac{dn}{dT} + \alpha(n_0 - 1), \quad (3.6)$$

que é válida apenas para distribuição de temperatura uniforme; o caso em que se ilumina a amostra uniformemente. Como já comentado, os termos $(1+\nu)$ e de estresse-óptico aparecem devido ao perfil de temperatura tipo lente.

Apenas para mostrarmos a sensibilidade da técnica de LT, na Figura 3. 2 apresentamos um sinal transiente típico de LT para um vidro silicato não dopado. Do ajuste com a Eq. (3.1) obtivemos θ/P_{in} e t_c . Com t_c calculamos a difusividade térmica ($D = (9,0 \pm 0,4) \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$) e então $K = (1,49 \pm 0,07) \text{ W/m.K}$. Conhecendo o valor de $ds/dT = 9,58 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, determinamos P_{abs} e com esta calculamos o coeficiente de absorção em 457 nm (λ_{exc}) como sendo $A_e = (5,3 \pm 0,4) \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$, onde $\varphi = 1$ foi usado. Note que o valor de A_e apresenta um erro menor

que 10% e que com um espectrofotômetro convencional não é possível medir valor tão baixo de coeficiente de absorção. Alguns detalhes sobre esses dados podem ser encontrados na Ref. [15].

Figura 3. 2: Sinal transiente de LT para um vidro silicato não dopado onde $P_{in} = 438mW$ e $\lambda_{exc} = 457 nm$. Amostra com $L = 3,2 mm$ de espessura. A linha sólida corresponde ao ajuste com a Eq. (3.1), de onde os parâmetros $\theta = -(7,95 \pm 0,06) \times 10^{-3} rad$ e $t_c = (305 \pm 7) \mu s$ foram obtidos [15].

3.1.2 Configuração experimental da técnica de LT com dois feixes

O arranjo experimental da técnica de LT que utilizamos comumente é o da configuração com dois feixes, denominada descasada, como mostra a Figura 3. 3. Nesta figura E_i são espelhos, L_i lentes e D_i detectores.

Em nossos experimentos geralmente utilizamos como laser de prova, um laser de HeNe marca Coherent, operando em 632,8 nm com potência de $\sim 5mW$ e como fonte de bombeamento lasers de Ar^+ marca Coherent, lasers sintonizáveis de corantes ($\lambda=540-700 nm$) e Ti-Safira ($\lambda=700-1100nm$). Os lasers sintonizáveis são excitados pelo laser de Ar^+ . A montagem se dá da seguinte forma: o feixe da fonte de excitação é conduzido até a amostra pelos espelhos E_1 e E_2 , sendo focalizado por uma lente convergente L_1 de foco f . A amostra é posicionada na cintura do feixe de excitação, onde a intensidade é máxima, e ligeiramente deslocada da cintura do feixe de prova, como é mostrado no detalhe [Figura 3. 3 (b)].

Figura 3. 3: (a) Arranjo experimental da técnica de LT com dois feixes. E_i são espelhos, D_i são detectores e L_i são lentes. O ângulo entre os feixes de excitação e prova é representado por α . (b) Esquema da posição da amostra com relação as cinturas dos feixes de excitação e prova.

O tempo de exposição da amostra ao feixe de excitação é controlado por um “chopper”,² cuja frequência é variada de acordo com o tempo de resposta da amostra (que depende de w_{oe}). O feixe de excitação, após passar pela amostra, é atenuado por um filtro de densidade neutra e incide no detector D_1 . Este sinal é utilizado para disparar o osciloscópio digital. No entanto, a referência pode ser coletada diretamente do chopper. O laser de HeNe é focado por uma lente convergente de foco aproximadamente igual ao da lente do feixe de excitação, e a amostra é colocada em posições específicas, de forma que os feixes fiquem descasados. O alinhamento é feito de maneira que o laser de HeNe cruze na cintura do feixe

² Existem outras formas de se fazer esse experimento como, por exemplo, com disparo único, ou com um “shutter”. É importante notar que normalmente tendemos a realizá-lo no estado estacionário.

do laser de excitação, posição em que se encontra a amostra, com um ângulo $\leq 1,5^\circ$. Ao passar pela amostra o feixe do HeNe percorre um longo caminho garantindo que apenas o seu centro seja detectado pelo detector D₂. Para isto usamos uma abertura (íris) muito pequena na sua frente. O sinal é armazenado por um osciloscópio digital, no caso, usamos um Tektronix modelo TDS 210, que está conectado a um computador, onde é feita a aquisição e a análise dos dados. A utilização do filtro na frente dos detectores é apenas para eliminar sinais indesejáveis no fotodiodo proveniente do laser de excitação.

Algo extremamente crítico no experimento de LT é o alinhamento inicial, ou seja, a determinação dos parâmetros m e V [Eq. (3.2)], ou melhor, dos tamanhos das cinturas dos feixes de excitação e prova e as distâncias das lentes com relação a mostra. Nós temos usado duas formas para medir esses parâmetros: i) usando um *pinhole* com um medidor de potência ou ii) um medidor de diâmetro de feixe. Normalmente usamos essa segunda opção, pois é bem mais prática e ágil.

O medidor de diâmetro que temos é o Thorlabs Omega modelo WM100. Neste caso, fazemos uma varredura ao longo da direção de propagação do feixe medindo diretamente seu diâmetro. A curva obtida é como a apresentada na Figura 3. 4, onde apresentamos o quadrado do raio do feixe usado comumente como prova (HeNe).

Figura 3. 4: Quadrado do raio do feixe usado como prova (HeNe) em função da distância da lente convergente de foco $f \approx 20 \text{ cm}$. Os dados experimentais foram ajustados com a equação de uma parábola.

Da teoria sabemos que um feixe gaussiano TEM₀₀, tem um perfil de intensidade dado por:

$$I(r) = I(r=0)e^{-2r^2/w^2} \quad (3.7)$$

com

$$w^2 = w_0^2 [1 + (M^2)^2 V^2] \quad (3.8)$$

onde $V=Z/Z_c$, sendo $Z_c=\pi w_0^2/\lambda$ o parâmetro confocal do feixe, w_0 a cintura do feixe no ponto de máxima intensidade axial, e M^2 é o fator de qualidade do feixe. Para os lasers de HeNe, Ar⁺ e Ti:safira (Figura 3. 4) sabemos que $M^2 \approx 1$.

Para obtermos w_0 , tanto do feixe de excitação quanto do de prova, nós medimos o diâmetro deles em várias posições na frente das lentes que focaliza cada um deles, passando por seus focos e indo um pouco além destes. Fazendo o gráfico do quadrado dos valores de w obtido com o medidor, em função da distância [Figura 3. 4], temos uma parábola que pode ser ajustada pela equação $y = A + B_1x + B_2x^2$, fornecendo-nos as constantes A, B₁ e B₂. O centro da parábola que é $Z_0 = -\frac{B_1}{2B_2}$ indica a posição de menor diâmetro do feixe, que é o foco ($Z_0=f$).

Para determinarmos o valor do parâmetro confocal do feixe, Z_c , fizemos o seguinte procedimento: diminuimos dos valores das abscissas o valor da posição da cintura do laser, Z_0 , obtido acima. Fizemos novamente o gráfico de w^2 em função da posição e ajustamos com a equação da parábola. Neste caso, Z_c é determinado por $Z_c = \sqrt{A/B_2}$. Este mesmo procedimento foi usado para determinar os diâmetros dos feixes de excitação w_{oe} . Após determinar w_{oe} e w_{op} , obtemos o raio do feixe de prova onde a amostra será colocada com

relação a sua lente focalizadora (w_p), no caso usando a Eq. (3.8); e então calculamos através da Eq. (3.2) o parâmetro m que é utilizado na equação de ajuste (Eq. (3.1)). Em nossas medidas trabalhamos com $V=1,73$, onde se tem a otimização do sinal de LT (demonstrado por Sheldon *et al.* [5]). Na Tabela 3. 1 apresentamos os valores dos parâmetros medidos para alguns comprimentos de onda dos lasers. Naturalmente que estes valores não foram usados em todas as medidas, mas esta tabela serve para dar noção da ordem de grandeza dos parâmetros utilizados. Os índices p e e indicam que os parâmetros correspondem aos feixes de prova e excitação, respectivamente.

Tabela 3. 1: Valores típicos dos parâmetros usados nos experimentos de LT.

$\lambda_p(\text{nm})$	$Z_o(\text{cm})$	$Z_{cp}(\text{cm})$	$w_{op}(\times 10^{-3}\text{cm})$	$w_p(\times 10^{-3}\text{cm})$	$Z_l=V.Z_{cp}$
632,8	$21,4\pm 0,2$	$4,04\pm 0,05$	$9,02\pm 0,06$	$18,02\pm 0,09$	6,99
$\lambda_{exc}(\text{nm})$	$Z_o(\text{cm})$	$Z_c(\text{cm})$	$w_{oe}(\times 10^{-3}\text{cm})$	m	V
514	$20,8\pm 0,1$	$0,728\pm 0,009$	3,32	29,5	1,73
586	$25,2\pm 0,1$	$1,79\pm 0,01$	5,77	9,75	1,73
750	$23,7\pm 0,1$	$0,869\pm 0,007$	4,55	15,7	1,73
980	$24,2\pm 0,1$	$1,168\pm 0,009$	6,04	8,9	1,73

O outro método para medir esses parâmetros consiste em usar um medidor de potência e um *pinhole* de $\sim 30 \mu\text{m}$, e verificar como varia a intensidade do feixe do laser conforme se desloca o detector da posição próxima à lente em direção ao foco. Uma curva típica obtida é apresentada na Figura 3. 5, no caso para um laser de diodo em 808 nm. O ajuste dos dados é feito usando a seguinte relação:³

³ Essa equação é deduzida facilmente a partir das Eqs. (3.7) e (3.8). No caso usamos $I(r=0) = 2P/\pi\omega^2(Z)$, desde que o medidor de potência mede basicamente o centro do feixe.

$$I(z) = I_o \left[1 + (M^2)^2 \left(\frac{Z - Z_o}{Z_c} \right)^2 \right]^{-1}, \quad (3.9)$$

de onde diretamente obtemos o foco e o parâmetro confocal; e com este o raio do feixe. O parâmetro $M^2 = 3,5$ foi medido separadamente.

Para os interessados em se aprofundar um pouco nesses detalhes e também na teoria de lente térmica, existem excelentes artigos e teses como, por exemplo: as teses de Sampaio [16], Jurandir [17], Lima [18] e Andrade [14] e os artigos [8, 12, 19].

Figura 3. 5: Intensidade versus a posição do raio mínimo para um laser de diodo operando em 808 nm sendo focalizado por uma lente de $f \approx 6 \text{ cm}$.

3.2. Referências

- [1] T. H. Maiman, J. Opt. Soc. Am. 50 (1960) 1134.
- [2] T. H. Maiman, Nature 187 (1960) 493.
- [3] J. P. Gordon, R. C. C. Leite, R. S. Moore, S. P. S. Porto, and J. R. Whinnery, J. Appl. Phys. 36 (1965) 3.
- [4] C. Hu and J. R. Whinnery, Appl. Opt. 12 (1973) 72.
- [5] S. J. Sheldon, L. V. Knight, and J. M. Thorne, Appl. Opt. 21 (1982) 1663.

- [6] D. S. Kliger, *Ultrasensitive laser spectroscopy*, Academic Press, Inc., New York, 1983.
- [7] S. E. Bialkowski, *Photothermal spectroscopy methods for chemical analysis*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1996.
- [8] J. Shen, R. D. Lowe, and R. D. Snook, *Chem. Phys.* 165 (1992) 385.
- [9] M. L. Baesso, J. Shen, and R. D. Snook, *J. Appl. Phys.* 75 (1994) 3732.
- [10] J. Shen, M. L. Baesso, and R. D. Snook, *J. Appl. Phys.* 75 (1994) 3738.
- [11] A. A. Andrade, T. Catunda, I. Bodnar, J. Mura, and M. L. Baesso, *Rev. Sci. Inst.* 74 (2003) 877.
- [12] S. M. Lima, J. A. Sampaio, T. Catunda, A. C. Bento, L. C. M. Miranda, and M. L. Baesso, *J. Non-Cryst. Solids* 273 (2000) 215.
- [13] M. Sparks, *J. Appl. Phys.* 42 (1971) 5029.
- [14] A. A. Andrade, *Aplicações das técnicas de lente térmica e Z-scan ao estudo de sólidos dopados*, USP, São Carlos-SP, 2002
- [15] C. Jacinto and T. Catunda, *J. Phys. IV* 125 (2005) 229.
- [16] J. A. Sampaio, *Preparação e caracterização de vidros aluminosilicato de cálcio com baixa concentração de sílica dopados com Nd_2O_3 e Er_2O_3* , USP, São Carlos-SP, 2001
- [17] J. H. Rohling, *Preparação e caracterização do vidro aluminosilicato de cálcio dopado com terras raras para emissão laser no infravermelho próximo e médio*, UEM, Maringá-PR, 2004
- [18] S. M. Lima, *Espectroscopia de lente térmica e de lente de população em sólidos dopados com íons terras-raras*, USP, São Carlos-SP, 2003
- [19] R. D. Snook and R. D. Lowe, *Analyst* 120 (1995) 2051.

Capítulo 4

4. Eficiência Quântica de Fluorescência (η) e Propriedades Térmicas de Materiais Lasers

Dentre as mais importantes propriedades ópticas de materiais luminescentes está a eficiência quântica de fluorescência (η), definida como sendo a razão do número de fótons emitidos pelos absorvidos do bombeamento. Para as mais diversas aplicações como, por exemplo, lasers e amplificadores de estado sólido, onde o meio ativo é usualmente feito de vidro ou cristal dopado com íons, exige-se taxa de emissão radiativa alta, o que significa que ambas a absorção do bombeamento (eficiência de excitação, η_b) e η necessitam ser máximas. Portanto, a determinação precisa de valores absolutos de η é muito importante e indispensável para diversas aplicações.

Vários métodos têm sido usados para a determinação de η em sólidos e líquidos. No entanto, existem várias dificuldades envolvidas em sua determinação. Dentre os métodos experimentais mais usados para obter η podemos citar a espectroscopia fotoacústica, a qual

apresenta algumas dificuldades como, por exemplo, na comparação de amostras devido ao acoplamento acústico do microfone com o sensor [1]. Essa dificuldade levou diversos pesquisadores a procurarem abordagens que não necessitem comparação de amostras. Por exemplo, comparação do sinal fotoacústico com a frequência do chopper [2-5]; sinal fotoacústico versus o comprimento de onda de excitação [6]; comparação dos sinais fotoacústico e de luminescência em dois comprimentos de onda de excitação [7-9], etc. Talvez a fotoacústica tenha sido tão explorada devido ao fato de poder ser aplicada à vários tipos de materiais (sólidos, pós, líquidos, etc) [10].

Como outra técnica para medir η podemos citar o método da fluorescência (comparação do número absoluto da quantidade de fótons emitidos com a quantidade de fótons absorvidos pelo íon). A precisão de tais medidas depende de várias correções e calibrações (geometria, reabsorção, re-emissão, respostas de detectores, etc) e da precisão de vários parâmetros espectroscópicos tais como eficiência de bombeamento, razões de ramificações, etc [11, 12]. Um outro método compara o decaimento da luminescência com o decaimento esperado (calculado) dos processos radiativos. Este se torna impreciso devido o decaimento da fluorescência geralmente ser não exponencial [12-14]. É importante enfatizar que em vidros, a variação de campo local de um sítio para outro causa alargamento não-homogêneo nos espectros de absorção e emissão. Consequentemente, o decaimento da fluorescência pode ser não exponencial devido à distribuição estatística da taxa radiativa (W_{rad}). Este comportamento é esperado mesmo em concentrações baixas de dopantes onde interações entre íons são desprezíveis [15]. Isto, em princípio, explica o valor da taxa radiativa calculada em alguns casos ser maior que a taxa total no limite de baixa concentração ($\tau_o > \tau_{rad}$), o que é uma inconsistência ($\eta = \tau_o/\tau_{rad} > 1$) [13-16]. Por exemplo, Caird *et al.* [13] calculou para o vidro fosfato LG-750 usando a teoria de Judd-Ofelt $\tau_{rad} = 352 \mu s$, enquanto o valor do tempo de vida na ausência de TE observado experimentalmente foi $\tau_o = 377 \mu s$. Esta

inconsistência é comumente observada em vidros silicatos e alguns fosfatos [16]. Usando esfera integradora, os mesmos autores obtiveram $\eta_o = 0,91 \pm 0,05$. Este resultado indica $\tau_{rad} \approx \tau_o/0,91 = 414 \mu s$, que é $\sim 17\%$ maior que τ_{rad} calculado usando a teoria de Judd-Ofelt. Esta discrepância também é comparável a precisão da teoria de Judd-Ofelt, estimada ser de 15 a 20% [17]. O uso de esfera integradora para determinar η tem também sido bastante intensivo. No entanto, suas dificuldades vêm da necessidade de calibração do fotodetector a problemas com o uso de luz policromática [18-20]. A idéia dos métodos fototérmicos é a determinação dos processos não radiativos,¹ ou seja, da carga térmica, para então obter η . Desta faz parte a espectroscopia fotoacústica (pioneira na determinação de η), fotocalorimetria, interferometria, refrigeração óptica, comparação das cargas térmicas do material sob e sem ação laser, lente térmica (LT), etc [3, 5, 12, 21-25]. Na calorimetria podemos citar, por exemplo, o trabalho de Ramponi *et al.* [24], que a discute muito bem. As principais desvantagens dessa técnica são a necessidade de calibração, o contato do termistor com a amostra e o tempo longo requerido em cada medida [25].

Devido às dificuldades e incertezas dos métodos tradicionais, existe uma grande discrepância entre os valores de η encontrados na literatura. Por exemplo, para o Nd:YAG a Figura 4. 1 apresenta alguns valores de η obtidos por vários métodos: esfera integradora, Judd-Ofelt, calorimetria, fotoacústica, etc. Como podemos ver os valores variam entre 0,48 a 1 para uma mesma concentração de Nd. Na Tabela 4. 1 resumimos alguns dos resultados da literatura para o Nd:YAG, com medidas realizadas de 1967 até 2002. Ainda relacionado às dificuldades experimentais e incertezas, existem poucas medidas absolutas de η na literatura.² Também são poucos os trabalhos que relatam medidas de η em função da concentração de

¹ Efeitos de aquecimento.

² Conhece-se por medidas absolutas aquelas que não necessitam de referência, calibração, etc; as quais são medidas relativas.

dopantes. A Figura 4. 2 mostra η versus a concentração de Nd para os vidros ED-2 (Silicato) [3] e LG-750 (Fosfato) [13] obtidos por fotoacústica e esfera integradora, respectivamente.

Figura 4. 1: Eficiência quântica de fluorescência do Nd:YAG versus a concentração de Nd^{3+} , obtida por vários métodos: (a) esfera integradora [26], (b) Judd-Ofelt [27], (c) calorimetria interferométrica [28], (d) e (e) fotoacústica [5, 6], (f) luminescência [11] e (g) de curvas de emissão estimulada [29].

Tabela 4. 1: Eficiência quântica de fluorescência do Nd:YAG determinada por vários métodos.

N_r 10^{20} íons/ cm^3	η	Método usado na determinação
1,38	0,64	Luminescência (1967) [30]
1,05	0,91	Judd-Ofelt (1971) [27]
1,38	0,56 $\pm$ 0,11	Luminescência (1974) [11]
0,41	0,90	Judd-Ofelt (1974) [31]
1,38	1,00	Esfera integradora (1976) [26]
1,50	0,79	"
2,19	0,70	"
1,38	0,63 $\pm$ 0,1	A partir de medidas de luminescência e ação laser (1977) [23]
1,38	0,48 $\pm$ 0,12	Emissão em função da reflexão do espelho de saída (1978) [29]
1,17	0,60	Fotoacústica (1980) [5]
1,66	0,97 $\pm$ 0,02	Fotoacústica (1981) [3]
1,26	0,82	Calorimetria óptica (1981) [22]
1,52	0,81	"
2,21	0,68	"
0,97	0,67 $\pm$ 0,08	Calorimetria interferométrica (1983) [28]
2,07	0,95 $\pm$ 0,1	Fotoacústica (1985) [6]
1,26	0,82	Cálculos teóricos e luminescência (1989) [12]
1,28	0,86	Calorimetria (1993) [21]
1,38	0,82	Cálculos teóricos e luminescência (2002) [32]
1,04	0,95 $\pm$ 0,09	Lente Térmica (2002) [33, 34]

Figura 4. 2: Eficiência quântica de fluorescência dos vidros Silicato ED-2 obtida por Rosencwaig *et al.* [3] por fotoacústica, e do vidro Fosfato LG-750 obtida por Caird *et al.* [13] por esfera integradora, versus a concentração de Nd_2O_3 .

A técnica de LT foi aplicada pela primeira vez para determinar η em 1977 por Brannon e Magde [35] em soluções diluídas. Vários trabalhos depois desse foram realizados, no caso, sempre se usando uma amostra referência. Por exemplo, Lesiecki e Drake [36] mediram η de corantes em PMMA; Shen *et al.* [37] mediram η de soluções usando como referência amostras super-dopadas com $\sim 100\%$ de *quenching*; vários trabalhos foram realizados no corante laser Rodamina [38-42] apenas para se obter η e mais recentemente para ver a influência de nano-partículas de prata sobre η [43].

Em 1998 nosso grupo em colaboração com o do Prof. Baesso em Maringá [44] usou a técnica de LT pela primeira vez para medir η de íons em amostras sólidas. As medidas foram realizadas no vidro aluminato de cálcio (LSCAS). Neste trabalho também se usou uma referência, que no caso foi uma amostra não dopada. Posteriormente a técnica foi aplicada em outros materiais sólidos dopados com Nd^{3+} , tais como GaLaS [45] e YABC [46]. Medidas de η em função da temperatura também foram realizadas com a técnica de LT [47]. Mais recentemente, foi apresentado um novo método que não necessita de referência [48]. Isto foi importante porque o método da amostra referência nem sempre pode ser aplicado devido à absorção baixa da referência na região do espectro em que o sistema é excitado.

Consequentemente o sinal de LT é muito difícil de ser detectado. Essas duas formas para medir η em sólidos serão descritas mais adiante.

Neste capítulo apresentaremos alguns dos resultados de eficiência usando a técnica de LT em cristais, vidros e cerâmicas. Em vidros medimos várias amostras provando a validade da técnica de LT para determinação de η e avaliamos os processos de interações entre íons (dados mostrados no próximo capítulo). No cristal Nd:YAG determinamos espectros térmicos para tentarmos detectar efeitos de sítios de defeitos, e então examinar a influência destes na eficiência quântica. No caso da cerâmica (de PLZT), a técnica de LT foi usada como espectroscopia para determinar η e também a eficiência de transferência de energia matriz-íon. Adiantando, no capítulo 5 será mostrado um novo método por LT para se obter η e coeficiente termo óptico (ds/dT).

4.1. Determinação de η Usando o Método Amostra Referência (AR) de Lente Térmica

Para termos uma idéia das bandas de absorção e dos processos de luminescência de sólidos dopados com Nd^{3+} , na Figura 4. 3 apresentamos o espectro de absorção e de emissão do vidro Q-98 dopado com 1,0 peso % de Nd_2O_3 ($1,1 \times 10^{20}$ íons/ cm^3). Como já é bem conhecido, o espectro de emissão independe do comprimento de onda de excitação, e geralmente todos os níveis excitados acima do metaestável $^4\text{F}_{3/2}$ decaem com emissão de fônons para o emissor, de onde três ou quatro bandas de luminescência podem ocorrer. Portanto quanto maior a energia de excitação, maior é o calor gerado até o nível emissor, por exemplo, a diferença de energia para excitação em $\lambda_{\text{exc}} = 514 \text{ nm}$ (19455 cm^{-1}) com a correspondente em 800 nm (12500 cm^{-1}) é de 6955 cm^{-1} , o que significa uma geração de calor

36% maior para excitação em 514 nm. Este fato juntamente com uma das bandas de absorção principais do Nd^{3+} está em $\sim 800\text{nm}$ (onde existem os melhores lasers de diodo comerciais) são os motivos que levam a usarem diodo em $\sim 800\text{ nm}$ para excitação de lasers de Nd^{3+} .

Figura 4. 3: Espectros de absorção e emissão do vidro fosfato Q-98 dopado com $1,1 \times 10^{20}$ ions de $\text{Nd}^{3+}/\text{cm}^3$. À direita temos o diagrama parcial de níveis de energia do Nd^{3+} para ilustração.

No capítulo anterior vimos o procedimento experimental da técnica de LT para se determinar as propriedades térmicas como difusividade (D) e condutividade (K) térmicas e a variação de fase da LT (θ). Se toda energia absorvida é convertida em calor ($\phi = 1$), a variação do caminho óptico com a temperatura (ds/dT) pode também ser facilmente obtida por meio da equação de θ (Eq. 3.3).

Normalizando θ pela potência absorvida, teremos a seguinte relação:

$$\Theta = -\frac{\theta}{P_{abs}} = \frac{1}{K\lambda_p} \frac{ds}{dT} \varphi. \quad (4.1)$$

Para sistemas com apenas um nível emissor, como a maioria dos vidros e cristais dopados com Nd^{3+} e também com Yb^{3+} , a fração de energia absorvida que é convertida em calor é dada por:

$$\varphi = 1 - \eta \frac{\langle E_{em} \rangle}{E_{exc}} = 1 - \eta \langle \lambda_{em}^{-1} \rangle \lambda_{exc} \quad (4.2)$$

onde $\langle E_{em} \rangle = h \langle \nu_{em} \rangle = hc \langle \lambda_{em}^{-1} \rangle$ e $E_{exc} = h \nu_{exc} = hc / \lambda_{exc}$ são as energias de emissão média e excitação, respectivamente. Portanto, a determinação de η por meio de φ é o princípio básico de qualquer método fototérmico.

Para se determinar φ e consequentemente η dos vidros dopados com Nd^{3+} usando o método convencional, ou seja, uma referência (onde $\varphi = 1$), o parâmetro Θ foi medido para as amostras dopadas e não dopadas. Dessa forma, sabendo que o produto $K^{-1} ds/dT$ independe do dopante (pelo menos no caso de concentrações baixas), teremos:³

$$\frac{\Theta_d}{\Theta_{nd}} = \varphi_d = 1 - \eta \langle \lambda_{em}^{-1} \rangle \lambda_{exc}. \quad (4.3)$$

Em princípio, se K e ds/dT forem conhecidos não há necessidade de usar amostra referência (AR). No entanto, normalmente não se conhece ds/dT ou mesmo K , e quando se conhece ds/dT , é necessário saber qual foi o método usado em sua determinação (veja as Eqs.

³ $K^{-1} ds/dT$ depende apenas de características internas da amostra por meio de K e do comprimento de onda do laser de prova através de ds/dT .

(3.5) e (3.6)) e também qual o comprimento de onda.⁴ Com relação a $\langle \lambda_{em}^{-1} \rangle = \sum_i \beta_i / \lambda_i$, este termo é facilmente obtido usando o espectro de luminescência ou as razões de ramificações (β_i) determinadas através da teoria de Judd-Ofelt [49, 50].⁵

Nós temos usado este método nos vidros ZBLAN e PGIZCa dopados com Nd^{3+} e no LSCAS dopado com Yb^{3+} . Para serem usados como referência, os vidros ZBLAN e PGIZCa puros foram dopados com uma pequena quantidade de CoF_2 (~0,1 mol %), para que o coeficiente de absorção aumentasse enquanto ela continuasse com $\phi = 1$ (sem luminescência). Pois, a grande dificuldade do uso desse método é determinar exatamente o coeficiente de absorção da amostra base, para então, se calcular Θ_{nd} . No caso do vidro LSCAS não foi necessário adicionar CoF_2 , pois Θ_{nd} foi determinado usando o método *multiwavelength*, como será apresentado na próxima seção ($\Theta_{nd} = 11,5 \text{ W}^{-1}$) [34]. No primeiro trabalho de LT para medir η de sólidos, os autores cometeram um erro na análise dos dados que levou a superestimação da eficiência quântica. Esse erro foi causado devido ao fato de nos artigos de LT a equação de θ era escrita com o termo $P_{abs} = P_{in}A_eL$ que só é válido para $A_eL \ll 1$ [veja a Eq. (3.4)]. No caso das amostras dopadas em que A_e é relativamente grande, esta aproximação não é válida.

Na Figura 4. 4 apresentamos o comportamento de η com a concentração de Yb_2O_3 para o vidro LSCAS, obtido usando $\Theta_{nd} = 11,5 \text{ W}^{-1}$, previamente determinado [34]. Resultados determinados com as razões de tempo de vida ($\eta = \tau_{exp}/\tau_{rad}$) são também apresentados nesta mesma figura.

⁴ Lembre-se que ds/dT depende do comprimento de onda do laser de prova.

⁵ As razões de ramificações (do inglês *branching ratio*) podem também ser determinadas através da proporcionalidade das áreas de cada banda do espectro de luminescência; ou $\langle \lambda_{em}^{-1} \rangle$ pode ser encontrado através do inverso de $\langle \lambda_{em} \rangle = (\int \lambda I(\lambda) d\lambda) / (\int I(\lambda) d\lambda)$, onde $I(\lambda)$ é o espectro de emissão.

Figura 4. 4: Eficiência quântica de fluorescência versus concentração de Yb₂O₃, para o vidro LSCAS, obtida por LT (método da AR) e com a razão de tempos de vida, onde $\tau_{rad} = 1,4$ ms foi obtido pelo método da reciprocidade (usando os espectros das seções de choque de absorção e emissão). As medidas de LT foram realizadas com $\lambda_{exc} = 976$ nm. O valor calculado a partir do espectro de emissão para $\langle \lambda_{em} \rangle$ foi 1020 nm.

Os tempos de vida experimentais (τ_{exp}) foram obtidos através de decaimento da luminescência usando como fonte de excitação um laser de Ti:Safira em 880 nm. A luminescência foi coletada de forma a evitar *radiation trapping*, o qual leva a superestimação de η por meio de τ_{exp} [51]. O tempo de vida radiativo ($\tau_{rad} = 1,4$ ms) foi calculado usando o espectro de absorção com o método da reciprocidade através das seguintes equações [9]:

$$\frac{1}{\tau_{rad}} = \frac{8\pi n^2}{c^2} \int \nu^2 \sigma_{EE}(\nu) d\nu \quad (4.4)$$

onde

$$\int \nu^2 \sigma_{EE}(\nu) d\nu = \frac{g_2}{g_1} \int \nu^2 \sigma_{abs}(\nu) d\nu. \quad (4.5)$$

Nestas equações n é o índice de refração, c a velocidade da luz, $g_1 = 4$ e $g_2 = 3$ as degenerescências dos níveis fundamental $^2F_{7/2}$ e excitado $^2F_{5/2}$, respectivamente, ν a

frequência e σ_{abs} e σ_{EE} as seções de choque de absorção e emissão estimulada, que estão conectadas pela relação de Einstein [Eq. (4.5)].

Como podemos ver, para o LSCAS até as concentrações de Yb_2O_3 estudadas, a eficiência quântica de fluorescência é bem alta, $\langle \eta \rangle = 0,97$. Os resultados obtidos para as demais amostras serão mostrados na próxima seção.

4.2. Determinação de η Usando o Método *Multiwavelength* de Lente Térmica

Em várias amostras não foi possível usar o método da referência, pois nem sempre tínhamos a amostra base. Por exemplo, nos cristais Nd:YAG, NAB, na cerâmica de PLZT e nos vidros fosfatos Q-98. Para superar esta dificuldade utilizamos o método *multiwavelength* (MW) por LT [48]. Este explora a dependência linear do sinal de LT normalizado pela potência absorvida (Θ) com o comprimento de onda de excitação, como mostrado nas Eqs. (4.1) e (4.2):

$$\Theta = C \left[1 - \eta \langle \lambda_{\text{em}}^{-1} \rangle \lambda_{\text{exc}} \right] \quad (4.6)$$

Na Eq. (4.6) $C = (\lambda_p K)^{-1} ds/dT$ é uma constante que depende apenas do comprimento de onda do feixe de prova. A idéia de explorar a dependência linear do sinal fototérmico com o comprimento de onda de excitação já havia sido explorada em outras técnicas como fotoacústica [3] e fotocalorimetria [24]. A eficiência quântica assim como a constante C são obtidas do ajuste linear do gráfico de Θ versus λ_{exc} . Da constante C podemos determinar então ds/dT , desde que K seja conhecido.

Nós aplicamos inicialmente os dois métodos (AR e MW) no corante laser Rodamina [52]. Na Figura 4. 5 temos $\Theta = -\theta/P_{\text{abs}}$ como função de λ_{exc} , correspondentes às linhas do laser de Ar^+ (457, 476, 488, 496, 501 e 514 nm). A partir do ajuste linear $C = (1,58 \pm 0,06) \times 10^3 \text{ W}^{-1}$ e então $\eta = (0,97 \pm 0,07)$ foram determinados. Desde que essa Rodamina foi preparada numa mistura de 95% de Etileno Glicol mais 5% de Metanol, nós então resolvemos calcular a constante C usando $dn/dT = 2,75 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ e $K = 2,7 \times 10^{-3} \text{ W/cm.K}$ do Etileno Glicol [53], resultando em $C = 1,61 \times 10^3 \text{ W}^{-1}$, o qual está em bom acordo com o valor obtido a partir do ajuste da Figura 4. 5.⁶ O valor encontrado para $\eta = (0,97 \pm 0,07)$ também está em bom acordo com aqueles reportados na literatura obtidos por métodos fototérmicos [37, 38, 41, 54].

Figura 4. 5: Θ versus o comprimento de onda de excitação, λ_{exc} , para a Rodamina 6G (95% Etileno Glicol + 5% Metanol). Dados obtidos para baixa potência de excitação. Do ajuste linear $C = (1,58 \pm 0,06) \text{ W}^{-1}$ e $\eta = (0,97 \pm 0,07)$ foram determinados. $\langle \lambda_{\text{em}} \rangle = 565 \text{ nm}$.

A Figura 4. 6 mostra os resultados de Θ em função do comprimento de onda de excitação para o vidro fosfato Q-98 dopado com 1,0 peso% de Nd_2O_3 ($1,1 \times 10^{20}$ íons/ cm^3). As linhas pontilhadas indicam os níveis do Nd^{3+} que foram excitados para obter Θ . O vidro Q-98

⁶ Para líquidos $ds/dT = dn/dT$ na equação de θ .

foi excitado com o laser de Ti:Safira em 745, 801,5 e 872 nm e com o laser de Argônio em 514 nm. Do ajuste linear obtivemos $\eta = 0,91 \pm 0,05$ e $C = (3,9 \pm 0,1) \text{ W}^{-1}$. Conhecendo os valores de $\rho = 3,099 \text{ g/cm}^3$ e $c = 0,80 \text{ J/gK}$ calculamos $K = \rho c D = 5,5 \times 10^{-3} \text{ W/cmK}$, e então, $ds/dT = \lambda_p K C = (1,25 \pm 0,03) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. A difusividade térmica $D = 2,2 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ foi determinada com o tempo característico, t_c , obtido do transiente da LT. Desconhecemos que η para o vidro Q-98 tenha sido determinado anteriormente. Usando um método calorimétrico, Ramponi e Caird [24] obtiveram $\eta = 0,70 \pm 0,15$ para o vidro fosfato Q-88 com 3,0 peso % de Nd_2O_3 . Para uma amostra de Q-98 com a mesma concentração de Nd_2O_3 encontramos $0,78 \pm 0,07$ (resultado do próximo capítulo). Embora os valores estejam próximos observe o erro de 20% obtido por Ramponi e Caird.

Figura 4. 6: Valores medidos de Θ como função de λ_{exc} . A amostra é um vidro fosfato Q-98 com 1,0 peso % de Nd_2O_3 . Na parte de cima da figura temos o espectro de absorção óptica da amostra com os comprimentos de onda de excitação propriamente indicados.

No caso do método *multiwavelength* de LT, podemos melhorar ainda mais a precisão das medidas adicionando mais pontos experimentais ao gráfico de Θ versus λ_{exc} , se usarmos vários lasers de excitação. O problema do método MW é que ele exige muitos lasers e novos alinhamentos do experimento para cada comprimento de onda de excitação usado, tornando-se portanto, um método que exige muito trabalho (cansativo) e um bom laboratório. A Tabela

4. 2 resume os valores da constante C e então de ds/dT obtidos usando os métodos da referência e *multiwavelength* de LT para os vidros fosfato (Q-98), fluorozirconato (ZBLAN), fluoroindato (PGIZCa) e aluminosilicato (LSCAS), enquanto a Tabela 4. 3 mostra os resultados de eficiência quântica. É importante notar nessas tabelas que não foi possível medir os vidros Q-98 usando o método da referência, pois não tínhamos amostra base, mostrando já em princípio a importância do método MW, ou pelo menos, que ele complementa a técnica de LT para determinação de η .

Tabela 4. 2: Comparação dos parâmetros C e ds/dT determinados pelos métodos Amostra referência (AR) e *multiwavelength* (MW).

AMOSTRA	$C = (\lambda_p K)^{-1} ds/dT (W^{-1})$		ds/dT ($10^{-6} K^{-1}$)
	AR	MW	
Q-98		$3,9 \pm 0,1$	$1,25 \pm 0,03$
ZBLAN	$-13,3 \pm 0,3$	$-13,7 \pm 0,9$	$-6,7 \pm 0,6$
PGIZCa	$-3,6 \pm 0,2$	$-3,6 \pm 0,1$	$-2,3 \pm 0,1$
LSCAS	$-11,5 \pm 0,5$	$12,0 \pm 0,3$	$13,0 \pm 0,8$

Tabela 4. 3: Valores de η para os vidros Q-98, ZBLAN, PGIZCa e LSCAS determinados por Judd-Ofelt, Amostra referência (AR) e *multiwavelength* (MW).

AMOSTRA	N_t ($10^{20} cm^{-3}$)	τ_{rad} (μs)	τ (μs)	Eficiência Quântica de Fluorescência		
				JO	AR	MW
				$\pm 15\%$		
Q-98 (Fosfato)	1,1	392	346	0,88		$0,91 \pm 0,05$
ZBLAN (Fluorozirconato)	0,9	520	515	1,00	0,99	$0,99 \pm 0,03$
PGIZCa (Fluoroindato)	1,2	444	421	0,94	0,94	
	2,3		367	0,82	0,80	$0,76 \pm 0,03$
LSCAS (Aluminato)	1,27	349	300	0,93		0,86

Quando se aumenta a concentração de íons dopantes, geralmente se observa um decréscimo em η , pois as interações entre íons se tornam importantes. Este assunto será discutido no próximo capítulo, onde apresentamos um novo método para medidas de η e ds/dT . No entanto, para concentrações baixas de Nd^{3+} , para as quais interações entre íons são desprezíveis, podemos dizer o seguinte: os vidros fluoretos (ZBLAN e PGIZCa) estudados aqui foram preparados em ambiente controlado, como comentado na capítulo 2, e nenhuma evidência da presença de água foi identificada no espectro infravermelho. Eles também têm energias máximas de fônons ópticos baixas ($\sim 500 \text{ cm}^{-1}$), sendo a probabilidade de decaimento não-radiativo na transição $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ desprezível e, portanto, $\eta \approx 1$ é esperado para baixas concentrações de íons dopantes. Usando a teoria de Judd-Ofelt, Balda *et al.* [55] obtiveram $\eta = 0,86$ para o vidro ZBLAN dopado com 1,0 mol % de Nd_2O_3 . ($\sim 2,1 \times 10^{20}$ íons/ cm^3), o qual é aproximadamente o valor que obtivemos usando JO para uma amostra de $1,9 \times 10^{20}$ íons/ cm^3 (0,92). Provavelmente esta pequena diferença é devido à imprecisão da teoria de JO que é da ordem de 10 a 20%. Em relação aos vidros fosfatos, apesar de serem susceptíveis à contaminação por água durante sua fabricação e terem energia de fônon alta ($\sim 1200 \text{ cm}^{-1}$), eles têm eficiência quântica relativamente alta.

4.2.1. Medidas de LT no Cristal Nd:YAG

4.2.1.1. Forma de Linha Térmica e η no Cristal Nd:YAG

Devido à variedade de valores de η para o cristal Nd:YAG, a qual é na maioria das vezes atribuída à sítios de defeitos nesse material [21], nós resolvemos determinar o espectro térmico do Nd^{3+} usando a técnica de LT. Este pode nos fornecer informações qualitativas da geração de calor no Nd:YAG, uma vez que se existem sítios de defeitos que levam a

diminuição de η , a técnica de LT com sua sensibilidade deverá detectar através desses espectros [56].

O seguinte procedimento foi adotado para determinarmos os espectros térmicos. Primeiramente, um sinal transiente de LT é obtido usando o procedimento padrão, com o feixe de excitação modulado (chopeado) e sintonizado para um pico de absorção. O ajuste teórico desses dados nos forneceu θ e t_c , de onde obtivemos $D = (47,5 \pm 0,9) \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$, em bom acordo com a literatura [57]. Para o estudo espectroscópico usamos a mesma configuração experimental de LT com dois feixes no modo descasado. Um laser sintonizável de Ti:safira foi usado como fonte de excitação (gerador do efeito de LT), e como laser de prova usamos um laser de HeNe de baixa intensidade. O micrômetro que é usado para girar o filtro birrefringente do laser de Ti:safira foi acoplado a um motor de passos e a um microcomputador para que o comprimento de onda fosse sintonizado continuamente. O programa usado para aquisição fazia a leitura da intensidade do sinal (do laser de prova) por meio de um detetor num tempo inicial próximo de zero, onde não se tem sinal térmico, e num tempo longo, onde a LT já atingiu o estado estacionário. Desta forma temos uma relação de sinais que é proporcional à amplitude total do efeito de LT, θ , em função do comprimento de onda de excitação.

No experimento, o feixe de excitação foi modulado por um “chopper” com frequência fixa ($f \approx 47 \text{ Hz}$) correspondendo a um tempo total de exposição da amostra de $\approx 20 \text{ ms}$, que é muito longo comparado ao tempo de formação do efeito não-linear eletrônico (dependente da população do estado excitado), que é da ordem do tempo de vida do nível metaestável excitado (em torno de $250 \mu\text{s}$).⁷

⁷ Além do efeito eletrônico ser bem mais rápido que o térmico, no nosso arranjo experimental o raio do feixe de prova é consideravelmente maior que o de excitação ($w_p \gg w_e$). Dessa forma todo efeito eletrônico pode ser desprezado.

A equação da variação de fase térmica (θ) pode ser reescrita da seguinte forma: $\theta / P_{in} = -A_e L_{ef} C \varphi$, onde A_e é o coeficiente de absorção no comprimento de onda de excitação, $L_{ef} = [1 - \exp(-A_e L)] / A_e$ é a espessura efetiva da amostra e L sua espessura.⁸ No estado estacionário ($t \rightarrow \infty$), a equação de LT [Eq. (3.1)] nós diz que θ pode ser obtido diretamente através da seguinte relação [58]:

$$\theta = 2 \left[1 - \sqrt{\frac{I(\infty)}{I(0)}} \right] \left[\tan^{-1} \left(\frac{2mV}{1 + 2m + V^2} \right) \right]^{-1} \quad (4.7)$$

em que $I(\infty)$ e $I(0)$ são obtidos diretamente do voltímetro que mede o sinal do fotodetector, onde $I(0)$ é o sinal do feixe de prova com a amostra na ausência do feixe de excitação e $I(\infty)$ na presença. Na Figura 4. 7 mostramos o sinal de LT normalizado pela potência incidente $\theta/P_{in}(\lambda_{exc})$ juntamente com $A_e L_{ef}(\lambda_{exc})$ versus o comprimento de onda do laser de excitação. Observando as Eqs. (4.1) e (4.2) vê-se que $\theta = \theta(\lambda_{exc})$ pois $\varphi = \varphi(\lambda_{exc})$ e $A_e L_{ef} = A_e L_{ef}(\lambda_{exc})$. O coeficiente de temperatura do caminho óptico (ds/dT) depende apenas do comprimento de onda do feixe de prova e K é independente de λ . A proporcionalidade entre $\theta/P_{in}(\lambda_{exc})$ e $A_e L_{ef}(\lambda_{exc})$ é claramente observada em todos os espectros, e isto, em princípio, indica que a eficiência quântica de fluorescência no Nd:YAG é constante com o comprimento de onda de excitação, ou seja, a eficiência de bombeamento (η_b) independe de λ_{exc} .⁹ O espectro de absorção apresenta inúmeras linhas muito estreitas e próximas entre si, com diferentes amplitudes de absorção entre elas, devido aos subníveis degenerados dos estados fundamental $^4I_{9/2}$ e excitados $^4F_{7/2}$ ($^4S_{3/2}$), $^4F_{5/2}$ ($^2H_{9/2}$) e $^4F_{3/2}$ do Nd^{3+} .

⁸ A potência absorvida é $P_{abs} = P_{in} A_e L_{ef}$, como apresentado no capítulo 3.

⁹ Eficiência quântica de bombeamento é basicamente a fração de átomos excitados que chegam ao nível emissor.

Figura 4. 7: Espectros de LT (θ/P_{in}) e óptico ($A_e L_{ef}$) para o cristal Nd:YAG dopado com 0,44 at. % de Nd_2O_3 . (a), (b) e (c) correspondem às regiões de comprimento de onda à $^4I_{9/2} \rightarrow ^4F_{7/2}$, $^4F_{5/2}$ e $^4F_{3/2}$, respectivamente.

Vendo que o espectro de $\theta/P_{in}(\lambda_{exc})$ segue bem o de $A_e L_{ef}(\lambda_{exc})$, uma análise quantitativa dos dados foi realizada considerando apenas os valores nos picos das principais bandas de absorção, onde ambos θ e o coeficiente de absorção são determinados com melhor precisão. Os resultados são mostrados na Figura 4. 8 (a). Do ajuste linear encontramos $\eta = 1,01 \pm 0,07$ e a partir da constante $C = (1,66 \pm 0,06) W^{-1}$, $ds/dT = (13,7 \pm 0,5) \times 10^{-6} K^{-1}$. Usando uma outra amostra de YAG dopada com 0,75 at.% de Nd_2O_3 [Figura 4. 8 (b)], Andrade [33], com o mesmo método, obtive $\eta = 0,95 \pm 0,09$ e $ds/dT = (14 \pm 1) \times 10^{-6} K^{-1}$, apresentando uma boa concordância, inclusive com alguns dados da literatura (veja Tabela 4. 1).

Figura 4. 8: $\Theta = -\theta/P_{abs}$ versus o comprimento de onda de excitação para o cristal YAG dopado com (a) 0,44 e (b) 0,75 at.% de Nd_2O_3 . As linhas sólidas são ajustes lineares de onde C e η foram obtidos. No Detalhe temos o espectro de absorção do cristal com indicação dos respectivos comprimentos de onda utilizados. $\langle \lambda_{em}^{-1} \rangle = 0,952 \mu m^{-1}$. A figura (b) é da referência [33].

De acordo com a Eq. (4.2), $\phi = 0,27$ para $\lambda_{exc} = 808$, o qual é 20% menor que o valor obtido por Fan [21] usando calorimetria ($\phi \approx 0,34$ e então $\eta \approx 0,86$) numa amostra com concentração similar. A teoria de Judd-Ofelt prevê um tempo de vida radiativo de $(259 \pm 25) \mu s$ [59], o qual é muito próximo ao tempo de vida da fluorescência de nossa amostra $255 \mu s$. No entanto, segundo Devor *et al.* [60] e Fan [21] alguns sítios de defeitos (*dead sites*) ou impurezas diminuem η sem afetar o tempo de vida da fluorescência, porque eles devem desviar átomos excitados que iriam para o nível metaestável, portanto diminuindo η_b sem afetar a eficiência quântica intrínseca do nível (η_i). Relembrando que a eficiência quântica é definida como a razão dos tempos de vida total (experimental) e radiativo, ela deverá ser interpretada como uma eficiência quântica efetiva dada por $\eta = \eta_b \eta_i$ [21]. Como já comentado, o valor obtido por Fan [21] para uma amostra com 0,75 at.% ($\eta \approx 0,86$) foi atribuído a sítios de defeitos. Nossa amostra dopada com 0,44 at.% apresenta uma banda de absorção bastante ampla com um fundo para o espectro de absorção do Nd^{3+} (veja a Figura 4.9), o qual indica alguma formação de centros de cor [59, 60]. Aparentemente esta banda não afeta η de nossas amostras significativamente.

Figura 4. 9: Espectros de absorção para as amostras de Nd:YAG dopadas com (a) 0,75 [34, 61] e (b) 0,44 at. % de Nd_2O_3 .

4.2.1.2. Lente Térmica no Cristal Nd:YAG sob Ação Laser

Em materiais laser é muito importante se conhecer o calor gerado pelo meio ativo, principalmente quando este está em condições de funcionamento, isto é, sob ação laser. Normalmente as pesquisas são realizadas quando o material está fora da cavidade, sendo desse modo medidas um tanto indiretas, pois como é bem conhecido, algumas propriedades mudam quando o sistema está sob ação laser como, por exemplo: o calor gerado, o foco da LT, etc [21, 62-66]. Portanto, é muito importante a realização dessas medidas estando eles em condições reais de funcionamento.

Hoje se fala muito em lasers de alta potência. Neste sentido a geração de calor é algo muito crítico, pois normalmente leva a distorções da qualidade do feixe, perdas por depolarização e até mesmo a fraturas do meio ativo [62, 64, 67, 68].

Medidas de LT na cavidade com os resultados sendo analisados com a Eq. (3.1) foram realizadas pela primeira vez. Na Figura 4. 10 temos o esquema experimental utilizado. Usamos uma cavidade um instável no sentido dos tipos de espelho e refletâncias dos mesmos. Isto para podermos manipular facilmente o feixe de prova (superposição dos dois – prova e bombeio - e desvio do prova para o campo distante). Também para facilitar a análise dos

ação laser). De ajustes lineares desses resultados podemos obter, em princípio, $C\phi_L$ e $C\phi_{SL}$, onde $C = (\lambda_p K)^{-1} ds/dT$.

Figura 4. 11: a) Curva de emissão laser em 1064 nm para o crystal Nd:YAG. b) Sinal de LT em função da potência de excitação absorvida para o cristal Nd:YAG sem e sob ação laser em 1064nm.

Igualmente feito para 1064 nm, medidas foram realizadas quando o meio estava sob ação laser em 1340 nm. Os resultados são mostrados na Figura 4. 12 (a) e (b). Observe que neste caso, quando o meio está sob ação laser o calor gerado é maior. Isto já é uma indicação de que a eficiência quântica de fluorescência é próxima de 1, desde que a inclinação da curva de θ versus P_{in} aumenta com a diminuição de η e, portanto, se η fosse bem menor que 1, sem ação laser a inclinação deveria sempre ser maior.

Figura 4. 12: a) Curva de emissão laser em 1340 nm para o crystal Nd:YAG. b) Sinal de LT em função da potência de excitação absorvida para o cristal Nd:YAG sem e sob ação laser em 1340nm.

Fazendo o ajuste linear dos dados da Figura 4. 11 e Figura 4. 12, obtivemos:

$$C.\varphi_{SL} = (0,48 \pm 0,01) \text{ W}^{-1} \quad (4.9)$$

$$C.\varphi_L(1064\text{nm}) = (0,37 \pm 0,01) \text{ W}^{-1} \quad (4.10)$$

$$C.\varphi_L(1340\text{nm}) = (0,80 \pm 0,03) \text{ W}^{-1} \quad (4.11)$$

em que φ_{SL} é a carga térmica sem ação laser. Usando a relação

$$\frac{C.\varphi_L}{C.\varphi_{SL}} = \frac{1 - \lambda_{exc} / \lambda_L}{1 - \eta \lambda_{exc} / \langle \lambda_{em} \rangle} \quad (4.12)$$

calculamos $\eta = 0,92 \pm 0,04$ e $ds/dT = (13,2 \pm 0,7) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ com os dados de ação laser em 1064 nm; $\eta = 0,98 \pm 0,05$ e $ds/dT = (15,8 \pm 0,9) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ com os dados de ação laser em 1340 nm, a partir dos quais temos os seguintes valores médios: $\eta = 0,95$ e $ds/dT = 14,5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, que estão em muito bom acordo com os obtidos anteriormente com o método *multiwavelength*. Portanto, podemos afirmar que as principais fontes de geração de calor neste cristal (para concentrações baixa, isto é, até 1,0 at.%), são os decaimentos não radiativos do nível laser inferior para o estado fundamental, de forma que quando o mesmo se encontra sob ação laser em 1340 nm, o aumento no calor gerado, quando comparado a ação laser em 1064 nm, é devido basicamente aos multifônons na transição $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$. No caso do Nd:YAG essa separação é de $\sim 1930 \text{ cm}^{-1}$. Também existe a contribuição da menor razão λ_{exc}/λ_L . Uma provável contribuição para essa geração de calor quando o meio está sob ação laser em 1340 nm, deve vir dos processos de conversão ascendente Auger, o qual deve contribuir diferentemente em cada situação, ou seja, quando o meio está sob ação laser em 1064 e 1340 nm. Futuramente deveremos incluir o efeito desses processos na análise dos resultados. Conversão ascendente Auger ou conversão ascendente por transferência de energia será tratada no capítulo 6, no caso em sistemas sem inversão de população.

Usando um método interferométrico para detecção de mudança de fase térmica, Chénais *et al.* [62] obtiveram $ds/dT = 10 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ para o Yb:YAG dopado com 8 at.%, que é 30% menor que o valor por nós obtido. Os autores não colocaram os erros de suas medidas e pelos seus resultados acreditamos ser grandes.

Normalmente os experimentos da literatura são feitos em ordem para determinar o foco da LT, e a partir desse a eficiência quântica. Veja, por exemplo, os dados de Chénais *et al.* [62]). De nossos resultados nós também determinamos o foco da LT (f), ou como é mais

costumeiro escrever, a potência dióptrica, D_{LT} , que é o inverso de f . No estado estacionário ela é dada por:¹⁰

$$D_{LT} = f^{-1} = \frac{P_{abs}\varphi}{\pi w_e^2 K} ds / dT = -\frac{\lambda_p}{\pi w_e^2} \theta(P_{abs}) \quad (4.13)$$

Na Figura 4. 13 (a) e (b) temos os resultados obtidos sem e com ação laser em 1064 e 1340 nm.

Figura 4. 13: Potência dióptrica da LT em função da potência de excitação absorvida sem ação laser e com ação em (a) 1064 nm e (b) 1340 nm.

4.2.2. Eficiência Quântica de Fluorescência e Transferência de Energia

Matriz-Íon em Cerâmica de Nd:PLZT

Titanato zirconato de chumbo e lantânio (PLZT) é uma cerâmica ferroelétrica transparente com uma variedade de propriedades interessantes que fazem dela adequada para dispositivos eletro-ópticos tais como: moduladores ópticos, amplificadores e chaveamentos [69-71]. O interesse mais recente é o uso dessas cerâmicas de PLZT dopadas com terras-raras, como meio ativo para a construção de lasers de altas potências excitados por diodo na região

¹⁰ Essa expressão para o foco da LT é um pouco limitada, pois foi obtida usando a aproximação parabólica. No entanto, esses outros experimentos também a usam.

do infravermelho-próximo. Motivações para este interesse são, por exemplo: a observação recente de ação laser em cerâmicas de Nd^{3+} :YAG com eficiência melhor ou comparável a do cristal [72-75]; o fato de cerâmicas apresentarem maiores resistências mecânicas e térmicas quando comparado com o cristal; a possibilidade de incorporar concentrações até 10 vezes maiores de Nd^{3+} , etc.

A cerâmica de Nd^{3+} :PLZT também pode vir a ser uma opção interessante considerando suas vantagens particulares, como índice de refração alto (2,5), energia de fônon baixa (750 cm^{-1}) e uma extensa janela de transmissão no infravermelho (até $7 \mu\text{m}$) [71, 76]. As propriedades estruturais e espectroscópicas de cerâmicas de PLZT dopadas com Nd^{3+} , Er^{3+} ou Yb^{3+} foram estudadas recentemente [77]. Nesta parte apresentaremos medidas de propriedades térmicas (D , K , ds/dT), eficiência quântica de fluorescência e transferência de energia matriz-íon realizada numa amostra de cerâmica de PLZT dopada com 1,0 peso % de Nd_2O_3 ($2,8 \times 10^{20}$ íons/ cm^3).

Nas medidas de LT usamos o método *multiwavelength* para determinar a eficiência quântica de fluorescência e as propriedades térmicas como D , K e ds/dT . Como fonte de excitação usamos os lasers de Ar^+ , Ti:safira e corante Rodamina numa ampla faixa de comprimentos de onda indo de 457 até 877,5 nm. O experimento foi também realizado de forma espectroscópico como no caso do Nd:YAG. Como laser de prova usamos o HeNe em 632,8 nm.

Na Figura 4. 14 temos o espectro de luminescência na região de 800 a 1500 nm apresentando as emissões referentes às transições $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$, $^4\text{I}_{11/2}$, e $^4\text{I}_{13/2}$. O comprimento de onda de excitação usado para esse espectro foi 800nm. Como pode ser visto, o espectro de emissão apresenta as bandas típicas do Nd^{3+} , o qual é bem parecido com o de um vidro; compare, por exemplo, com a emissão do vidro Q-98 (Figura 4. 3).

Figura 4. 14: Espectro de emissão da cerâmica de PLZT dopada com 1,0 peso% de Nd_2O_3 a 300K.

O espectro de luminescência de uma matriz não dopada de PLZT foi originalmente estudado por Sprogis *et al.* [78]. Esses pesquisadores verificaram que a matriz apresenta uma banda de emissão larga em torno de 500 nm que foi atribuída a defeitos ou centros de impurezas [70, 79]. Logo concluíram que as aplicações das emissões dos íons terras-raras estariam limitadas à região do infravermelho próximo, em que não haveria sobreposição com a emissão da matriz. Na Figura 4. 15 temos os espectros de absorção para amostras de PLZT (a) dopada com 1,0 peso % de Nd_2O_3 e (b) não-dopada. Como mostra esta figura, a amostra pura apresenta uma banda de absorção bastante larga se tornando um “fundo” (*background*) para as absorções do Nd^{3+} . Espectros similar foram observados no vidro calcogeneto GaLaS [71, 80, 81]. Neste vidro, a partir de medidas de luminescência, foi detectada uma banda de emissão bastante larga centrada em aproximadamente 1,10 μm , que era metade da energia de excitação utilizada (514 nm). Esta emissão foi vista em 5 e 300 K, só que em temperatura ambiente ela é ~ 40 vezes menor. Este tipo de banda, no meio do *gap* de energia do vidro foi, então, interpretado com o modelo MDS (proposto pelos autores Mott, Davids e Street [82]) de semicondutores. Algo similar parece ocorrer com a cerâmica de PLZT. Medidas realizadas em filmes dessa cerâmica mostraram que existe uma banda de emissão larga que se estende de

800 a 1500 nm, quando se usa excitação em 514 nm.¹¹ No entanto, em todos esses casos, ou seja, no GaLaS e no PLZT, em temperatura ambiente a emissão da matriz é desprezível comparada a do Nd^{3+} .

Figura 4. 15: Espectros de absorção das amostras de PLZT (a) dopada com 1,0 peso % de Nd_2O_3 e (b) não dopada.

Diante dessas observações, o entendimento dos processos de transferência de energia entre o íon terra-rara e a matriz hospedeira PLZT, que pode levar a diminuição da eficiência quântica de fluorescência do íon, é muito importante. Para este estudo usamos a técnica de LT para determinar as propriedades térmicas, η e analisar a influência da matriz.

Na Figura 4. 16 (a) temos um sinal transiente de LT típico do qual a partir do ajuste com a equação de LT determinamos a difusividade térmica e θ/P_{in} . Na verdade, na determinação de θ/P_{in} usamos o ajuste linear da Figura 4. 16 (b), a qual foi obtida a partir de vários transientes em função da potência de excitação.

Para determinarmos η usamos o método *multiwavelength* de LT. Neste caso, as fontes de excitação usadas foram os lasers de Ti:Safira, corante e Ar^+ . Como laser de prova usamos o mesmo HeNe dos experimentos anteriores, em 632,8 nm. Em princípio, os comprimentos de

¹¹ Essas medidas foram realizadas pela Dra. Andrea S. S. de Camargo no laboratório do Prof. Luiz Antonio de O. Nunes.

onda de excitação foram selecionados de acordo com os picos das bandas de absorção do Nd^{3+} e/ou do PLZT.

Figura 4. 16: (a) Transiente de LT da amostra de Nd:PLZT para $\lambda_{\text{exc}} = 803 \text{ nm}$ e $P_{\text{in}} = 8,53 \text{ mW}$. Do ajuste teórico usando a equação de LT obtivemos os valores de θ e t_c mostrados no gráfico. (b) θ versus a potência de excitação para determinação de θ/P_{in} .

É muito importante conhecer a origem do *background* mostrado na Figura 4. 15 antes de realizarmos as medidas de LT para determinar η e analisar as interações matriz-íon. Isto porque é necessário determinar bem a potência absorvida, a qual é usada na análise dos dados de LT.

É bem conhecido que a intensidade do espalhamento Rayleigh depende quadraticamente com o inverso do comprimento de onda ($\sim \lambda^{-4}$), o que significa dizer que a luz azul é muito mais espalhada que a vermelha. Na Figura 4. 17 (a) temos o gráfico Log Log do espectro de absorção da amostra não dopada de PLZT. As linhas cheia e tracejada são ajustes lineares. Como podemos ver, a linha cheia apresenta uma inclinação de ~ 4 indicando que tal *background* deve ser espalhamento Rayleigh. Na Figura 4. 17 (b) apresentamos o mesmo gráfico só que da amostra dopada, onde as regiões correspondentes a espalhamento, absorção da matriz e do íon são indicadas. No detalhe temos o espectro de $A_e L_{\text{ef}} = 1 - \exp(-A_e L)$ obtido do espectrofotômetro (linha cheia) e de medidas de transmissão (pontos). Esses pontos também correspondem aos valores do espectrofotômetro descontando o espalhamento (Figura 4. 17 (b)), e estes foram os usados nas medidas de LT. Como é visto no detalhe da

Figura 4. 17 (b), apenas a absorção correspondente a 586 nm, obtida por transmissão ou descontando o espalhamento, diverge daquela do espectrofotômetro. Isto porque o espelhamento é desprezível para menores energias (maiores λ); e para maiores energias (menores λ) a absorção da matriz domina.

Figura 4. 17: (a) Gráfico Log Log do coeficiente de absorção (A_e) versus o comprimento de onda (λ) da amostra de PLZT não dopada. As linhas são ajustes lineares. (b) Log Log de A_e versus λ da amostra dopada. As regiões correspondentes a espalhamento, absorção da matriz e do íon são indicadas. No detalhe temos o espectro de $A_e L_{\text{ef}} = 1 - \exp(-A_e L)$ obtido a partir do espectrofotômetro (linha cheia) e de medidas de transmissão (pontos) da amostra.

Na Figura 4. 18 (a) apresentamos os resultados da amplitude do sinal de LT normalizado pela potência absorvida (Θ) versus o comprimento de onda de excitação. Cada ponto experimental, ou seja, para cada λ_{exc} , Θ foi obtido a partir de Θ/P_{in} determinados de gráficos como o apresentado na Figura 4. 16 (b). Linearidades boas de Θ com P_{in} foram obtidas para todos os λ_{exc} , indicando ausência de efeitos não lineares como absorção de estado excitado, conversão ascendente Auger, etc, que levam a desvio dessa linearidade, como será visto no capítulo 6. As medidas foram realizadas nos comprimentos de onda correspondentes a região de 457 a 870 nm.

Como mostra a Figura 4. 18 (a), existe um desvio da linearidade de Θ com λ_{exc} para o comprimento de onda de excitação de 457 nm, linearidade esta esperada pela Eq. (4.6). Este valor maior de Θ em $\lambda_{\text{exc}} = 457$ nm claramente enfatiza uma geração de calor maior, desde

que $\Theta \propto \varphi$, e $K^{-1}ds/dT$ independe do λ_{exc} . Isto deve estar associada à transferência de energia ineficiente da matriz para o íon, uma vez que nesse comprimento de onda de 457 nm basicamente a matriz está absorvendo a radiação incidente. Enquanto nos outros comprimentos de onda (488 e 514nm) o bombeamento provavelmente deve excitar eficientemente o Nd^{3+} , mesmo que seja por meio de transferência de energia matriz-íon. Para elucidarmos o que está ocorrendo em 457 nm, resolvemos fazer o espectro térmico usando um laser de corante Rodamina, excitando a banda do íon em torno de 585 nm. Na Figura 4. 18 (b) podemos ver o espectro de Θ/P_{in} juntamente com o de $A_e L_{ef}$, mostrando que um segue muito bem o outro, indicando que η é independente de λ_{exc} nessa faixa de comprimento de onda onde o íon é excitado. Este espectro é bem representativo e comportamento similar foi notado para as linhas em torno de 750, 800 e 880 nm, o qual é corroborado pelo ajuste linear mostrado na Figura 4. 18 (a) para excitação até 488 nm. Desse ajuste encontramos a constante C e η . Na Tabela 4. 4 resumimos as propriedades termo-ópticas obtidas para o Nd:PLZT, juntamente com aquelas do GaLaS para efeito de comparação.

Figura 4. 18: (a) Amplitude do sinal de LT normalizado pela potência de excitação absorvida, Θ , versus λ_{exc} . (b) Θ/P_{in} e $A_e L_{ef}$ versus λ_{exc} para a cerâmica de PLZT dopada com 1,0 peso% de Nd_2O_3 . No detalhe de (a) temos o espectro de absorção com os correspondentes comprimentos de onda de excitação usados nas medidas de LT.

O valor que obtivemos para $\eta = 0,86$ está em bom acordo com o determinado por de Camargo *et al.* [83] usando a teoria de Judd-Ofelt e o tempo de vida experimental $\eta = \tau_{exp}/\tau_{rad}$

= 0,87. Este valor de $\eta = 0,86$ para o Nd:PLZT é relativamente alto para uma amostra com 1,0 peso% de Nd₂O₃, que corresponde a $2,8 \times 10^{20}$ íons/cm³, o qual é duas vezes a concentração do Nd:YAG com 1,0 at.% ($1,38 \times 10^{20}$ íons/cm³).

Tabela 4. 4: Propriedades termo-ópticas da cerâmica de Nd:PLZT obtidas por LT. Os dados do vidro Nd:GLS foram tomados das referências [80] e [45]. Os dados do vidro são apenas para comparação. O valor de η_{JO} do PLZT foi obtido da ref. [83]. η_{TE} para o Nd:PLZT é em $\lambda_{exc} = 457$ nm.

Nd ³⁺ :PLZT(1,0peso% Nd ₂ O ₃)								
D (10 ⁻³ cm ² /s)	ρ (g/cm ³)	c (J/g.K)	K (10 ⁻³ W/cmK)	C (W ⁻¹)	ds/dT (10 ⁻⁶ K ⁻¹)	η_{TL}	η_{JO}	η_{TE}
4,3 ± 0,3	7,8	0,33	11,1 ± 0,8	54 ± 2	38 ± 4	0,86±0,09	0,87	0,67±0,09
Nd ³⁺ :GLS (0,2mol% Nd ₂ O ₃)								
2,7 ± 0,1	4,0	0,54	5,9 ± 0,6	202±13	75 ± 8	0,94	1,00	0,37

Sabendo que o espectro de emissão da amostra quando sob excitação em 457 nm é idêntico ao mostrado na Figura 4. 14, o qual não apresenta nenhum fundo referente à emissão da matriz (desprezível), resolvemos calcular a eficiência de transferência de energia matriz-íon (η_{TE}). Observe que o valor de Θ em 457 nm é menor que a constante C . Isto também indica que existe alguma luminescência ocorrendo, pois Θ só é menor que C se de alguma forma o sistema está deixando de gerar calor.

Por meio de equações de taxa dos níveis do conjunto matriz-íon deduzimos uma expressão para a carga térmica total desse sistema como sendo (dedução apresentada no apêndice A.1):

$$\varphi_T = \left(1 - \eta_m \frac{\lambda_{exc}}{\lambda_{m0}}\right) - \eta_{TE} \eta_e \frac{\lambda_{exc}}{\lambda_{eg}} \quad (4.14)$$

onde λ_{m0} é o comprimento de onda referente a energia que o íon está absorvendo da matriz, λ_{eg} o comprimento de onda de emissão médio do Nd³⁺, η_m e η_e as eficiências quântica de

fluorescência da matriz e do Nd^{3+} , respectivamente. Da discussão anterior podemos assumir que $\eta_m \approx 0$. Portanto, usando $\Theta(457 \text{ nm}) = 40,6 \text{ W}^{-1}$, $C = (54 \pm 2) \text{ W}^{-1}$ e $\eta_e = 0,86$ encontramos $\varphi_T = \Theta/C = (0,75 \pm 0,03)$ e $\eta_{TE} = 0,67 \pm 0,09$. Este valor é extremamente alto comparado ao do GaLaS da Ref. [80], $\sim 0,40$. Isto é muito importante, pois mesmo excitando a matriz em 457nm, 67% dessa excitação chega ao nível emissor do Nd^{3+} . Portanto, a eficiência quântica efetiva do sistema é $\eta = \eta_{TE}\eta_e = 0,67 \times 0,86 = 0,58$.

4.3. Propriedades Térmicas

Na Tabela 4. 5 apresentamos as propriedades térmicas de vários materiais determinadas usando a técnica de LT, juntamente com alguns dados da literatura para comparação. Como podemos ver, D , K , dn/dT e ds/dT para a maioria dos sistemas vítreos são similares, apresentando raramente uma ordem de grandeza de diferença. O aluminossilicato (LSCAS), silicato e fluoretos (PGIZCa) apresentam maiores condutividades térmica que os fosfatos. Por outro lado, ds/dT , o qual é desejável ser zero, os vidros fosfatos portam menores valores dentre os sistemas estudados. Nesta Tabela também mostramos o parâmetro $C = (\lambda_p K)^{-1} ds/dT$. Este é um fator constante muito interessante porque ele relaciona a razão de ds/dT (desejado ser o mais próximo de zero possível – materiais atérmicos) com K (desejado ser a maior possível). Portanto, a constante C é requerida ser zero. Neste caso, os vidros fosfatos (Q-98, Q-100 e QX/Yb) e fluoretos (PGIZCa, ISZn, e InSBZnGdN) apresentam melhores propriedades térmicas. Essas características juntamente com propriedades mecânicas ótimas, fazem os vidros fosfatos materiais mais atrativos para sistemas lasers de altas potências.

Tabela 4. 5: Resultados de difusividade térmica (D), condutividade térmica (K), coeficiente de temperatura do índice de refração (dn/dT), coeficiente de temperatura da variação do caminho óptico (ds/dT) e função resposta da amostra (ds/dQ) para vários vidros lasers. A constante $C = (\lambda_p K)^{-1} ds/dT$ é incluída para comparação.

AMOSTRA	D ($10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$)	K (10^{-3} W/K cm)	dn/dT (10^{-6} K^{-1})	$ds/dT _{LT}$ (10^{-6} K^{-1})	C (W^{-1})	Ref.
	$\pm 5\%$	$\pm 10\%$		$\pm 10\%$		
PGIZCa	2,9	10,4	-	-2,4	-3,65	c)
ISZn	3,1	9,9	-	-1,3	-2,08	[84]
InSBZnGdN	3,2	10,2	-	-2,1	-3,25	[84]
YABC	3,3	8,2	-	-2,0	-3,85	[84]
ZBLAN	2,6	7,7	-12,0	-5,9	-12,11	c)
LSCAS	5,7	15,5	8,1	6,2	13,3	c)
GaLaS	2,7	5,9		76	203,5	[45]
PbI₂-Sb₂S₃-As₂S₃	1,3	-	-	-		[84]
Soda lime	4,9	10	-			[84]
Silica não dopada	9,0	14,9	9,3	9,6	10,16	c) [85]
Q-98 (Kigre)	2,2	5,5	-4,5	1,31	3,76	c)
Q-100 (Kigre)	2,1	5,4	-4,6	1,43	4,18	c)
QX/Yb (Kigre)	4,5	10,1	0	2,1	3,29	c)
LG-750	2,9	6,0	-5,1	0,8 ^{a)}		[86]
LG-760	4,3	8,4	-5,1	0,6 ^{a)}		[87]
LHG-8	2,7	5,8	-5,3	-		[86]
Q-88 (Kigre)	3,8	8,4	-0,5	2,7 ^{a)}		[86]
PLZT	4,3	11,1		38	54	c)
Nd:YAG^{d)}	47,5	130	7,3	13,7	1,66	c)
Nd:YAG^{e)}	47	130	7,3	14,2		c)

* $ds/dQ = (\rho c)^{-1} ds/dT$ é a variação do caminho óptico com o calor depositado na amostra por unidade de volume;

^{a)} Calculado usando a Eq. (3.6) [$ds/dT = dn/dT + \alpha(2-1)$]; ^{b)} medido em $\lambda_p = 840 \text{ nm}$; ^{c)} Desta Tese; ^{d)} Multiwavelength; ^{e)} Medidas na cavidade.

Como mencionado no capítulo anterior, $ds/dT|_{LT}$ obtido por LT inclui os termos de dn/dT , expansão térmica e estresse. Para a maioria dos vidros óxidos e cristais, dependendo da

composição/estrutura, esses três termos são positivos. Por outro lado, materiais com dn/dT negativo, tais como os fluoretos e fosfatos, são interessantes para minimizar ds/dT . Neste sentido, muito esforço tem sido empregado na fabricação de materiais “atérmicos” [88]. Por exemplo, para o vidro Q-98: $dn/dT = -4,5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, assim $|ds/dT|$ é menor que $|dn/dT|$ devido ao sinal oposto de dn/dT com os das outras contribuições para ds/dT . Similarmente para os vidros fluoretos. Usando os dados do vidro Q-98 na equação de ds/dT , onde temos $dn/dT = -4,5$, $\alpha(n_o - 1)(1 + \nu) = 6,8$ e $n_o^3 Y \alpha(q_{||} + q_{\perp})/4 = 0,1$, todos em unidades de $\times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, nós calculamos $ds/dT_{cal} = 2,4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, enquanto o obtido experimentalmente foi $ds/dT_{LT} = (1,25 \pm 0,03) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (veja Tabela 4. 2). Podemos dizer que esses resultados estão em bom acordo se supomos uma incerteza de $\sim 10\%$ em cada termo da equação de ds/dT , o que levaria ds/dT_{cal} a uma incerteza $\sim 50\%$ devido a seu valor extremamente pequeno. O valor obtido para o vidro Q-98 é uma ordem de grandeza menor que o valor do Nd:YAG [56]. A principal diferença é que os três termos são positivos para o Nd:YAG.

Uma outra razão para os menores valores de ds/dT nos fluoretos e fosfatos é que esses vidros também apresentam coeficiente de expansão térmica grande, fazendo com que o segundo termo $\alpha(n_o - 1)(1 + \nu)$ seja próximo de dn/dT . Além disso, estudos recentes têm mostrado que é possível mudando a composição estrutural, variar as contribuições de cada termo, conduzindo ds/dT para um valor desejável [89].

Com relação ao PLZT, sua condutividade térmica é relativamente grande comparando-a com aquelas de vidros em geral, e em relação a do GaLaS ela é praticamente o dobro. Quanto à ds/dT , embora seja metade daquele para o GaLaS, ele é grande quando comparamos com os vidros. Isso, em princípio, é uma desvantagem do PLZT.

4.4. Conclusões do Capítulo

Neste capítulo apresentamos uma série de resultados. Inicialmente vimos à importância de se ter um método confiável, preciso e simples para a determinação de η , visto que este parâmetro é um dos mais difíceis de se obter, principalmente seu valor absoluto. Nosso grupo de pesquisa tem contribuído para este estudo, no caso, apresentando dois métodos para a determinação desse parâmetro e também do coeficiente termo-óptico (método *multiwavelength*, MW). O método da AR por LT embora já muito conhecido, nunca havia sido aplicado em sólidos. É importante destacar que o fato do método MW não necessitar de amostra referência o coloca em vantagem diante do método convencional, pois torna possível o estudo de um número bem maior de amostras, como vimos neste capítulo. Também se deve notar que o método MW é uma ferramenta boa para estudar particularmente sistemas dopados com Nd^{3+} , pelo fato de apenas existir um nível emissor e independente do comprimento de onda de excitação. Infelizmente isto não ocorre com outros íons como Tm^{3+} , Er^{3+} , etc, que apresentam luminescência a partir de vários níveis. Resultados preliminares mostram que podemos aplicar o método MW ao Yb^{3+} . O confronto dos resultados obtidos por estes dois métodos (sempre que possível usá-los) juntamente com a teoria de Judd-Ofelt nos vidros Q-98, ZBLAN, PGIZCa e LSCAS; cristais de Nd:YAG e cerâmica de PLZT, mostrou uma boa concordância. Para baixa concentração de dopantes a eficiência quântica de fluorescência é maior que 0,90 e em alguns casos ~ 1 .

O estudo da forma de linha da LT no cristal Nd:YAG nos forneceu informações qualitativas sobre a presença de defeitos que fazem a eficiência quântica de bombeamento ser < 1 , o que é muito cogitado na literatura. Desses dados podemos ver que se existem sítios de defeitos, em temperatura ambiente eles não afetam significativamente η , e que ela é $\geq 0,93$ como previsto teoricamente.

Na cerâmica de PLZT, o espectro da LT foi importante, pois com ele foi possível calcularmos a eficiência de transferência de energia matriz-íon, que é relativamente alta 0,67. Portanto, determinamos a eficiência quântica efetiva (obtida por LT) no comprimento de onda de 457 nm, cujo valor é 58%, enquanto que para $\lambda_{\text{exc}} \geq 488$ nm ela é 86%, o qual está em bom acordo com a teoria de Judd-Ofelt (0,87). Estes resultados são muito importantes, uma vez que eles nos mostram a técnica de LT como uma ferramenta para estudar transições localizadas e não localizadas em sistemas dopados.

Com relação às propriedades térmicas, podemos dizer que são muito similares para os sistemas vítreos e que os fosfatos, em princípio, têm melhores características para aplicações como lasers de altas potências. O estudo dessas propriedades também foi realizado em cerâmicas ferroelétricas de PLZT. O interesse nesse material vem de sua diversidade de propriedades interessantes que fazem dela adequada para aplicações como dispositivos eletro-ópticos e mais recentemente como meio ativo para laser de alta potência. Esta última aplicação surge do fato dessas cerâmicas apresentarem maiores resistências mecânica e térmica que vidros e cristais e a possibilidade de incorporação de grandes quantidades de dopantes. Os resultados obtidos indicam que suas propriedades termo-ópticas as colocam em posição de concorrência com materiais pesquisados para tal propósito.

4.5. Referências

- [1] R. S. Quimby and W. M. Yen, Opt. Lett. 3 (1978) 181.
- [2] R. S. Quimby and W. M. Yen, J. Appl. Phys. 51 (1980) 1780.
- [3] A. Rosencwaig and E. A. Hildum, Phys. Rev. B 23 (1981) 3301.
- [4] M. L. Shand, J. Appl. Phys. 54 (1983) 2602.
- [5] R. C. Powell, D. P. Neikirk, and D. Sardar, J. Opt. Soc. Am. 70 (1980) 486.
- [6] J. Hamilton, I. Duncan, and T. Morrow, J. Lumin. 33 (1985) 1.
- [7] E. Rodriguez, J. O. Tocho, and F. Cusso, Phys. Rev. B 47 (1993) 14049.

- [8] J. A. Munoz, J. O. Tocho, and F. Cusso, *Europhys. Lett.* 43 (1998) 159.
- [9] J. A. Munoz, J. O. Tocho, and F. Cusso, *Appl. Opt.* 37 (1998) 7096.
- [10] F. Auzel, D. Meichenin, and J. C. Michel, *J. Lumin.* 18-9 (1979) 97.
- [11] S. Singh, R. G. Smith, and Vanuiter.Lg, *Phys. Rev. B* 10 (1974) 2566.
- [12] V. Lupei, A. Lupei, S. Georgescu, and W. M. Yen, *J. Appl. Phys.* 66 (1989) 3792.
- [13] J. A. Caird, A. J. Ramponi, and P. R. Staver, *J. Opt. Soc. Am. B* 8 (1991) 1391.
- [14] G. J. Linford, R. A. Saroyan, J. B. Trenholme, and M. J. Weber, *IEEE J. Quantum Electron.* 15 (1979) 510.
- [15] S. E. Stokowski, R. A. Saroyan, and M. J. Weber, *in Laser glass Nd-doped glass spectroscopic and physical properties*, Lawrence Livermore National Laboratory, Report M-095, Rev. 2, vols. 1&2., 1981.
- [16] S. E. Stokowski, *Laser glass: an engineered material*, Lawrence Livermore National Laboratory, Report UCRL-96331, p. 47, 1987.
- [17] W. F. Krupke, *IEEE J. Quantum Electron.* QE10 (1974) 450.
- [18] L. S. Rohwer and J. E. Martin, *J. Lumin.* 115 (2005) 77.
- [19] J. C. de Mello, H. F. Wittmann, and R. H. Friend, *Adv. Mater.* 9 (1997) 230.
- [20] N. C. Greenham, I. D. W. Samuel, G. R. Hayes, R. T. Phillips, Y. A. R. R. Kessener, S. C. Moratti, A. B. Holmes, and R. H. Friend, *Chem. Phys. Lett.* 241 (1995) 89.
- [21] T. Y. Fan, *IEEE J. Quantum Electron.* 29 (1993) 1457.
- [22] K. K. Deb, R. G. Buser, and J. Paul, *Appl. Opt.* 20 (1981) 1203.
- [23] C. J. Kennedy and J. D. Barry, *Appl. Phys. Lett.* 31 (1977) 91.
- [24] A. J. Ramponi and J. A. Caird, *J. Appl. Phys.* 63 (1988) 5476.
- [25] Y. Li, I. Duncan, and T. Morrow, *J. Lumin.* 50 (1991) 69.
- [26] E. M. Dianov, A. Y. Karasik, A. A. Jut'enkov, V. B. Neustruev, and I. A. Shcherbakov, *Sov. J. Quant. Electron.* 6 (1976) 90.
- [27] W. F. Krupke, *IEEE J. Quantum Electron.* QE 7 (1971) 153.
- [28] D. P. Devor and L. G. Deshazer, *Opt. Commun.* 46 (1983) 97.
- [29] T. S. Lomheim and L. G. Deshazer, *J. Opt. Soc. Am.* 68 (1978) 1575.
- [30] R. A. Brandewie and C. L. Telk, *J. Opt. Soc. Am.* 57 (1967) 1221.
- [31] T. T. Basiev, E. M. Dianov, A. A. Prokhorov, and I. A. Shcherbakov, *Sov. Phys. Dokl.* 19 (1974) 288.
- [32] V. Lupei and A. Lupei, *Phys. Rev. B* 61 (2000) 8087.
- [33] A. A. Andrade, *Aplicações das técnicas de lente térmica e Z-scan ao estudo de sólidos dopados*, USP, São Carlos-SP, 2002

- [34] A. A. Andrade, S. M. Lima, V. Pilla, J. A. Sampaio, T. Catunda, and M. L. Baesso, *Rev. Sci. Inst.* 74 (2003) 857.
- [35] J. H. Brannon and D. Magde, *J. Phys. Chem.* 82 (1978) 705.
- [36] M. L. Lesiecki and J. M. Drake, *Appl. Opt.* 21 (1982) 557.
- [37] J. Shen and R. D. Snook, *Chem. Phys. Lett.* 155 (1989) 583.
- [38] C. V. Bindhu, S. S. Harilal, V. P. N. Nampoori, and C. P. G. Vallabhan, *Mod. Phys. Lett. B* 13 (1999) 563.
- [39] C. V. Bindhu, S. S. Harilal, G. K. Varier, R. C. Issac, V. P. N. Nampoori, and C. P. G. Vallabhan, *J. Phys. D* 29 (1996) 1074.
- [40] A. Marcano and I. Urdaneta, *Appl. Phys. B* 72 (2001) 207.
- [41] M. Fischer and J. Georges, *Chem. Phys. Lett.* 260 (1996) 115.
- [42] J. Hung, A. Marcano, J. Castillo, J. Gonzalez, V. Piscitelli, A. Reyes, and A. Fernandez, *Chem. Phys. Lett.* 386 (2004) 206.
- [43] A. Santhi, M. Umadevi, V. Ramakrishnan, P. Radhakrishnan, and V. P. N. Nampoori, *Spectrochimica Acta Part A* 60 (2004) 1077.
- [44] M. L. Baesso, A. C. Bento, A. A. Andrade, J. A. Sampaio, E. Pecoraro, L. A. O. Nunes, T. Catunda, and S. Gama, *Phys. Rev. B* 57 (1998) 10545.
- [45] S. M. Lima, J. A. Sampaio, T. Catunda, A. S. S. de Camargo, L. A. O. Nunes, M. L. Baesso, and D. W. Hewak, *J. Non-Cryst. Solids* 284 (2001) 274.
- [46] A. A. Andrade, T. Catunda, R. Lebullenger, A. C. Hernandez, and M. L. Baesso, *J. Non-Cryst. Solids* 284 (2001) 255.
- [47] E. Pelicon, J. H. Rohling, A. N. Medina, A. C. Bento, M. L. Baesso, D. F. de Souza, S. L. Oliveira, J. A. Sampaio, S. M. Lima, L. A. O. Nunes, and T. Catunda, *J. Non-Cryst. Solids* 304 (2002) 244.
- [48] S. M. Lima, A. A. Andrade, R. Lebullenger, A. C. Hernandez, T. Catunda, and M. L. Baesso, *Appl. Phys. Lett.* 78 (2001) 3220.
- [49] B. R. Judd, *Phys. Rev.* 127 (1962) 750.
- [50] G. S. Ofelt, *J. Chem. Phys.* 37 (1962) 511.
- [51] S. X. Dai, J. H. Yang, L. Wen, L. L. Hu, and Z. H. Jiang, *J. Lumin.* 104 (2003) 55.
- [52] C. Jacinto, S. M. Lima, and T. Catunda, *J. Phys. IV* 125 (2005) 225.
- [53] D. N. Nikogosyan, *Properties of Optical and Laser Related Materials: a Handbook*, John Wiley Sons, New York, 1998.
- [54] A. V. Butenin, B. Y. Kogan, and N. V. Gundobin, *Opt. Spectrosc. (USSR)* 47 (1979) 569.

- [55] R. Balda, J. Fernandez, A. Mendioroz, J. L. Adam, and B. Boulard, *J. Phys.: Cond. Matter* 6 (1994) 913.
- [56] C. Jacinto, A. A. Andrade, T. Catunda, S. M. Lima, and M. L. Baesso, *Appl. Phys. Lett.* 86 (2005) 034104.
- [57] W. Koechner, *Solid-State Laser engineering*, Springer - Verlag, New York, 1988.
- [58] J. A. Sampaio, *Preparação e caracterização de vidros aluminosilicato de cálcio com baixa concentração de sílica dopados com Nd_2O_3 e Er_2O_3* , USP, São Carlos-SP, 2001
- [59] R. C. Powell, *Physics of Solid-State Laser Materials*, Springer, New York, 1998.
- [60] D. P. Devor, L. G. Deshazer, and R. C. Pastor, *IEEE J. Quantum Electron.* 25 (1989) 1863.
- [61] A. A. Andrade, T. Catunda, I. Bodnar, J. Mura, and M. L. Baesso, *Rev. Sci. Inst.* 74 (2003) 877.
- [62] S. Chenais, F. Balembois, F. Druon, G. Lucas-Leclin, and P. Georges, *IEEE J. Quantum Electron.* 40 (2004) 1235.
- [63] S. Chenais, F. Balembois, F. Druon, G. Lucas-Leclin, and P. Georges, *IEEE J. Quantum Electron.* 40 (2004) 1217.
- [64] W. A. Clarkson, *J. Phys. D* 34 (2001) 2381.
- [65] J. L. Blows, T. Omatsu, J. Dawes, H. Pask, and M. Tateda, *IEEE Phot. Techn. Lett.* 10 (1998) 1727.
- [66] G. A. Torchia, M. Domenech, G. V. Vazquez, E. Cantelar, G. Lifante, and F. Cusso, *Appl. Phys. B* 79 (2004) 477.
- [67] D. J. Ripin, J. R. Ochoa, R. L. Aggarwal, and T. Y. Fan, *Opt. Lett.* 29 (2004) 2154.
- [68] S. Paoloni, J. Hein, T. Topfer, H. G. Walther, R. Sauerbrey, D. Ehrt, and W. Wintzer, *Appl. Phys. B* 78 (2004) 415.
- [69] G. H. Haertling, *J. Am. Cer. Soc.* 82 (1999) 797.
- [70] S. Murakami, M. Herren, M. Morita, S. Ohkubo, and T. Suzuki, *J. Lumin.* 66-67 (1995) 294.
- [71] A. S. S. de Camargo, *Caracterização espectroscópica de possíveis meios ativos para lasers de Nd^{3+} e Tm^{3+}* , IFSC/USP, São Carlos-SP, 2003
- [72] J. Lu, H. Yagi, K. Takaichi, T. Uematsu, J. F. Bisson, Y. Feng, A. Shirakawa, K. I. Ueda, T. Yanagitani, and A. A. Kaminskii, *Appl. Phys. B* 79 (2004) 25.
- [73] J. Wisdom, M. Digonnet, and R. L. Byer, *Phot. Spec.* 38 (2004) 50.
- [74] A. Ikesue, *Opt. Mater.* 19 (2002) 183.
- [75] A. Ikesue, T. Kinoshita, K. Kamata, and K. Yoshida, *J. Am. Cer. Soc.* 78 (1995) 1033.

- [76] J. Ballato, R. Esmacher, R. Schwartz, and M. Dejneka, J. Lumin. 86 (2000) 101.
- [77] A. S. S. de Camargo, L. A. D. Nunes, I. A. Santos, D. Garcia, and J. A. Eiras, J. Appl. Phys. 95 (2004) 2135.
- [78] A. A. Sprogis, A. E. Krumin, A. R. Shternberg, and L. N. Skuya, Izves. Akad. NSSF 41 (1977) 631.
- [79] S. Murakami, M. Herren, D. Rau, and M. Morita, Inorg. Chim. Acta 300 (2000) 1014.
- [80] S. M. Lima, A. S. S. de Camargo, L. A. O. Nunes, T. Catunda, and D. W. Hewak, Appl. Phys. Lett. 81 (2002) 589.
- [81] S. M. Lima, *Espectroscopia de lente térmica e de lente de população em sólidos dopados com íons terras-raras*, IFSC/USP, São Carlos-SP, 2003
- [82] N. F. Mott, E. A. Davis, and R. A. Street, Philosoph. Mag. 32 (1975) 961.
- [83] A. S. S. de Camargo, E. R. Botero, D. Garcia, J. A. Eiras, and L. A. O. Nunes, Appl. Phys. Lett. 86 (2005) 152905.
- [84] S. M. Lima, J. A. Sampaio, T. Catunda, A. C. Bento, L. C. M. Miranda, and M. L. Baesso, J. Non-Cryst. Solids 273 (2000) 215.
- [85] C. Jacinto and T. Catunda, J. Phys. IV 125 (2005) 229.
- [86] J. H. Campbell and T. I. Suratwala, J. Non-Cryst. Solids 263 (2000) 318.
- [87] S. A. Payne, C. D. Marshall, A. Bayramian, G. D. Wilke, and J. S. Hayden, Appl. Phys. B 61 (1995) 257.
- [88] C. A. Klein, Appl. Phys. Lett. 87 (2005) 231117.
- [89] S. M. Lima, T. Catunda, R. Lebullenger, A. C. Hernandez, M. L. Baesso, A. C. Bento, and L. C. M. Miranda, Phys. Rev. B 60 (1999) 15173.

Capítulo 5

5. Novo Método para Determinação de η e ds/dT Usando a Técnica de LT

Como discutido no capítulo anterior, vários métodos têm sido usados para a determinação da eficiência quântica de fluorescência (η), no entanto, a maioria deles apresenta diversas dificuldades, e poucos deles são confiáveis. As dificuldades vão de calibração no experimento a arranjos experimentais complicadíssimos e até mesmo a necessidade de conhecimento de concentração absoluta de íons dopantes. Portanto, um método confiável e de fácil manejo faz-se necessário. Neste capítulo apresentaremos uma abordagem nova para a determinação de η e também de coeficientes termo-ópticos (ds/dT or dn/dT) e fazemos uma comparação com aqueles já usados por LT (AR e MW). Com esse novo método estudamos os sistemas vítreos Q-98, ZBLAN e PGIZCa dopados com Nd^{3+} onde analisamos os efeitos de *quenching* de concentração. Estudos também foram realizados em vidros fosfatos dopados com Yb^{3+} , onde investigaremos a influência de radicais de OH sobre a eficiência de fluorescência.

5.1. Método *Normalized Lifetimes* (NL) por LT para Determinação de η e ds/dT .

Devido ao efeito de *quenching* de concentração,¹ η e τ (tempo de vida experimental) são fortemente dependentes da concentração de íons na matriz hospedeira. Portanto, levando em conta que $\eta = \tau/\tau_{\text{rad}}$ e que τ_{rad} independe da concentração de íons dopantes, podemos escrever uma relação para as eficiências quânticas de duas concentrações N e r numa mesma matriz da seguinte forma:

$$\eta_N = \eta_r \frac{\tau_N}{\tau_r} = \eta_r \cdot \Gamma(N_t) . \quad (5.1)$$

onde $\Gamma(N_t) = \tau_N/\tau_r$ é a razão dos tempos de vida, que é também dependente da concentração.

Relembrando que o sinal de LT normalizado pela potência absorvida é dado por $\Theta = C \left(1 - \eta \langle \lambda_{em}^{-1} \rangle \lambda_{exc} \right)$ [Eq. (4.6)], em que η é a eficiência quântica de fluorescência, que é dependente da concentração, e $C = (\lambda_p K)^{-1} ds/dT$, então teremos:

$$\Theta = C \left[1 - \left(\eta_r \langle \lambda_{em}^{-1} \rangle \lambda_{exc} \right) \Gamma(N_t) \right] . \quad (5.2)$$

Portanto, se C for independente da concentração do dopante, podemos fazer uso de um conjunto de concentrações de íons numa mesma matriz, e então tomando uma delas como referência para normalização dos tempos de vida experimental (no caso essa referência estou

¹ *Quenching* de concentração (do inglês “concentration quenching”) é o termo usado para supressão de luminescência devido à concentração, ou seja, à interação entre íons do mesmo tipo, como discutido no Cap. 2.

chamando η_r), a partir do gráfico de Θ versus $I(N_l)$ podemos obter η_r e a constante C . De η_r e $I(N_l)$ por meio da Eq. (5.1) obtemos a dependência de η com a concentração; e com a constante C podemos calcular ds/dT , desde que K seja conhecido.

Este método para determinação de η foi originalmente proposto por Quimby e Yen [1] num experimento de fotoacústica. No entanto, na técnica fotoacústica é muito difícil comparar amostras desde que o acoplamento acústico pode variar de uma para outra, sendo até difícil a reprodutividade de resultados numa mesma amostra [2, 3].

Materiais dopados com Nd^{3+} são sistemas excelentes para checarmos o mérito deste método, desde que seus mecanismos de fluorescência são extensivamente estudados em diversos hospedeiros [4, 5] e normalmente eles apresentam apenas um nível luminescente: $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_J$ com $J = 15/2, 13/2, 11/2$ e $9/2$.

Daqui em diante nos referiremos a este novo método como *Normalized Lifetimes* (NL).

Nós escolhemos três tipos de vidros dopados com Nd^{3+} para testar o método NL, cada um deles com quatro concentrações de Nd^{3+} . Com o objetivo de comparação, η foi também determinado pelos métodos AR [6, 7] e MW [8] e também usando a teoria de Judd-Ofelt [9, 10], parte dos dados já apresentados no capítulo anterior.

Também aplicamos o método NL em vidros dopados com Yb^{3+} para estudarmos a influência de radicais de OH. A diferença entre eles foi apenas o ambiente de preparação, como discutido no capítulo 2, ou seja, um deles foi preparado em atmosfera de nitrogênio, de forma que radicais de OH são quase totalmente eliminados; e o outro em atmosfera normal, sem controle, o qual provavelmente conterá bastante $\text{OH}^\cdot$.

5.1.1. Determinação de η e ds/dT de Vidros Dopados com Nd^{3+} Usando o Método NL

Os valores de $\langle \lambda_{em}^{-1} \rangle$ já havíamos previamente determinado por medidas de luminescência no infravermelho. Os tempos de vida do nível $^4F_{3/2}$ foram medidos usando um laser de Ti:Safira sintonizado em 808 nm modulado por um *shutter* mecânico. O sinal transiente foi dispersado por um monocromador e enviado para um osciloscópio. Seus valores foram então obtidos usando a Eq. (2.39). Também os determinamos por meio de um simples decaimento exponencial e os resultados apresentaram um bom acordo com uma precisão de $\sim 5\%$.

Para determinarmos os valores de η nós medimos Θ e os tempos de vida para todas as concentrações num único comprimento de onda de excitação. Nessas medidas cuidados foram tomados para trabalharmos num regime de potência onde não existissem efeitos não lineares, tais como conversão ascendente Auger (tratado no Capítulo 6) e saturação da absorção [11-13]. Portanto, comportamentos lineares de θ com P_{in} foram observados em todas as medidas [Eq. (3.3)] e a inclinação da curva de θ versus P_{in} foi usada para obter Θ . Na Figura 5. 1 (a), (b) e (c) mostramos os resultados experimentais para os três tipos de vidros: fluorozirconato (ZBLAN), fluoroindato (PGIZCa) e fosfato (Q-98), respectivamente. Como esperado pela Eq. (5.2), os dados experimentais ajustam bem com uma linha reta, validando a suposição que C e $\langle \lambda_{em}^{-1} \rangle$ são constantes (independente da concentração).

Embora a escolha da amostra referência seja arbitrária (aquela com tempo de vida τ_r e eficiência quântica η_r), nós escolhemos como referência a amostra com menor concentração de cada conjunto. Consequentemente, as amostras com $I = 1$ tem maior η e menor Θ . Dos ajustes teóricos dos dados da Figura 5. 1 obtivemos os valores de $\eta(N_i)$ e as constantes C 's.

Na Tabela 5. 1 e Tabela 5. 2 apresentamos os resultados. Também apresentamos para comparação os valores obtidos pelos métodos AR, MW e teoria de Judd-Ofelt.

Figura 5. 1: Θ versus o parâmetro de tempos de vida normalizados para os vidros a) ZBLAN; b) PGIZCa; e c) Fosfato (Q-98). As linhas são ajustes lineares. Os comprimentos de onda de excitação foram 797 nm para o ZBLAN e PGIZCa, e 801,6nm para o Q-98.

Tabela 5. 1: Comparação dos parâmetros C e ds/dT determinados pelos métodos: Amostra referência (AR), multiwavelength (MW) e normalized lifetimes (NL). Os resultados obtidos pelos métodos AR e MW foram apresentados no capítulo anterior.

AMOSTRA	$C = (\lambda_p K)^{-1} ds/dT \text{ (W}^{-1} \text{)}$			ds/dT (10^{-6} K^{-1})
	AR	MW	NL	
Q-98 (Kigre)		$3,9 \pm 0,1$	$4,1 \pm 0,1$	$1,31 \pm 0,03$
ZBLAN	$-13,3 \pm 0,3$	$-13,7 \pm 0,9$	$-12,5 \pm 0,8$	$-6,1 \pm 0,4$
PGIZCa	$-3,6 \pm 0,2$	$-3,6 \pm 0,1$	$-3,7 \pm 0,1$	$-2,4 \pm 0,1$

ds/dT foi calculado usando o valor de C determinado pelo método NL.

Tabela 5. 2: Valores de η para os vidros Q-98, ZBLAN, PGIZCa e LSCAS determinados por Judd-Ofelt (JO), Amostra referência (AR), multiwavelength (MW) e normalized lifetimes (NL).

AMOSTRA	N_t (10^{20}cm^{-3})	τ (μs)	Eficiência Quântica de Fluorescência			
			JO	AR $\pm 15\%$	MW	NL $\pm 10\%$
Q-98 (Fosfato) $\tau_{\text{rad}} = 392 \mu\text{s}$	1,1	346	0,88		0,91 $\pm$ 0,05	0,90
	3,3	300	0,77			0,78
	6,7	202	0,52			0,53
	10,3	186	0,47			0,48
ZBLAN (Fluorozirconato) $\tau_{\text{rad}} = 520 \mu\text{s}$	0,9	515	1,03	0,99	0,99 $\pm$ 0,03	0,99
	1,9	460	0,92	0,80		0,88
	3,5	380	0,76	0,65		0,73
	5,2	260	0,52	0,49		0,50
PGIZCa (Fluoroindato) $\tau_{\text{rad}} = 444 \mu\text{s}$	1,2	421	0,94	0,94		0,89
	2,3	367	0,82	0,80	0,76 $\pm$ 0,03	0,78
	4,2	248	0,55	0,67		0,52
	6,5	164	0,37	0,48		0,48
LSCAS (Aluminato) $\tau_{\text{rad}} = 349 \mu\text{s}$	1,3	300	0,93		0,86	
	2,6	260	0,84		0,82	
	5,3	170	0,54		0,61	
	6,6	137	0,44		0,44	

Como também comentado no capítulo anterior, η pode ser determinado a partir de Θ sem a necessidade de amostra referência se o fator C , ou seja, K e ds/dT forem conhecidos. No entanto, normalmente eles não são disponíveis na literatura, ou na maioria das vezes quando são, ds/dT é determinado por outro método, o qual apresenta um valor diferente daquele obtido por LT [14-16].² Nesta perspectiva, os métodos NL e MW são atrativos porque eles permitam a determinação de η e também de ds/dT (por meio de C), à partir do

² Por exemplo, usando métodos interferométricos.

ajuste linear dos dados experimentais de Θ versus Γ ou λ_{exc} , respectivamente. Em ambas as abordagens, a precisão dos resultados pode ser melhorada aumentando o número de pontos experimentais na linha. No método MW isto pode ser feito cobrindo um intervalo amplo de comprimento de onda de excitação. No entanto, o uso de vários lasers requer novos alinhamentos dos experimentos, determinação dos parâmetros m e V para cada λ_{exc} , etc. Isto torna o método MW muito árduo (cansativo). Além disso, ele é particularmente bom para sistemas dopados com Nd^{3+} , que apresentam muitas linhas de absorção e apenas um nível emissor.

A principal vantagem do método NL comparado ao MW é sua simplicidade, desde que ele requer apenas um λ_{exc} . Dessa forma, ele pode ser aplicado para outros íons como Yb, Cr, Ti e qualquer um outro que apresente apenas um nível emissor naquele comprimento de onda de excitação e uma boa variação dos tempos de vida ($\sim 50\%$) com a concentração [17]. Além disso, se obtém η não apenas de uma concentração e sim, de um conjunto. Também se deve enfatizar que nenhuma suposição necessita ser feita sobre a natureza da interação íon-íon ou íon-impureza, porque esta informação está contida nos dados de tempo de vida [1]. Também não é necessário o conhecimento das concentrações de íons, mas somente da variação dos tempos de vida com ela. Como tempos de vida na escala de micro ou milissegundos são facilmente medidos com boa precisão, a abordagem NL pode ser considerada independente de qualquer calibração; e também como a amostra tomada como referência pode ser qualquer uma do conjunto, podemos dizer, em princípio, que não necessita de referência.

Depois da discussão exposta no capítulo anterior sobre as carências dos métodos para medir η , creio que não é necessário comparar o método NL com os usados por outras técnicas. Mas vale a pena dizer que nas medidas realizadas por Quimby e Yen [1] usando o método NL com fotoacústica, eles estudaram o vidro silicato ED-2 dopado com Nd^{3+} e encontraram para baixa concentração, $\eta = 0,65 \pm 0,05$ em 514 nm e $\eta = 0,75 \pm 0,05$ em

531 nm, totalmente diferentes do previsto teoricamente pela lei do *gap* de energia [18] e determinado por esfera integradora, 0,90 [19].

A principal desvantagem do método NL é a necessidade de um conjunto de concentrações, com variação significativa nos tempos de vida. No entanto, em nossa opinião, as três variações da técnica de LT discutida até aqui (AR, MW e NL) se complementam, fazendo com que a LT se torne uma ferramenta poderosíssima para caracterização de materiais ópticos.

5.1.2. *Quenching* da luminescência devido à Concentração

A taxa de decaimento total é dada pela soma das contribuições radiativa e não-radiativa como $\tau_{\text{exp}}^{-1} = \tau_{\text{rad}}^{-1} + \tau_{\text{nr}}^{-1}$. Em sólidos dopados com Nd^{3+} , o decaimento não-radiativo normalmente é atribuído à presença de radicais de OH^- ou outras impurezas como metais de transição ou outros terras-raras, relaxação por multifônons e *quenching* devido à concentração (interação entre íons da mesma espécie), como discutido no capítulo 2. Quando se aumenta a concentração de íons dopantes geralmente se observa um decréscimo em η , como visto na Tabela 5. 2, pois as interações entre íons ou íons-impurezas se tornam importantes [4]. Note que Θ é proporcional ao calor gerado na amostra. Então, o aumento dele com a concentração de Nd^{3+} , como mostrado na Figura 5. 1, é uma indicação do decréscimo de η .

Na Figura 5. 2 temos os tempos de vida em função da concentração de íons de Nd^{3+} , para três famílias de vidros: fluoretos (PGIZCa e ZBLAN), aluminossilicato (LSCAS) e fosfatos (Q-98). A linha sólida é o ajuste com a Eq. (2.13) de onde obtivemos os parâmetros τ_0 , Q e p , os quais são apresentados na Tabela 5. 3. Os valores para os vidros fosfatos LG-750 e LHG-8 são apenas para efeito de comparação. Todos os vidros apresentam $p \approx 2$, como

observado em trabalhos anteriores com fosfatos e fluoretos [4, 20, 21]. Este valor para p é, em princípio, esperado teoricamente para processos de transferência de energia envolvendo pares de íons [4, 5]. O parâmetro Q (em unidades de 10^{20} cm^{-3}) varia entre 5-10 para fosfatos e ultrafosfatos (8,8 para o Q-98) e entre 4-8 para fluoretos [4, 20]. Muitos trabalhos na literatura usam a teoria de Judd-Ofelt [9, 10] para calcular a eficiência quântica de vidros dopados com Nd^{3+} por $\eta_{JO} = \tau_{exp}/\tau_{rad}$. Nós usamos este método para calcular η_o (eficiência no limite de concentração zero) a partir de τ_o obtido da Figura 5. 2. Os resultados são também apresentados na Tabela 5. 3.

Figura 5. 2: Tempo de vida de fluorescência do nível $^4F_{3/2}$ em função da concentração de Nd^{3+} para os vidros PGIZCa, LSCAS, ZBLAN e Q-98. As linhas sólidas são ajustes com a Eq. (2.13), de onde obtivemos os parâmetros τ_o , Q e p .

Tabela 5. 3: Tempo de vida radiativo (τ_{rad}) e no limite de concentração zero (τ_0), parâmetro de quenching (Q), parâmetro p e eficiência quântica no limite de concentração zero (η_0).

AMOSTRA	τ_{rad} (μs)	τ_0 (μs)	Q (10^{20} cm^{-3})	p ($\pm 10\%$)	η_0
PGIZCa	444	409	4,7	1,9	0,92
ZBLAN	520	519	5,3	2,2	1,00
LSCAS [22]	349	310	5,8	1,9	0,89
Q-98	392	357	8,8	2,1	0,91
LG-750 [20]	367	383	5,7	2,3	1,04
LHG-8 [20]	351	365	8,4	-	1,04

Na Figura 5. 3 temos a eficiência quântica de fluorescência versus a concentração de Nd^{3+} , obtida com o método NL. As curvas sólidas são ajustes usando a Eq. (2.40) com C_{DA} e W_{mf} deixados como parâmetros ajustáveis. Para o vidro Q-98 nós usamos $C_{DD} = 4,6 \times 10^{-39} \text{ cm}^6/\text{s}$ obtido para o vidro fosfato LG-750 [23], o qual é similar ao do vidro fosfato LHG-8, $C_{DD} = 4,7 \times 10^{-39} \text{ cm}^6/\text{s}$ [24]. Para o ZBLAN e PGIZCa, os valores de C_{DD} foram calculados a partir dos espectros de emissão e absorção através da Eq. (2.27).

Figura 5. 3: Eficiência quântica de fluorescência (η) obtida pelo método NL em função da concentração de íons de Nd^{3+} , para os vidros Q-98, ZBLAN e PGIZCa. As linhas sólidas são ajustes com as Eq. (2.40), onde os únicos parâmetros ajustáveis foram W_{mf} e C_{DA} .

Para efeito de comparação com o parâmetro de *quenching* Q , nós calculamos a concentração crítica (N_c) definida pela Eq. (2.43). Todos os resultados são apresentados na Tabela 5. 4.

Tabela 5. 4: Parâmetros espectroscópicos para os vidros Q-98, ZBLAN e PGIZCa dopados com Nd^{3+} .

PARÂMETRO (UNIDADE)	VIDROS		
	Q-98	ZBLAN	PGIZCa
$A_{rad} (s^{-1})$	2550	1922	2250
$W_{mf} (s^{-1})$	255±188	0 ^{b)}	107±201
$\eta_o = A_{rad}/(A_{rad}+W_{mf})$	0,91	1,00	0,92
$C_{DD} (10^{-39} \text{ cm}^6/\text{s})$	4,62 ^{a)}	3,0	2,8
$C_{DA} (10^{-41} \text{ cm}^6/\text{s})$	0,28	1,1	1,6
$C_{DA}/C_{DD} (10^{-3})$	0,61	3,66	5,71
$N_c (10^{20} \text{ cm}^{-3})$	10,6	7,3	7,3
$Q (10^{20} \text{ cm}^{-3})$	8,8	5,3	4,7
p	2,1±0,2	2,2 ±0,2	1,9 ± 0,2

^{a)} Dado da Ref. [23]; ^{b)} W_{mf} foi fixado como sendo zero para este tipo de vidro porque η para baixa concentração é 1.

Como esperado, os comportamentos de η com a concentração de íons para os vidros fluoretos (ZBLAN e PGIZCa) são similares, mas muito diferentes daquele obtido para o fosfato (Q-98). O parâmetro de *quenching* do Q-98 é muito mais fraco em comparação com os fluoretos. Embora C_{DD} seja ~60% maior no Q-98, a razão C_{DA}/C_{DD} é ~8 vezes menor. Portanto, parece-nos que a diferença principal entre essas famílias de vidro está mais em C_{DA} do que em C_{DD} . De fato, através de análises teóricas temos notado que o efeito de *quenching* é principalmente governado por C_{DA} . Note que a expressão de Förster-Dexter [Eq. (2.38)] tem apenas C_{DA} , enquanto a que envolve migração (B e Y-T) tem os dois C_{DA} e C_{DD} ; e que apenas a de F-D é que leva o decaimento a ser não-exponencial. Com relação aos parâmetros Q e N_c , os valores de Q obtidos a partir do ajuste dos dados da Figura 5. 2 são menores que os respectivos N_c 's, calculados a partir de C_{DD} e C_{DA} (Tabela 5. 4). Além disso, a razão Q/N_c é

menor para os fluoretos que para o Q-98 devido ao valor maior de C_{DA}/C_{DD} dos fluoretos. Portanto, os dados experimentais corroboram as principais características descritas pela análise teórica.

É interessante investigarmos a confiabilidade dos dados obtidos usando a teoria de Judd-Ofelt. Neste caso, determinamos novamente o parâmetro p por meio da relação $(\eta_o/\eta)-1 = (N_t/Q)^p$, derivada da Eq. (2.13), onde usamos os resultados de eficiência quântica (η) obtidos por LT (método NL) juntamente com os valores de η_o determinados com τ_{rad} de Judd-Ofelt e τ_o da Figura 5. 2. Os resultados são apresentados na Figura 5. 4. Como pode ser visto nesta figura, os valores obtidos para p (~ 2) estão em bom acordo com aqueles apresentados na Tabela 5. 3 e Tabela 5. 4, obtidos a partir dos tempos de vida experimentais. Isto mostra que a técnica de LT e a teoria de Judd-Ofelt descreve *quenching* de concentração muito bem, no caso dos vidros LSCAS, ZBLAN, PGIZCa e Q-98. É importante enfatizar que em alguns casos a teoria de Judd-Ofelt superestima a taxa radiativa, por exemplo, Caird *et al.* [23] obtiveram para o vidro fosfato LG-750 $\tau_o > \tau_{rad}$, o que é uma inconsistência.

Figura 5. 4: $(\eta_o/\eta)-1$ versus concentração de Nd^{3+} para os vidros PGIZCa, ZBLAN, Q-98 e LSCAS. As linhas são ajustes lineares para determinação do parâmetro p , o qual é mostrado.

5.2. Estudo da Influência de Radicais de OH sobre a Eficiência de Fluorescência de Vidros Fosfatos dopados com Yb^{3+}

Materiais dopados com Yb^{3+} têm atraído muitos pesquisadores devido às características desse íon e a possibilidade de diversas aplicações como àquelas comentadas na subseção 2.1.3. Talvez a mais cobiçada hoje seja como íon ativo para lasers de altas potências. No entanto, nesses regimes de potência, um assunto muito importante é o controle da geração de calor. O desenvolvimento de sistemas lasers de altas potências com qualidade boa no feixe gerado é amplamente comprometido por efeitos térmicos no meio de ganho. Tais efeitos térmicos são responsáveis por efeitos de lente térmica, perdas por depolarização, e até mesmo fratura do meio ativo [25-27]. Recentemente, um cristal de Yb:YAG esfriado criogenicamente foi usado para gerar eficientemente potências de saída de 165 W com boa qualidade espacial do feixe [28]. Vidros fosfatos dopados com Yb^{3+} têm sido identificados como promissores para sistemas lasers de ultra-altas potências [25]. Suas numerosas propriedades atrativas incluem: capacidade de armazenamento de energia superior, largura de banda de ganho capaz de suportar amplificação de pulsos de femtosegundos, espectro de absorção adequado para excitação com diodos de altas potências, etc.

Em sistemas dopados com Yb^{3+} , os principais processos não radiativos são: migração de energia entre íons de Yb, devido à grande superposição espectral entre as bandas de absorção e emissão, e transferência de energia (TE) para impurezas conduzindo a forte geração de calor. A migração sozinha não resulta em perdas da excitação, mas aumenta a probabilidade de TE para impurezas. No caso particular de vidros fosfatos, radicais de OH constituem o canal mais importante para supressão da fluorescência e conseqüente decréscimo do tempo de vida. A frequência vibracional de grupos OH está na faixa de 2700 a 3500 cm^{-1} [29], que é bem maior que as energias de fônons típicas de matrizes vítreas, que fica na região

de 300 a 1500 cm^{-1} . A transição do Yb^{3+} ($^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}$) necessita, em princípio, de apenas três fônons de OH, sendo um processo muito mais eficiente que decaimento por multifônons, que no caso do Yb^{3+} é desprezível. As principais fontes para presença de impurezas de OH^{-1} devem ser a preparação inicial e o processo de fabricação (misturas, ambiente, etc) dos materiais. O desenvolvimento de técnicas novas para controlar eficientemente e reduzir a quantidade de OH em vidros tem sido bastante pesquisada [30, 31].

Nesta seção nós combinamos medidas de LT e luminescência para determinar as propriedades termo-ópticas, investigar a geração de calor e as influências de impurezas (TE íons-impurezas) em vidros fosfatos dopados com Yb^{3+} . Para isto, dois conjuntos de amostras foram preparados como discutido na seção 2.5.2. Aos dois conjuntos de vidros denominamos Set A e Set N. O Set A foi preparado em condições ambientais normais (Ar), sem preocupação de remover a presença de OH^{-} ; enquanto o Set N foi preparado em atmosfera de N_2 .

5.2.1. Uso do Método NL de LT em Vidros Fosfatos Dopados com Yb^{3+} : Luminescência e Propriedades Térmicas

Na Figura 5. 5 apresentamos os espectros de transmissão no infravermelho próximo na região de 2000 a 4000 cm^{-1} para amostras típicas dos Sets A e N. Em vidros fosfatos as associações diferentes de OH resultam numa banda bastante ampla, estendendo-se de 2700 a 3700 cm^{-1} . Como podemos ver nesta figura, o Set A na região de 2500 a 3200 cm^{-1} exibe uma absorção muito forte comparado ao Set N, demonstrando que a quantidade de OH^{-} é eficientemente reduzida pelo uso de atmosfera de N_2 . O espectro do Set N é similar ao de outros vidros fosfatos previamente reportados [32]. Nós calculamos o coeficiente de absorção em 3000 cm^{-1} para os vidros dos dois conjuntos: $\alpha_{\text{OH}} = 13,0$ e 1,2 cm^{-1} foram obtidos para as

amostras do Set A e N, respectivamente, indicando que a quantidade de OH^- é ~ 11 vezes maior no Set A. Comenta-se na literatura que para se obter ótima performance laser, a absorção de OH^- em 3000 cm^{-1} deve ser menor que 2 cm^{-1} , como é em vidros fosfatos comerciais (LHG-8 e LG-770) utilizados para lasers de alta potência [20], e também em nossas amostras do Set N. Para vidros ultrafosfatos [33] e germanoteluretos [34] tem sido observado que a seção de choque de absorção de grupos OH são iguais e correspondem a $8,2 \times 10^{20}\text{ cm}^2$. Então, considerando esta seção de choque, a quantidade de OH^- em nossas amostras foi estimada em $\sim 1,5 \times 10^{19}\text{ cm}^{-3}$ e $1,6 \times 10^{20}\text{ cm}^{-3}$ para o Set N e A, respectivamente.

Figura 5. 5: Espectros de transmissão no infravermelho para amostras típicas preparadas em condições ambientais normais (Set A) e em atmosfera de N_2 (Set N).

Para compararmos as emissões dos dois conjuntos de amostras, medidas de luminescência no infravermelho foram realizadas no laboratório do Prof. Luiz Antonio de O. Nunes, onde a fonte de excitação foi um laser de diodo operando em 808 nm. Todo cuidado foi tomado para mantermos as mesmas condições experimentais nas medidas de todas as amostras, para podermos comparar as emissões delas. A emissão foi dispersada por um monocromador Czerny-Turner acoplado com uma fotomultiplicadora para detectar o sinal. Na

Figura 5. 6 (a) temos espectros de emissão e absorção típicos das amostras estudadas. Existe uma considerável superposição entre a emissão e a absorção na região de 950 a 980 nm, que favorece dois processos bem conhecidos: migração de energia dentre íons de Yb^{3+} e *radiation trapping*, os quais foram discutidos no capítulo 2. Cabe comentarmos que nenhuma diferença nos espectros das amostras foi detectada, indicando que a presença de grupos OH não muda significativamente a matriz hospedeira. Os dados da Figura 5. 6 (b) correspondem às áreas integradas das luminescências como função da concentração de Yb^{3+} , para os dois conjuntos de amostras. Para todas as amostras estudadas, o Set N apresentou sempre emissão mais forte que o Set A, no entanto, a diferença é bem mais pronunciada para as maiores concentrações. Levando em conta que ambos os conjuntos de amostras apresentam mesma composição nominal e concentrações de Yb^{3+} , os resultados da Figura 5. 6 (b) indica que o Set N tem menores taxas não-radiativas. Este efeito é, portanto, atribuído à quantidade de OH menor no Set N.

Figura 5. 6: (a) Espectros de emissão e absorção do Yb^{3+} correspondentes à transição $^2F_{5/2} \leftrightarrow ^2F_{7/2}$ para amostras típicas dos Sets A e N. (b) Área integrada da luminescência do Yb^{3+} versus a concentração de Yb^{3+} para os dois conjuntos de amostras. As linhas em (b) são apenas guias para os olhos.

Dos espectros mostrados na Figura 5. 6 temos boas informações apenas qualitativas. Para analisarmos melhor e quantificarmos o efeito do OH^- , nós usamos o método NL de LT para determinar as eficiências quânticas de fluorescência dos dois conjuntos de amostras. Para

isto os tempos de vida de todas as amostras foram medidos usando o terceiro harmônico de um laser pulsado de Nd:YAG, com taxa de repetição de 10 Hz e largura de 5 nm. Os decaimentos transientes foram então dispersados por um monocromador e armazenados num osciloscópio para análise no computador. Os resultados são mostrados na Figura 5. 7. Como é visto, há uma diminuição dos tempos de vida de ambos os conjuntos de amostras quando a concentração aumenta. As amostras do Set N apresentam tempo de vida maior para todas as concentrações, embora a diferença diminua com o aumento da concentração.

Figura 5. 7: Tempo de vida experimental do nível $^2F_{5/2}$ versus a concentração de Yb^{3+} para os conjuntos de amostras A e N. As linhas são apenas guias para os olhos.

As medidas de LT foram realizadas com um laser de Ti:Safira em 975 nm como fonte de excitação. Como laser de prova usamos um HeNe em 632,8 nm. Na Figura 5. 8 mostramos $\Theta = -\theta/P_{\text{abs}}$ em função do parâmetro de tempos de vida normalizado Γ , para os dois conjuntos de amostras. Como pode ser visto, comportamentos lineares foram observados, como esperado pela Eq. (5.2). Dos ajustes lineares encontramos η_r de cada conjunto de amostra, referente à menor concentração, pois os tempos de vida destas amostras menos concentradas foram usados para normalização dos demais. Então, com η_r e Γ determinamos as eficiências em função da concentração. Os resultados são apresentados na Figura 5. 9. Também

determinamos η calculando o tempo de vida radiativo por meio do método da reciprocidade, como descrito no capítulo 4, e usando-o na relação $\eta = \tau_{\text{exp}}/\tau_{\text{rad}}$. O valor obtido foi $\tau_{\text{rad}} = 1,27$ ms. Os resultados estão também mostrados na Figura 5. 9, os quais apresentam um excelente acordo com os obtidos por LT.

Figura 5. 8: Sinal de LT normalizado pela potência absorvida (Θ) versus o parâmetro de tempos de vida normalizado (Γ) para amostras dos Sets A e N, com $\lambda_{\text{exc}} = 975$ nm. As linhas sólidas são ajustes lineares.

Figura 5. 9: Eficiência Quântica de Fluorescência versus a concentração de Yb^{3+} para os Sets A e N. Os símbolos fechados correspondem aos dados obtidos por LT ($\lambda_{\text{exc}} = 975$ nm) e os abertos por medidas de tempos de vida.

Da análise dos transientes de LT determinamos a difusividade como sendo $D = (2,6 \pm 0,2) \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ para ambos os conjuntos de amostras. Usando a densidade e o calor específico calculamos $K = (7,6 \pm 0,6) \times 10^{-3} \text{ W/cmK}$. Complementando, com as constantes C 's obtidas a partir dos ajustes da Figura 5. 8, juntamente com a condutividade térmica, determinamos $ds/dT = (2,0 \pm 0,2) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ para os dois conjuntos de amostras na margem de erro apresentada. Esses valores são bem parecidos com aqueles de outros fosfatos apresentados na Tabela 4.5.

5.2.2. Transferência de Energia Yb^{3+} - Impurezas

O decréscimo observado de η com a concentração de Yb^{3+} deve ser atribuído à redução das distâncias inter-iônicas. Neste sentido, migração de energia entre íons de Yb seguido por acoplamentos com radicais de OH tornam-se mais provável de ocorrer. Consequentemente, uma parte maior da energia de excitação original é convertida em calor. A diferença entre η para os dois conjuntos de amostras A e N pode ser atribuída a menor quantidade de OH^- do Set N, como mostrado no espectro de transmissão. Os vidros fosfatos obtidos em atmosfera normal podem facilmente reagir com vapor de água durante a fusão, produzindo correntes de radicais de OH. Neste sentido, alguns procedimentos técnicos têm sido reportados para reduzir a quantidade de OH^- de vidros [35]. Um outro ponto importante a ser considerado, especialmente em materiais dopados com Yb^{3+} , é o efeito de *radiation trapping* [29], que leva à superestimação de τ_{exp} e portanto de η . Em nossas medidas de tempo de vida tomamos cuidados para evitar esse efeito, como por exemplo, usamos amostras pequenas e as excitamos próxima a lateral onde a luminescência estava sendo coletada; e também nenhuma mudança foi observada na forma do espectro de emissão quando aumentando a concentração.

Desde que $W_T = W_{rad} + W_{nr}$, a taxa de decaimento não radiativo (W_{nr}) pode ser encontrada através da seguinte relação:

$$W_{nr} = \frac{1}{\tau_{exp}} - \frac{1}{\tau_{rad}} \quad (5.3)$$

em que $W_T = 1/\tau_{exp}$ é a taxa de decaimento total obtida experimentalmente. W_{nr} origina-se de vários mecanismos, tais como: decaimento por multifônons (W_{mf}), migração de energia dentre íons de Yb^{3+} seguida por TE para impurezas, etc. Deve-se notar que não existe nenhum nível intermediário no diagrama de níveis do Yb^{3+} . Portanto, contrário ao caso do Nd^{3+} , nenhum processo de relaxação cruzada existe devido a interações Yb^{3+} - Yb^{3+} . Também W_{mf} pode ser desprezado em materiais dopados com Yb^{3+} por causa do *gap* de energia ser muito grande na transição do Yb^{3+} , exigindo mais de 8 fônons de maior energia da rede. As impurezas relevantes em sistemas dopados com Yb^{3+} são: grupos OH^- , metais de transição (Cu, Fe, Pt, etc) e traços de outros terras raras. É importante notar que todo sistema de fusão de todos os fosfatos comerciais usam recipiente de Pt, e concentrações de íon de Pt em torno de 50 ppm são frequentemente encontradas [36]. Também deve ser enfatizado que a quantidade de OH^- requerida para produzir *quenching* equivalente a de outras impurezas (metais de transição ou traços de outros terras raras) é bem maior que 50 ppm [37]. Portanto, a impureza principal contribuindo para *quenching* em nossas amostras do Set A deve ser OH^- , enquanto no Set N outras impurezas devem contribuir bastante, sendo tão importante quanto OH^- .

Na Figura 5. 10 apresentamos o comportamento de W_{nr} em função da concentração de Yb^{3+} para os Sets A e N, obtidos usando os dados de tempos de vida na Eq. (5.3). Na Figura 5. 10 (a), onde temos os resultados do Set A, W_{nr} cresce quase linearmente com a concentração de Yb^{3+} , enquanto para o Set N claramente se vê um comportamento não-linear. Outra informação que tiramos observando esses gráficos é que para concentrações de Yb^{3+}

(N_{Yb}) menores que 3×10^{20} íons/cm³, W_{nr} do Set A é mais de um ordem de grandeza maior que o corresponde valor do Set N. No entanto, para as maiores concentrações observamos que W_{nr} do Set N é basicamente metade daquela do Set A.

Figura 5. 10: Taxa de decaimento não radiativo total para os Sets (a) A e (b) N versus a concentração de Yb^{3+} . A linha sólida em (a) é o ajuste linear com a função $y = a.x$; e em (b) é apenas guia para os olhos.

Migração de energia é um mecanismo não radiativo ressoante que aumenta a probabilidade de supressão da luminescência por impurezas. A taxa de TE entre íons de Yb^{3+} e impurezas pode ser descrita pelo modelo de TE de Förster-Dexter para interação dipolo-dipolo ressoante, dada pela Eq. (2.22) [38, 39], que podemos escrever de uma forma mais simplificada como [36, 37]:

$$W_{DA} = W_{nr} = \frac{G}{R_{DA}^6} \int \sigma_D^{em}(\lambda) \sigma_A^{abs}(\lambda) d\lambda, \quad (5.4)$$

em que a integral descreve a superposição espectral entre as formas de linha de emissão do doador (no caso, dos íons de Yb^{3+}) e a de absorção do aceitador (OH^- e/ou outras impurezas); G é uma constante para uma dada composição vítrea e R_{DA} a distância internuclear entre doador e aceitador. Se os íons doadores e aceitadores são distribuídos homogeneamente no

vidro, então a dependência de R_{DA} na Eq. (5.4) pode ser reescrita em termos das concentrações de íons numa forma experimentalmente mais útil (interação dipolo-dipolo):

$$W_{nr} = W_{DA} = G' N_D N_A \quad (5.5)$$

onde G' é uma constante para ser empiricamente determinada e N_D e N_A são as concentrações de íon doador e aceitador, respectivamente.

O comportamento linear observado na Figura 5. 10 para o Set A pode ser atribuído a TE W_{DA} , onde os íons excitados de Yb^{3+} correspondem aos doadores e as impurezas, principalmente de OH^- , aos aceitadores. Este comportamento é similar ao observado na TE de Nd^{3+} para OH^- em vidros fosfatos, os quais foram amplamente estudados variando as concentrações de Nd^{3+} e OH^- [20, 21, 31, 36, 37]. Desses estudos os autores concluíram que a taxa de decaimento é aproximadamente proporcional ao produto das concentrações de Nd^{3+} e OH^- . Desde que a concentração de OH^- é normalmente estimada com o coeficiente de absorção (α_{OH}) em 3000 cm^{-1} [31], a taxa de TE devido a OH^- é expressa por $W_{OH} = Q_{OH} \cdot N_{Nd} \cdot \alpha_{OH}$, em que Q_{OH} é o fator de *quenching* de concentração devido à OH^- e N_{Nd} é a concentração de Nd^{3+} . Por exemplo, Campbell *et al.* [20, 36, 37] obtiveram $Q_{OH} = 30\text{ Hz/cm}^{-1}$ por 10^{20} íons de Nd/cm^3 . Esta relação prevê $W_{OH} [\text{Hz}] \approx 390 \cdot N_{Nd}$ para $\alpha_{OH} = 13\text{ cm}^{-1}$. Este comportamento é similar ao observado na Figura 5. 10 (a) para as amostras do Set A: $W_{nr} [\text{Hz}] \approx 290 \cdot N_{Yb}$, onde N_{Yb} é a concentração de Yb^{3+} em unidades de 10^{20} íons/ cm^3 . Por outro lado, foi também observado que para concentrações de Nd^{3+} (N_{Nd}) menores que 3×10^{20} íons/ cm^3 , os dados experimentais não seguem uma dependência linear com N_{Nd} , alcançando um platô em $W_{OH} [\text{Hz}] \approx 65 [\text{Hz/cm}^{-1}] \cdot \alpha_{OH} [\text{cm}^{-1}]$, como mostra a Figura 5. 11 [36]. Em outros trabalhos sobre vidros metafosfatos, o mesmo grupo de pesquisadores observou um platô similar de $W_{OH} = 23\text{ Hz/cm}^{-1}$ para $N_{Nd} = 0$ [37]. Nós também observamos um platô em

$W_{nr} \approx 350$ Hz, mostrado na Figura 5. 10 (a), que normalizando por $\alpha_{OH} = 13 \text{ cm}^{-1}$ corresponde a 27 Hz/cm^{-1} .

Figura 5. 11: Fator de quenching de concentração devido à OH⁻ versus a concentração de Nd³⁺, para os vidros fosfatos LG-770 e LHG-8. Gráfico da Ref. [36].

Este comportamento não-linear, com taxa de *quenching* diferente de zero para concentração “zero”, não é esperado teoricamente como mostra a Eq. (5.5). No caso dos vidros fosfatos dopados com Nd³⁺, ele foi atribuído à correlação de grupos OH com os sítios de Nd³⁺ [36, 37]. Isto significa que a distância R_{DA} separando doador (Nd³⁺) e aceitador (OH⁻) permanece rigorosamente constante para valores pequenos de N_{Nd} . Parece que efeito de correlação similar ocorre para os íons de Yb³⁺. Além disso, nós também acreditamos que o comportamento não-linear mais pronunciado de W_{nr} versus N_{Yb} para o Set N é devido a possível presença de outras impurezas tais como íons de Pt, conduzindo a várias taxas de TE, desde que o quenching por OH⁻ exige concentração maior de OH⁻. Neste caso, a W_{nr} deve ser reescrita como uma somatória de todas as taxas de TE [36, 37] [veja Eq. (2.12)].

A razão $W_{nr}(\text{Set A})/W_{nr}(\text{Set N})$ versus a concentração de Yb³⁺ é apresentada na Figura 5. 12. Deste gráfico, na região de baixa concentração até $\sim 3 \times 10^{20}$ íons/cm³, a interação entre

íons de Yb^{3+} e grupos OH do Set A é ~ 2 ordens de grandeza maior que a interação entre Yb^{3+} e as impurezas do Set N; enquanto para os maiores valores de N_{Yb} , as duas são comparáveis.

Figura 5. 12: Razão das taxas de decaimento não radiativo dos Sets A e N versus a concentração de Yb^{3+} . No detalhe temos apenas uma ampliação da região de maiores concentrações de Yb^{3+} . As linhas sólidas são apenas guias para os olhos.

5.2.3. Espectro Térmico e Quantificação da Geração de Calor

Na Figura 5. 13 (a) apresentamos o espectro fototérmico, ou seja, θ/P_{in} versus o comprimento de onda de excitação na região correspondente à absorção do Yb^{3+} ($^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$), para duas amostras com igual concentração de Yb^{3+} ($3,0 \times 10^{20}$ íons/cm³), uma de cada conjunto de amostras. Como as amostras apresentam mesma absorção e θ/P_{in} é proporcional a ϕ , esta figura claramente ilustra que a amostra do Set A gera mais de três vezes calor que a do Set N. Para determinarmos esse número exatamente, posicionamos o laser de excitação para o pico de absorção onde o sinal de LT é mais facilmente detectado, e então, obtivemos a curva mostrada na Figura 5. 13 (b). Nesta figura temos θ versus a potência de excitação absorvida. Portanto, seu ajuste linear nos dá exatamente $\Theta = C\phi$. As constantes C's obtidas dos ajustes lineares da Figura 5. 8 são iguais. Portanto, usando $\Theta_{\text{Set N}} = (0,48 \pm 0,03)$ e

$\Theta_{\text{Set A}} = (1,70 \pm 0,05)$ calculamos que o Set A gera 3,5 vezes mais calor que o Set N, no caso, para esta concentração de Yb^{3+} ($3,0 \times 10^{20}$ íons/cm³).

Figura 5. 13: (a) Espectro fototérmico, $\theta/P_{in}(\lambda_{exc})$, e (b) variação de fase da LT (θ) versus P_{abs} , para amostras do Set A e N com igual concentração de Yb^{3+} ($3,0 \times 10^{20}$ íons/cm³). Do ajuste linear mostrado em (b) encontramos $\Theta = -\theta/P_{abs} = (0,48 \pm 0,03)$ e $(1,70 \pm 0,05)$ para os Sets N e A, respectivamente. Em (b) $\lambda_{exc} = 975$ nm.

Como já deve ter sido notado, a carga térmica (ϕ) pode ser obtida tanto a partir dos dados de tempo de vida (ϕ_{FF}) quanto usando a técnica de LT (ϕ_{LT}), através das seguintes equações:

$$\phi_{LT} = -\frac{\theta}{C.P_{abs}} = \frac{\Theta}{C}$$

$$\phi_{FL} = 1 - \frac{\tau_{exp}}{\tau_{rad}} \langle \lambda_{em}^{-1} \rangle \lambda_{exc}$$
(5.6)

em que $C = (\lambda_p K)^{-1} ds/dT$ foi determinado na Figura 5. 8 como sendo $(4,1 \pm 0,1) \text{ W}^{-1}$.

Na Figura 5. 14 mostramos a carga térmica versus a concentração de Yb^{3+} para as amostras dos Sets A e N. Desta figura, temos que ϕ varia de ~7% para ~70% no Set N, enquanto para o Set A, a correspondente variação é de ~25% para ~80%, no mesmo intervalo de concentração de Yb^{3+} . A menor geração de calor foi ~7% para $N_{Yb} = 0,23 \times 10^{20}$ íons/cm³ (amostra do Set N). Além disso, a diferença mais significativa com relação à geração de calor

dos dois conjuntos de amostras, está na região de menores concentrações de Yb^{3+} até $\sim 5 \times 10^{20}$ íons/ cm^3 . Para as maiores concentrações a diferença em ϕ é reduzida por $\sim 20\%$. Em vista desses resultados podemos dizer que radicais de OH são mais ativos para baixas concentrações de Yb^{3+} , provavelmente devido à correlação com os sítios de Yb^{3+} ; enquanto que para altas concentrações de Yb^{3+} , migração de energia dentre íons de Yb^{3+} com subsequente TE para outras impurezas é tão eficiente quanto às perdas devido a OH^- . Afirmamos isto porque as amostras do Set N, que apresentam baixíssima concentração de OH^- , mostram uma geração de calor muito forte para as maiores concentrações de Yb^{3+} .

Figura 5. 14: Fração de energia absorvida que é convertida em calor (ϕ) para as amostras dos Sets A e N versus a concentração de Yb^{3+} . Os símbolos fechados e abertos correspondem aos resultados obtidos por LT ($\lambda_{\text{exc}} = 975 \text{ nm}$) e medidas de tempo de vida, respectivamente. As linhas nos símbolos abertos são apenas guias para os olhos.

Na Figura 5. 15 temos a potência dióptrica da LT como função da potência de excitação absorvida. Deseja-se materiais com valores pequenos de D_{LT} , ou seja, que o comprimento focal da LT seja infinito (LT desprezível). Nesta figura vemos claramente que a presença de OH^- aumenta abruptamente D_{LT} , reduzindo o foco da LT.

É importante notar que existe um considerável leque de dados sobre ϕ e D_{LT} para materiais dopados com Yb^{3+} . No entanto, os experimentos que são usados na determinação desses parâmetros não são muito confiáveis. Por exemplo, alguns trabalhos usam experimento

de interferometria com sensor de medida de frente de onda (Shack-Hartmann wavefront sensor) [27, 40, 41], calorimetria [42], medidas direta do aumento de temperatura com uma câmara de infravermelho [43], interferometria com placa holográfica [44], etc.

Figura 5. 15: Potência dióptrica da LT versus a potência de excitação absorvida para amostras do Set A e N com igual concentração de Yb^{3+} ($3,0 \times 10^{20}$ íons/cm³). O comprimento de onda de excitação usado foi 975 nm.

A potência dióptrica de nossas amostras do Set N é comparável àquelas de cristais como Yb:YAG [27, 40]. Tem sido mostrado na literatura, no caso de materiais dopados com Yb^{3+} , onde não existe nenhum nível de energia adicional, que a LT é mais fraca quando o meio está sob ação laser [40, 42]. No entanto, os autores da Ref. [40] não chegaram a uma conclusão e enfatizaram o seguinte: “a presença de transferência não-radiativa deve estar conectada a impurezas ou defeitos estruturais na rede: uma investigação completa desses efeitos poderá requerer um estudo sistemático de cristais idênticos crescidos de formas diferentes para encontrar a origem física desses fenômenos”. Este foi exatamente o estudo que fizemos nos presentes vidros fosfatos dopados com Yb^{3+} , em que o efeito de OH^- foi claramente observado nos tempos de vida de fluorescência e na LT.

5.3. Conclusões do Capítulo

Em resumo, neste capítulo apresentamos uma nova abordagem usando a técnica de lente térmica para a determinação de eficiência quântica de fluorescência (η) e coeficiente termo-óptico (ds/dT). Embora existam vários métodos para a determinação de η , a maioria deles são muito imprecisos ou de arranjo experimental extremamente complicados. Portanto, uma abordagem simples, precisa e confiável se faz necessário. Com o método NL nós determinamos η em função da concentração de íons dopantes, e ainda mais ds/dT , que é um outro parâmetro relativamente complicado de se medir, por exemplo, por interferometria, ou amostra não luminescente.

Com a comparação realizada nesse capítulo podemos dizer que a técnica de LT com os métodos AR, MW e NL se torna uma ferramenta poderosíssima na determinação desses dois parâmetros, sem mencionar os demais que é possível medir com ela. O NL provavelmente não deu certo para a fotoacústica por causa das dificuldades apresentas por esta técnica na comparação de amostras, o que não é um problema para a LT.

Complementando, podemos afirmar que o vidro fosfato Q-98 tem vantagens comparado aos fluoretos estudados aqui, quando concentrações altas de Nd^{3+} são requeridas devido ao fator $Q(N_c)$ ser maior para o Q-98, o qual foi atribuído ao menor valor de C_{DA} e da razão C_{DA}/C_{DD} .

O método NL de LT foi também aplicado em vidros fosfatos dopados com Yb^{3+} . Neste caso para investigarmos a influência de radicais de OH sobre a eficiência de fluorescência do íon Yb^{3+} . Medidas de luminescência (tempo de vida) foram também realizadas de forma complementar. Neste estudo foi demonstrado que radicais de OH são fontes muito ativas de perdas não radiativas que reduzem significativamente o tempo de vida de fluorescência, a intensidade de emissão e conseqüentemente, a eficiência quântica de fluorescência.

O efeito dos processos de TE entre Yb^{3+} e impurezas têm também sido estudados nesses vidros fosfatos, no caso para concentrações baixa e alta de OH^- . Os dois conjuntos de amostras apresentam comportamentos bem diferentes como observado nas curvas de W_{nr} versus N_{Yb} . No Set A, onde existem mais OH^- , W_{nr} cresce linearmente com N_{Yb} , como esperado pelo modelo de Förster-Dexter, com taxa similar aquelas observadas para vidros fosfatos dopados com Nd^{3+} . No entanto, para o Set N um comportamento extremamente não-linear foi visto. Para baixa concentração de Yb^{3+} W_{nr} é ~ 2 ordem de grandeza maior para o Set A, enquanto para as maiores concentrações essa diferença é apenas de 2. Esses resultados mostram que a natureza de acoplamento entre Yb^{3+} e OH^- depende fortemente das concentrações de ambas espécies de íons (doadores e aceitadores). Complementando, particularmente para o Set N, outras impurezas além de OH^- devem significativamente contribuir para W_{nr} .

5.4. Referências

- [1] R. S. Quimby and W. M. Yen, Opt. Lett. 3 (1978) 181.
- [2] A. Mandelis, J. Vanniasinkam, S. Budhudu, A. Othonos, and M. Kokta, Phys. Rev. B 48 (1993) 6808.
- [3] E. Rodriguez, J. O. Tocho, and F. Cusso, Phys. Rev. B 47 (1993) 14049.
- [4] W. J. Miniscalco, in Rare Earth Doped Fiber Lasers and Amplifiers (M. J. F. Digonnet, ed.), Stanford University Press, Stanford, 1993, p. 19.
- [5] R. C. Powell, *Physics of Solid-State Laser Materials*, Springer, New York, 1998.
- [6] M. L. Baesso, A. C. Bento, A. A. Andrade, J. A. Sampaio, E. Pecoraro, L. A. O. Nunes, T. Catunda, and S. Gama, Phys. Rev. B 57 (1998) 10545.
- [7] S. M. Lima, J. A. Sampaio, T. Catunda, A. C. Bento, L. C. M. Miranda, and M. L. Baesso, J. Non-Cryst. Solids 273 (2000) 215.
- [8] S. M. Lima, A. A. Andrade, R. Lebullenger, A. C. Hernandez, T. Catunda, and M. L. Baesso, Appl. Phys. Lett. 78 (2001) 3220.

- [9] B. R. Judd, Phys. Rev. 127 (1962) 750.
- [10] G. S. Ofelt, J. Chem. Phys. 37 (1962) 511.
- [11] V. Pilla, P. R. Impinnisi, and T. Catunda, Appl. Phys. Lett. 70 (1997) 817.
- [12] S. M. Lima, *Espectroscopia de lente térmica e de lente de população em sólidos dopados com íons terras-raras*, USP, São Carlos-SP, 2003
- [13] A. A. Andrade, *Aplicações das técnicas de lente térmica e Z-scan ao estudo de sólidos dopados*, USP, São Carlos-SP, 2002
- [14] J. H. Rohling, *Preparação e caracterização do vidro aluminosilicato de cálcio dopado com terras raras para emissão laser no infravermelho próximo e médio*, UEM, Maringá-PR, 2004
- [15] N. Easwar, R. Fantini, and E. Willis, Rev. Sci. Inst. 72 (2001) 2842.
- [16] T. Y. Fan and J. L. Daneu, Appl. Opt. 37 (1998) 1635.
- [17] C. Jacinto, S. L. Oliveira, L. A. O. Nunes, T. Catunda, and M. J. V. Bell, Appl. Phys. Lett. 86 (2005) 071911.
- [18] C. B. Layne, W. H. Lowdermilk, and M. J. Weber, IEEE J. Quantum Electron. 11 (1975) 798.
- [19] E. M. Dianov, A. Y. Karasik, A. A. Jut'enkov, V. B. Neustruev, and I. A. Shcherbakov, Sov. J. Quant. Electron. 6 (1976) 90.
- [20] J. H. Campbell and T. I. Suratwala, J. Non-Cryst. Solids 263 (2000) 318.
- [21] H. Ebendorff-Heidepriem, W. Seeber, and D. Ehrt, J. Non-Cryst. Solids 183 (1995) 191.
- [22] N. G. C. Astrath, J. H. Rohling, A. C. Bento, M. L. Baesso, C. Jacinto, S. M. Lima, L. A. O. Nunes, and T. Catunda, J. Phys. IV 125 (2005) 185.
- [23] J. A. Caird, A. J. Ramponi, and P. R. Staver, J. Opt. Soc. Am. B 8 (1991) 1391.
- [24] J. L. Doualan, C. Maunier, D. Descamps, J. Landais, and R. Moncorge, Phys. Rev. B 62 (2000) 4459.
- [25] S. Paoloni, J. Hein, T. Topfer, H. G. Walther, R. Sauerbrey, D. Ehrt, and W. Wintzer, Appl. Phys. B 78 (2004) 415.
- [26] W. A. Clarkson, J. Phys. D 34 (2001) 2381.
- [27] S. Chenais, F. Balembois, F. Druon, G. Lucas-Leclin, and P. Georges, IEEE J. Quantum Electron. 40 (2004) 1235.
- [28] D. J. Ripin, J. R. Ochoa, R. L. Aggarwal, and T. Y. Fan, Opt. Lett. 29 (2004) 2154.
- [29] S. X. Dai, J. H. Yang, L. Wen, L. L. Hu, and Z. H. Jiang, J. Lumin. 104 (2003) 55.

- [30] B. B. Kale, A. Jha, S. K. Apte, P. V. Adhyapak, and D. P. Amalnerkar, *Mater. Chem. Phys.* 78 (2002) 330.
- [31] H. Ebendorff-Heidepriem, W. Seeber, and D. Ehrt, *J. Non-Cryst. Solids* 163 (1993) 74.
- [32] T. I. Suratwala, R. A. Steele, G. D. Wilke, J. H. Campbell, and K. Takeuchi, *J. Non-Cryst. Solids* 263 (2000) 213.
- [33] X. Feng, S. Tanabe, and T. Hanada, *J. Appl. Phys.* 89 (2001) 3560.
- [34] X. Feng, S. Tanabe, and T. Hanada, *J. Non-Cryst. Solids* 281 (2001) 48.
- [35] C. Jiang, H. Liu, Q. J. Zeng, X. D. Tang, and F. X. Gan, *J. Phys. Chem. Sol.* 61 (2000) 1217.
- [36] P. R. Ehrmann and J. H. Campbell, *J. Am. Cer. Soc.* 85 (2002) 1061.
- [37] P. R. Ehrmann, K. Carlson, J. H. Campbell, C. A. Click, and R. K. Brow, *J. Non-Cryst. Solids* 349 (2004) 105.
- [38] D. L. Dexter, *J. Chem. Phys.* 21 (1953) 836.
- [39] T. Forster, *Ann. Phys.* 2 (1948) 55.
- [40] S. Chenais, F. Druon, F. Balembois, G. Lucas-Leclin, Y. Fichot, P. Georges, R. Gaume, B. Viana, G. P. Aka, and D. Vivien, *Opt. Mater.* 22 (2003) 129.
- [41] S. Chenais, F. Balembois, F. Druon, G. Lucas-Leclin, and P. Georges, *IEEE J. Quantum Electron.* 40 (2004) 1217.
- [42] T. Y. Fan, *IEEE J. Quantum Electron.* 29 (1993) 1457.
- [43] S. Chenais, S. Forget, F. Druon, F. Balembois, and P. Georges, *Appl. Phys. B* 79 (2004) 221.
- [44] J. L. Blows, P. Dekker, P. Wang, J. M. Dawes, and T. Omatsu, *Appl. Phys. B* 76 (2003) 289.

Capítulo 6

6. Estudo de Perdas por Conversão Ascendente Auger usando a Técnica de LT

Nos capítulos anteriores temos tratado com a determinação da eficiência quântica de fluorescência intrínseca, ou seja, que envolve apenas decaimentos não-radiativos por *down-conversion* (multifônons, relaxação cruzada e migração de energia) e também devido a impurezas. No entanto, em sistemas lasers dopados com Nd^{3+} quando sob altas ou moderadas intensidades de bombeamento, que levam a altas populações no nível laser superior $^4\text{F}_{3/2}$, perdas devido à conversão ascendente Auger (CAA) também ocorrem [1-13]. Os processos de CAA têm duas consequências principais: um decréscimo da população do estado excitado (nível laser superior) e, ao mesmo tempo, um aumento da carga térmica do material. A eficiência alta de bombeamento com diodo é uma forma comum hoje em dia de desenvolver

sistemas lasers compactos de altas potências. No caso do íon Nd, a emissão laser comumente observada, ou as de maior interesse é em $\sim 1,06$ ou $\sim 1,3$ μm . A eficiência quântica de fluorescência do nível laser superior é um parâmetro importante para a engenharia de tais lasers, desde que ela afeta a densidade de armazenamento de energia desejável para o esquema de bombeamento, e por fim determina a energia de saída do laser [14-16]. Neste capítulo estudaremos, usando a técnica de LT, perdas devido à conversão ascendente Auger nos vidros fluoretos (ZBLAN e PGIZCa), fosfatos (Q-98) e nos cristais YLF e NAB, todos dopados com Nd^{3+} . Este último sendo no momento, um dos cristais mais estudado para laser de microchip [16-23]; e os vidros fosfatos estão correntemente sendo empregados como os principais candidatos para laser de altas potências [24-29].

6.1. Base Teórica para o Estudo de Conversão Ascendente Auger

Os processos de excitação mais comuns que populam os estados de energia superior ao metaestável $^4\text{F}_{3/2}$ do Nd^{3+} são conversão ascendente Auger (CAA) e absorção de estado excitado. No entanto, é bem conhecido que CAA é normalmente o mecanismo dominante [10, 11, 20].¹ Este processo como discutido na Fig. 2.5 (b) [subseção 2.3.3], envolve a interação de dois íons de Nd^{3+} no estado metaestável $^4\text{F}_{3/2}$, tal que um deles retorna para os níveis $^4\text{I}_{11/2}$ e/ou $^4\text{I}_{13/2}$ enquanto o outro é promovido para vários estados acima do $^4\text{F}_{3/2}$, de onde ocorre relaxação não-radiativa até o emissor $^4\text{F}_{3/2}$.

A dinâmica do nível $^4\text{F}_{3/2}$ considerando os mecanismos de CAA pode ser descrita através da seguinte equação de taxa:

¹ Observe que esta informação é para sistemas dopados com Nd^{3+} .

$$\frac{dN_e}{dt} = \frac{\sigma I}{h \nu_{exc}} N_g - \frac{N_e}{\tau} - \gamma N_e^2 \quad (6.1)$$

onde N_e , N_g e $N_t \approx N_e + N_g$ são os estados excitado ($^4F_{3/2}$), fundamental ($^4I_{9/2}$) e a população total de íons, respectivamente; σ é a seção de choque de absorção na energia do fóton de bombeamento $h\nu_{exc}$, I é a intensidade da excitação e γ (cm^3/s) o parâmetro de CAA. No regime de excitação fraca ($\gamma N_e \ll \tau^{-1}$) o decaimento da fluorescência é basicamente exponencial com a taxa de decaimento τ^{-1} dada principalmente pela soma das taxas radiativa (τ_{rad}^{-1}), por multifônons, relaxação cruzada, etc, como discutidos nos capítulos anteriores. Os mecanismos de CAA causam uma taxa de decaimento adicional $W_{Aug} = \gamma N_e$. Desde W_{Aug} aumenta com N_e , ela resulta num decaimento da fluorescência não exponencial. Esta é a forma normalmente usada na literatura (decaimento luminescente) para se obter o parâmetro de CAA [1, 2, 6, 7, 30-35]. No entanto, ela exige excitação pulsada, com possibilidade de se determinar tempos da ordem de alguns microsegundos, e também muita potência de excitação, que em alguns casos chega próxima ao limiar de dano do material estudado.²

Na ausência de CAA, ou seja, no regime de intensidade de excitação muito baixa, a eficiência quântica de fluorescência de um dado nível é dada por $\eta = \tau/\tau_{rad}$, como discutido anteriormente. Quando a taxa de bombeamento aumenta e consequentemente N_e , CAA se torna significativa e a taxa de decaimento total deve ser reescrita como $W_T = \tau^{-1} + \gamma N_e$. Neste caso, a eficiência quântica passa a ser:

² Dependendo apenas do material analisado.

$$\eta_{Aug} = \frac{\eta}{1 + \beta n_e} \quad (6.2)$$

onde η_{Aug} e η são as eficiências quântica na presença e ausência de CAA, respectivamente, $n_e = N_e/N_t$ a fração de íons no estado excitado $^4F_{3/2}$, $\beta = \gamma \tau N_t$ é um parâmetro adimensional relacionado a intensidade dos processos de CAA e τ o tempo de vida na ausência de conversão ascendente. Note que η e τ são fortemente dependentes de N_t devido ao efeito de *quenching* de concentração. A dependência de η_{Aug} com a intensidade de excitação está através de n_e , o qual pode ser obtido resolvendo a Eq. (6.1) no estado estacionário. Esta solução é:

$$n_e = \frac{-(S+1) + \sqrt{(S+1)^2 + 4S\beta}}{2\beta} \quad (6.3)$$

em que $S = \langle I(r) \rangle / I_s$ é o parâmetro de saturação, $I_s = h\nu_{exc} / \sigma\tau$ a intensidade de saturação no comprimento de onda de excitação. Para calcularmos o parâmetro S devemos considerar a intensidade média ao longo da amostra e na direção radial, tal que $\langle I(r) \rangle = (1-R)I_o L_{ef} / 2L$, onde $I_o = 2P_{in} / \pi w_e^2$, $L_{ef} = [1 - \exp(-A_e L)] / A_e$ é o comprimento efetivo da amostra e $(1-R)$ com $R = [(n-1)/(n+1)]^2$ considera a refletividade da amostra. Portanto, $S = (1-R)L_{ef}I_o / 2LI_s$.

No caso de excitação pulsada [6] o decaimento da luminescência pode ser usado para obter as constantes τ e γ . Isto requerer a solução da Eq. (6.1) no regime pulsado, ou seja, num tempo $t > 0$, $I = 0$ e $N_e(t=0) \neq 0$. A população inicial $N_e(0)$ está conectada com a energia incidente por:

$$N_e(0) = 1 - \exp(-F / F_s) \quad (6.4)$$

onde F e F_s são as fluências de excitação e saturação, este último sendo definido por $h\nu_{exc}/\sigma_{abs}$ [2]. Integrando a Eq. (6.1) encontramos:

$$n_e(t) = \frac{n_e(0)e^{-t/\tau}}{1 + \beta n_e(0)[1 - e^{-t/\tau}]} \quad (6.5)$$

Assim, quando não existe CAA, ou seja, $\beta = 0$, o decaimento é praticamente exponencial; e quando $\beta \neq 0$ o tempo de decaimento é encurtado [1, 6].

Como já dito, este método para determinação de γ normalmente exige muita potência de excitação. Na Figura 6. 1 temos algumas curvas feitas a partir da Eq. (6.5).

Figura 6. 1: (a) Decaimento temporal da luminescência em escala logarítmica para alguns valores do parâmetro β que é relacionado ao de CAA por $\beta = \gamma\tau N_t$. Nesta figura consideramos que a fração de população no estado excitado inicialmente é $n_e(0) = 0,5$. (b) Decaimento temporal da luminescência para $\beta = 5$ e alguns valores de $n_e(0)$, que é função da intensidade de excitação. $\tau = 300 \mu s$ foi considerado em todas as curvas.

Na Figura 6. 1(a) apresentamos o decaimento da luminescência em função do parâmetro β , considerando que a fração de íons inicialmente excitada é metade daquela do estado fundamental, $n_e(0) = 0,5$. Como podemos ver, existe uma dependência muito forte da luminescência com β , que está relacionado ao parâmetro de CAA e a concentração de íons no material. Mais interessante é o gráfico mostrado na Figura 6. 1 (b). Nesta figura apresentamos

o decaimento da luminescência para $\beta = 5$ (típico de um vidro com baixa concentração de íons), e alguns valores de $n_c(0)$, que é função da intensidade de excitação. Note que para se obter um comportamento não exponencial razoável, para assim se determinar γ com aceitável precisão, exige-se fortes intensidades de excitação.

Na Figura 6. 2 são apresentados resultados experimentais obtidos por Payne *et al.* [1] para a determinação do parâmetro de CAA em vidros dopados com Nd^{3+} usando decaimento de fluorescência. Resultados para baixas e altas densidades de excitação são mostrados. Como pode ser visto nestas figuras, na ausência de CAA, ou seja, para baixíssimos níveis de excitação, a curva é praticamente exponencial.

Figura 6. 2: Curvas transientes de emissão observadas em baixas e altas intensidades de excitação, para alguns vidros dopados com Nd^{3+} . Dados da Ref. [1]

No ajuste das curvas mostradas na Figura 6. 2 para a obtenção de γ é necessário se conhecer a energia de excitação. Mesmo usando bastante intensidade de bombeamento correspondendo a S tão alto quanto 0,5, que significa $n_e > 0,2$, os resultados obtidos por Payne *et al.* [1] apresentam incertezas de $\pm 30\%$.

O significado físico do parâmetro de CAA pode ser melhor compreendido definindo a densidade de inversão crítica, ou como alguns autores chamam, população característica:³

$$N_{ic} = (\gamma\tau)^{-1} \quad (6.6)$$

que é o valor da população no estado excitado na qual a taxa de CAA se torna igual a de emissão: $W_{Aug} = \gamma.N_e = \tau^{-1}$. Este é um parâmetro muito importante no design de sistemas lasers. Como exemplo, vamos analisar os dados da Ref. [1] cujo valor de N_{ic} típico de vidros fosfatos e silicatos é $\sim 1,5 \times 10^{20}$ íons/cm³, e Ref. [2] que apresenta seções de choque de ganho (emissão) típicas $\sigma_g = 2 \times 10^{-20}$ cm² em $\lambda = 1,06$ μ m. Portanto, multiplicando N_{ic} por σ_g obtemos o coeficiente de ganho característico 3,0 cm⁻¹. Isto significa que se desejamos aplicar tal material como meio ativo para laser que necessite armazenamento de energia, como Q-switching, o laser necessitará operar com coeficiente de ganho abaixo desse valor, se desejamos que ele opere eficientemente. Na verdade, este valor não é tão restritivo assim, como já foi demonstrado na literatura [5].

É também importante considerar que a diminuição observada no tempo de vida pode ocorrer devido a perdas associadas à emissão espontânea amplificada (EEA) em vez de CAA. Embora Payne *et al.* [1] tenham estimado que o ganho exigido para perdas por EEA se tornarem significante é muito maior que o ganho por passagem (> 12 vezes no caso do vidro

³ Note que $\gamma N_e \tau$ representa a razão entre a taxa de CAA líquida e a taxa de *downconversion*; e que quando γN_e tende a zero, a fração de população no nível laser superior é dada por $S/(1+S)$.

LG-660), a técnica de LT já se mostra vantajosa desde que normalmente EEA não gera calor e sim o reduz [36].

6.1.1. Técnica de LT para Determinação do Parâmetro de Conversão Ascendente Auger

Observando a equação da variação de fase [Eq. (3.3)], notamos que ela é linear com a potência de excitação. No entanto, na presença de CAA ela também passa a ser dependente de P_{in} através da eficiência quântica de fluorescência. De acordo com as Eqs. (4.6) e (6.2), a expressão para a mudança de fase normalizada pela potência absorvida na presença de CAA passa a ser:

$$\Theta = C \left(1 - \frac{\eta}{1 + \beta n_e} \langle \lambda_{em}^{-1} \rangle \lambda_{exc} \right). \quad (6.7)$$

Portanto, medindo Θ como função do parâmetro de saturação S , ou seja, para diferentes valores de n_e , é possível determinar β e assim o parâmetro de *upconversion* $\gamma = \beta/\tau N_t$.

Na Figura 6. 3 mostramos uma simulação da dependência forte de Θ com β , indicando a técnica de LT como uma ferramenta poderosa para determinação do parâmetro de CAA, pois, como podemos ver, para uma variação pequeníssima de β o comportamento do sinal de LT (Θ) com S muda bastante; e isto é visto para valores relativamente pequenos de S . Também indica a importância de conhecer esses processos de perdas que levam a efeitos térmicos relativamente grandes, pois eles limita o ganho e a potência de saída de lasers e amplificadores.

Figura 6. 3: Simulação do sinal de LT normalizado pela potência absorvida versus o parâmetro de saturação S , para $C = 4 \text{ W}^{-1}$, $\langle \lambda_{em}^{-1} \rangle = 0,952 \mu\text{m}^{-1}$ ($\sim 1050 \text{ nm}$), $\lambda_{exc} = 810 \text{ nm}$ e alguns valores de $\beta = \gamma \tau N_t$.

6.2. Estudos de Perdas por CAA em Vidros Fosfatos e Fluoretos

A técnica de LT foi aplicada por nosso grupo ao estudo de perdas devido à CAA em cristais fluoretos dopados com Cr^{3+} [3]. O Cr^{3+} no cristal LiSAF funciona como um sistema laser de três níveis, de tal forma que não existe relaxação cruzada; sendo então, CAA basicamente a única fonte de perdas [37]. No caso de sistemas dopados com Nd^{3+} , além das perdas por *down-conversion*, como já mencionadas, existe a CAA. Na Figura 6. 4 (a) temos a amplitude do sinal de LT (θ) versus o parâmetro de saturação S para o vidro fosfato Q-98 em quatro concentrações de íons de Nd. Como podemos ver, ocorre um crescimento não linear da fase da LT com a potência de excitação (que é proporcional a S). Este comportamento não linear é melhor visto no gráfico de Θ versus S , uma vez que $\Theta = -\theta/P_{abs}$ [Figura 6. 4 (b)]. O comportamento mostrado na Figura 6. 4 (a) e (b) pode ser atribuído à presença dos processos de CAA levando à uma maior geração de calor (aumento da carga térmica, ϕ), que por outro lado causa uma diminuição na eficiência quântica de fluorescência. Esses dados podem ser compreendidos melhor no regime de saturação baixa, $S \ll 1$, onde pelas Eqs. (6.1) e (6.2):

$n_e \approx S[1 - (1 + \beta)S]$ e $\eta \approx \eta_o[1 - \beta S + (1 + 2\beta)\beta S^2]$. Portanto, para $\beta S \ll 1$, η decresce linearmente e ϕ aumenta linearmente com S . Quando a concentração de íons dopantes aumenta,⁴ o comportamento parabólico de $\eta(S)$ torna-se mais evidente, como mostrado na Figura 6. 4 (c).

Figura 6. 4: (a) Amplitude do sinal de LT, θ ; (b) θ normalizado pela potência absorvida, Θ ; e (c) η_{Aug} normalizado versus o parâmetro de saturação $S=I/I_s$ em $\lambda_{exc} = 801,6$ nm para o vidro fosfato Q-98 dopado com 1,1 (círculos fechados), 3,3 (quadrados abertos), 6,7 (círculos abertos) e 10,3 (quadrados abertos) $\times 10^{20}$ íons de Nd^{3+}/cm^3 . As linhas em (b) representam os ajustes teóricos dos dados experimentais.

Note que Θ depende de três parâmetros: a constante C , β e $\eta\langle\lambda_{em}^{-1}\rangle\lambda_{exc}$. O fator

$\langle\lambda_{em}^{-1}\rangle\lambda_{exc}$ pode ser obtido dos dados de luminescência e η por Judd-Ofelt ou LT como nos capítulos anteriores. Para os níveis de dopantes usados nos materiais estudados aqui, C e $\langle\lambda_{em}^{-1}\rangle\lambda_{exc}$ não dependem da concentração de íons como verificado anteriormente (Capítulos 4

⁴ Lembre-se que β é proporcional a N_t .

e 5). De qualquer forma, o parâmetro de CCA é obtido individualmente para cada concentração, e em sua determinação usando a Eq. (6.7), o parâmetro β e a constante C são os únicos permitidos variar, ou seja, são determinados a partir do ajuste. A Tabela 6. 1 resume os resultados obtidos para β . Os valores que foram encontrados para C estão em bom acordo com aqueles determinados nos Capítulos 4 e 5, com uma precisão de $\sim 10\%$.

Tabela 6. 1: Parâmetro β para os vidros fosfato (Q-98), fluoroindato (PGIZCa) e fluorozirconato (ZBLAN) e o cristal Nd:YLF. Os valores de τ e η na ausência de CAA foram obtidos no capítulo anterior.

AMOSTRA	N_t (10^{20} cm^{-3})	τ (μs)	η^{TL}	β
Q-98 (Kigre)	1,1	346	0,90	1,54
	3,3	300	0,78	11,10
	6,7	202	0,53	31,00
	10,3	186	0,48	69,00
PGIZCa	1,2	421	0,89	2,34
	2,3	367	0,78	5,40
	4,2	248	0,52	13,10
	6,5	164	0,48	20,70
ZBLAN	0,9	515	0,99	1,42
	1,9	460	0,88	3,66
	3,5	380	0,73	10,18
	5,2	260	0,50	15,93
YLF	1,7	520	0,90	16,80

Com os valores de N_t , τ e β , calculamos o parâmetro de CAA (γ) como mostrado na Figura 6. 5, onde apresentamos γ versus a concentração de íons de Nd.

É interessante compararmos os valores de γ determinados por LT com aqueles obtidos por outros métodos. Por exemplo, para o vidro ZBLAN dopado com $N_t = 2,5 \times 10^{20}$ íons de $\text{Nd}^{3+}/\text{cm}^3$, Payne *et al.* [1] usando medidas de decaimento de luminescência obtiveram $\gamma = (4,6 \pm 1,4) \times 10^{-17} \text{ cm}^3/\text{s}$. Para esta mesma concentração, nós estimamos de nossos dados $\gamma = (6,0 \pm 0,5) \times 10^{-17} \text{ cm}^3/\text{s}$. É importante ressaltar que para obter uma precisão razoável ($\sim 30\%$),

as medidas da Ref. [1] foram realizadas com níveis de potência de excitação próxima ao limiar de dano das amostras ($\beta S \approx 0,63$). Em nosso experimento γ foi determinado com bem maior precisão (erros no máximo de 10%) e num regime de excitação bem menor, correspondendo a $\beta S \approx 0,015 - 0,06$. Com relação ao Nd:YLF, Guyot *et al.* [7] obtiveram $\gamma = (1,7 \pm 1,0) \times 10^{-16} \text{ cm}^3/\text{s}$ para uma amostra dopada com $2,0 \times 10^{20} \text{ íons}/\text{cm}^3$. Nós temos encontrado $\gamma = (1,9 \pm 0,2) \times 10^{-16} \text{ cm}^3/\text{s}$ para esse cristal dopado com $1,7 \times 10^{20} \text{ íons}$ de $\text{Nd}^{3+}/\text{cm}^3$. Note que o erro obtido por Guyot *et al.* é de 60%.

Figura 6. 5: Parâmetro de CAA (γ) para os vidros fosfatos (Q-98), fluoroindatos (PGIZCa) e fluorozirconatos (ZBLAN) versus a concentração de Nd^{3+} (N_t). O valor para apenas uma concentração é mostrado para o cristal Nd:YLF. As linhas são ajustes lineares.

6.2.1. Teoria Microscópica da CAA

Vamos analisar agora os mecanismos físicos envolvidos nos processos de CAA. Como discutido no capítulo 2, os processos de CAA envolvem transferência estática, descrita pelo modelo de Förster-Dexter, F-D [38, 39], e transferências de energia assistida por migração, que foram tratadas por Yokota-Tanimoto [40, 41] e Burstein [42]. Esses dois tipos de TE podem simultaneamente contribuir para o parâmetro de CAA. Portanto, a taxa de CAA total é dada pela soma deles:

$$W_{Aug} = W^{F-D} + W_{mig}^X = (\gamma^{F-D} + \gamma_{mig}^X) N_e \quad (6.8)$$

onde [Eq. (2.38)]

$$\gamma^{F-D} = 2 \left(\frac{4}{3} \right)^2 \pi^3 C_{DA} N_e \quad (6.9)$$

e [Eq. (2.36)]

$$\gamma_{mig}^X = \gamma_{mig}^B = \frac{2W_{mig}^B}{N_D} = 2\pi \left(\frac{2\pi}{3} \right)^{5/2} \sqrt{C_{DA} C_{DD}} N_g \quad (6.10)$$

ou [Eq. (2.35)]

$$\gamma_{mig}^X = \gamma_{mig}^{Y-T} = \frac{2W_{mig}^{Y-T}}{N_D} = 2 \times 0,676 \left(\frac{8\pi^2}{3} \right)^{4/3} \sqrt{2C_{DA} (C_{DD})^3} N_g \quad (6.11)$$

Note que um fator de dois foi adicionado às Eqs. (6.9), (6.10) e (6.11) para levar em conta a indistinguibilidade dos estados excitados dos dois íons de Nd.

Em nossos experimentos de LT as medidas foram realizadas com potências de excitação relativamente baixas (veja Figura 6. 4), de forma que $n_e < 0,04$. Neste caso $N_e \ll N_g \approx N_t$. Portanto, neste regime de potência, migração de energia deve dar a principal contribuição para γ ($\gamma_{mig} \gg \gamma^{F-D}$). Esta hipótese é corroborada pelo comportamento linear de γ versus N_t observado para todos os vidros estudados, como mostrado na Figura 6. 5, desde que $\gamma_{mig} \propto N_t$. Do ajuste linear dos dados dessa figura encontramos:

- **Q-98:** $\gamma = [(-0,2 \pm 0,3) \times 10^{-17} + (3,49 \pm 0,05) \cdot N_t \times 10^{-37}] \text{ cm}^3/\text{s}$
- **PGIZCa:** $\gamma = [(0,8 \pm 0,5) \times 10^{-17} + (2,8 \pm 0,1) \cdot N_t \times 10^{-37}] \text{ cm}^3/\text{s}$
- **ZBLAN:** $\gamma = [(0,8 \pm 0,5) \times 10^{-17} + (2,1 \pm 0,2) \cdot N_t \times 10^{-37}] \text{ cm}^3/\text{s}$.

Os valores de γ também podem ser obtidos a partir dos espectros de absorção de estado excitado, calculando os parâmetros microscópicos de TE, como discutido no Capítulo 2. Usando os dados de Doualan *et al.* [2] para o vidro fosfato LHG-8, $\gamma = 3,2 \cdot N_t \times 10^{-37} \text{ cm}^3/\text{s}$ foi calculado para o regime de excitação fraca ($n_e \ll 1$). Note que Doualan *et al.* apresentam uma expressão teórica geral para γ , ou seja, para baixas e altas densidades de excitação. Este valor de γ do vidro LHG-8 é muito similar ao nosso resultado do vidro fosfato Q-98, onde encontramos $(3,49 \pm 0,05) \cdot N_t \times 10^{-37} \text{ cm}^3/\text{s}$.

Na Figura 6. 6 mostramos a dependência de N_{ic} com a concentração de Nd^{3+} . Como podemos ver, ela não é independente da concentração como previamente sugerido para o regime de potências altas [1], mas decresce com N_t para todos os vidros estudados. Deve-se notar que N_t aumenta por um fator de 6 a 10, enquanto τ decresce por um fator de ~ 2 , indicando que N_{ic} é proporcional a $(N_t \cdot \tau)^{-1}$ [como indicam os modelos que considera migração (YT e B) - $\gamma \propto N_t$] e que ela realmente deve diminuir com a concentração. No entanto, para intensidades altas este comportamento poderá ser diferente, já que γ será proporcional a N_g e N_e .

Algo também muito importante para se notar, é que devido à alta sensibilidade da técnica de LT, os níveis de potências de excitação usados na determinação de γ foram muito baixos, $n_e < 0,1$. Neste caso, os processos estáticos (F-D) são desprezíveis, enquanto no regime de excitação forte, ambos são relevantes.

Figura 6. 6: Densidade de inversão para os vidros fosfatos (Q-98), fluorindatos (PGIZCa) e fluorozirconatos (ZBLAN) versus a concentração de Nd^{3+} (N_t). O valor para apenas uma concentração é apresentado para o Nd:YLF. As linhas são apenas guias para os olhos.

6.3. Eficiência Quântica de Fluorescência e CAA no Cristal Laser Estequiométrico $\text{NdAl}_3(\text{BO}_3)_4$

Cristais lasers dopados com altas concentrações de Nd^{3+} estão correntemente focando muita atenção nos campos de física e lasers de estado sólido. Do ponto de vista fundamental, eles abrem à possibilidade de estudar a física básica ocorrendo em meios altamente densos. De fato, alguns processos dinâmicos relacionados com as interações fortes entre íons opticamente ativos são acessíveis nesses meios, em que a distância média entre íons é fortemente reduzida. Como um exemplo, os mecanismos responsáveis pelas trocas de energia íon-íon, e não somente sua eficiência, podem ser completamente diferentes daqueles em meios dopados com baixas concentrações de Nd^{3+} , como tratados na seção anterior. Do ponto de vista aplicado, esses cristais lasers altamente dopados com Nd^{3+} apresentam absorção de bombeamento extremamente forte. Portanto, meios de ganho com dimensões típicas de algumas centenas de micrômetros são suficientes para assegurar oscilação laser eficiente [43].

Esses sistemas são então conhecidos como lasers de microchip. A geometria de microchip é de grande interesse para o desenvolvimento de fontes lasers compactas para a indústria e comunicações e, também, é a base para a geração de pulsos lasers curtos e ultra-curto [44].

Por outro lado, a maioria dos cristais lasers dopados com Nd^{3+} , tais como Nd:YAG e Nd:YVO₄, quando a concentração de neodímio é elevada, a partir de um certo valor sua qualidade óptica decresce e *quenching* de concentração é ativado. No caso do Nd:YAG, isto começa a ocorrer para concentração de ~2 at.% de Nd₂O₃ ($\sim 2,8 \times 10^{20}$ íons/cm³) [45], levando a reduções fortes no tempo de vida e na eficiência quântica do estado metaestável e, portanto, a uma deterioração da performance do laser [46, 47]. Uma alternativa interessante são os chamados cristais auto-ativadores (*self-activated crystals*), SACs. Nesses cristais os íons de Nd são constituintes da rede, e assim concentrações tão altas quanto 5×10^{21} íons/cm³ são encontradas. Essas concentrações tão altas fornecem absorção do bombeamento altamente eficiente em elementos lasers de dimensões extremamente reduzidas (menos que 300 μm). Desde que os íons de Nd são constituintes da rede cristalina, essas concentrações altas são obtidas sem qualquer redução na qualidade óptica do cristal. Além disso, os íons de Nd ocupam sítios regulares da rede de forma que um fica bem protegido dos outros, tal que relaxação cruzada entre eles é minimizada, apesar da concentração alta.

Dentre o grande número de SACs que existe, como por exemplo K₅Nd(MO₄)₄ [48], Nd:LSB [31, 49] e Nd₃BWO₉ [50], neodímio alumínio borato [NdAl₃(BO₃)₄ conhecido como NAB] é de relevância especial porque sua estrutura cristalina apresenta coeficientes eletro-ópticos diferente de zero tornando possível a observação de vários efeitos [51], por exemplo, geração eficiente de emissão laser no infravermelho contínua e pulsada já foi demonstrada numa cavidade de microchip com NAB [17, 19]. No entanto, alguns trabalhos recentes têm apontado que a performance do sistema laser de microchip com NAB é limitada por aquecimentos fortes do cristal pela fonte de bombeamento, conduzindo a efeitos térmicos não

desprezíveis dentro da cavidade [19]. Portanto, para fazer um laser de microchip de NAB eficiente, um conhecimento detalhado de suas propriedades térmicas torna-se necessário. Além disso, devido à alta concentração de Nd^{3+} , processos de excitação de segunda ordem que populam os estados de energia superiores ao metaestável $^4\text{F}_{3/2}$, podem mudar a dinâmica laser do sistema [2, 4, 52, 53]. Este aspecto não tem sido previamente levado em conta, embora eles possam aumentar drasticamente a carga térmica do cristal laser.

6.3.1. Propriedades Térmicas e Eficiência Quântica de Fluorescência Intrínseca

Temos usado a técnica de LT no cristal NAB para estudar suas propriedades térmicas (D , K e ds/dT) e ópticas (η e γ). A Tabela 6. 2 resume os resultados de difusividade e condutividade térmicas tanto do NAB quanto de alguns outros cristais conhecidos para comparação. Como podemos ver, a condutividade térmica (K) do NAB é relativamente alta e até mesmo maior que aquela reportada para o Nd:YVO_4 , o qual é um sistema amplamente estudado como meio ativo para cavidades de microchip.

Tabela 6. 2: *Propriedades térmicas do cristal NAB e alguns outros da literatura para comparação.*

Material	D $10^{-3}\text{cm}^2/\text{s}$	K W/m.K	$ds/dT _{LT}$ 10^{-6}K^{-1}	Ref.
NAB	$18,7 \pm 0,9$	$7,2 \pm 0,4$	$6,6 \pm 0,4 // c$ $9,4 \pm 0,4 \perp c$	Neste Trabalho
Nd:YAG	48,0	13,0	13,7	[54-59]
Nd:YAP	49,0	11,0	20 //c 16,0 $\perp c$	[56, 59]
NYAB		3,0 to 4,0	9,5	[60]
Nd:YLF	19,0	5,8 // c 7,2 $\perp c$	18,0 // c 20,0 $\perp c$	[58, 61]
GSGG	23,4	6,0	19,75	[58]
(1%) Nd:YVO ₄	48,0 // c 44,0 $\perp c$	5,2 // c 4,8 $\perp c$	15,4 // c 12,7 $\perp c$	[61, 62]

Na determinação da eficiência quântica de fluorescência e de $ds/dT|_{LT}$, nós usamos o método *multiwavelength* de LT. Para evitarmos o efeito de CAA, em todos os comprimentos de onda de excitação os níveis de potência usados foram baixos o suficiente, de forma que dependências lineares de θ com P_{in} foram obtidas. A Figura 6. 7 apresenta os resultados de Θ vs λ_{exc} . Para esses dados usamos três fontes de excitação: as linhas em 476, 514 e 528 nm do Ar^+ ; 580 e 600 nm do laser de corante Rodamina; e 765, 810 e 876 nm do Ti:Safira. Como laser de prova usamos um HeNe em 632,8 nm, 100% linearmente polarizado, de forma que as medidas foram realizadas nas duas polarizações do cristal ($E // "c"$ e $E \perp "c"$), ou seja, colocado ambas polarizações dos lasers de prova e excitação paralelo e perpendicular ao eixo "c" do cristal.

Figura 6. 7: Sinal de LT normalizado pela potência absorvida versus o comprimento de onda de excitação. No detalhe temos o espectro de absorção do NAB com os comprimentos de onda de excitação que foram usados indicados.

Do ajuste linear dos dados da Figura 6. 7 obtivemos a constante C (nas duas polarizações) e com esta os valores de $ds/dT|_{LT}$, os quais estão na Tabela 6. 2, juntamente com aqueles de outros cristais para comparação. Para o cálculo de η usamos $\langle \lambda_{em} \rangle = 1007$ nm determinados por medidas de luminescência e as razões de ramificações previamente calculadas [22]. Usando este valor nos resultados do ajuste linear, obtemos $\eta = 0,30 \pm 0,04$.

Este valor de η não estar muito longe daquele determinado usando a teoria de Judd-Ofelt, 0,18 [23]. Ele também é relativamente alto, quando se leva em conta a concentração de Nd^{3+} neste material, e quando se compara com outros cristais estequiométricos como NdPO_4 e Nd_3BWO_9 ($\eta < 0,05$) [50]. De fato, o tempo de vida de fluorescência do NAB ($\tau \approx 20 \mu\text{s}$) é mais que uma ordem de grandeza maior que nesses outros cristais estequiométricos ($\tau \approx 0,50 \mu\text{s}$) [18, 63]. Além disso, esse valor é similar aquele obtido por fotoacústica ($\eta = 0,26 \pm 0,05$) e Judd-Ofelt ($\eta = 0,18$) para o $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$ dopado com 5 at. % de Nd, o qual é da família do NAB [64, 65]. É importante notar também que eficiências quântica de fluorescência relativamente baixas são comuns em cristais boratos dopados com Nd^{3+} , desde que a taxa de relaxação por multifônons é altamente favorecida pela energia de fônons alta destes materiais. No caso do NAB, que tem energia de fônons máxima de $\sim 1360 \text{ cm}^{-1}$ [66], apenas três fônons de maiores energia são necessários para preencher o *gap* de energia do Nd^{3+} ($^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$). No entanto, o valor relativamente alto de η é explicado em termos do caráter estequiométrico, desde que os íons de Nd^{3+} são forçados a constituir a rede cristalina e, portanto, a formação de pares ou agregados, que levam à diminuição das distâncias $\text{Nd}^{3+}\text{-Nd}^{3+}$ e então à *quenching*, é evitado. Outro ponto interessante é a incerteza que obtivemos na determinação de η ($\sim 10\%$). Isto nos dá mais confiança no método *multiwavelength* de LT, pois normalmente quanto menor η maior é o erro.

Com relação aos valores de $ds/dT|_{LT}$, eles são menores que daqueles cristais apresentados na Tabela 6. 2. Isto é especialmente relevante quando se tratando com um potencial cristal laser de microchip. Na configuração de cavidade instável com espelhos plano-plano, que corresponde ao laser de microchip [17, 19], a estabilidade do ressonador é fornecida principalmente pelos efeitos térmicos no meio induzidos pela excitação. Previamente tem sido confirmado que quando uma LT com seu comprimento focal

correspondente $[f_{LT} = (\pi w_e^2 K) / P_{abs} \phi ds / dT]$ [54] é induzida no meio de ganho, o ressonador (a cavidade) de espelhos plano-plano se torna estável somente se o comprimento da cavidade (l_{cav}), é menor que f_{LT} ; sendo então, o critério de estabilidade dado por $f_{LT} \geq l_{cav}$ [17, 67]. Desde que f_{LT} é proporcional a $(ds/dT|_{LT})^{-1}$, valores pequenos de $ds/dT|_{LT}$ assegura f_{LT} grandes, e portanto, maiores estabilidades para a configuração de cavidade de microchip.

6.3.2. Determinação do Parâmetro de CAA

Também determinamos o parâmetro de CAA neste cristal usando a técnica de LT. Na Figura 6. 8 apresentamos o sinal de LT normalizado pela potência absorvida (Θ) versus o parâmetro de saturação (S), correspondendo a potências de excitação até 200 mW, potências essas típicas de experimentos laser previamente realizados no cristal NAB [19]. A linha sólida neste gráfico é o ajuste teórico com a Eq. (6.7), onde os únicos parâmetros ajustáveis foram a constante C e β . Do valor de β juntamente com τ e N_t , nós obtivemos $\gamma = 30 \times 10^{-16} \text{ cm}^3/\text{s}$. O valor da constante $C = (1,48 \pm 0,02) \text{ W}^{-1} (\text{E}/\text{c})$ ficou em bom acordo com aquele obtido com o método *multiwavelength* (Figura 6. 7).

Figura 6. 8: Sinal de LT normalizado pela potência absorvida versus o parâmetro de saturação S , para $\lambda_{exc} = 810 \text{ nm}$.

De acordo com as Eqs. (6.8) a (6.11), o parâmetro de CAA pode ser avaliado a partir dos valores de C_{DD} e C_{DA} , determinados através das seguintes relações [Eq. (2.27)]:

$$C_{DA} = \frac{3c}{8\pi^4 n^2} \int \sigma_{EE}^{em}(\lambda) \sigma_{AEE}^{abs}(\lambda) d\lambda \quad (6.12)$$

$$C_{DD} = \frac{3c}{8\pi^4 n^2} \int \sigma_{EE}^{em}(\lambda) \sigma_{AEF}^{abs}(\lambda) d\lambda, \quad (6.13)$$

em que σ_{EE} , σ_{AEE} e σ_{AEF} são as seções de choque de emissão estimulada, de absorção do estado excitado e de absorção do estado fundamental, respectivamente.

Usando o espectro de σ_{AEF} determinado com a ajuda de um espectrômetro convencional; o espectro de σ_{EE} derivado do espectro de emissão com a fórmula de Fuchtbauer-Ladenburg [2]; e o espectro de σ_{AEE} obtido a partir do espectro de excitação, após calibração com os parâmetros de Judd-Ofelt, nós calculamos os valores de $C_{DD} = 9,0 \times 10^{-39} \text{ cm}^6/\text{s}$ e $C_{DA} = 10 \times 10^{-38} \text{ cm}^6/\text{s}$ [16].⁵ Como no caso dos vidros dopados com Nd^{3+} , os níveis de potências de excitação usados para a determinação de γ no NAB também foram baixos, $S < 0,002$, então $N_t - N_e = N_g \approx N_t$. Portanto, apenas migração deve contribuir para a taxa de upconversion. Como $C_{DA} > C_{DD}$, a teoria aplicável é a de Yokota e Tanimoto [15, 40, 41]. Então, usando os valores de C_{DD} e C_{DA} na Eq. (6.11), obtemos $\gamma_{mig}^{Y-T} = 37 \times 10^{-16} \text{ cm}^3/\text{s}$. De fato, o valor calculado está em bom acordo com o obtido experimentalmente usando a técnica de LT. Consequentemente, nós podemos afirmar que no intervalo de intensidade de excitação utilizado, coincidentemente com aquele usado em experimento prévio na cavidade com este cristal, o mecanismo principal contribuindo para os

⁵ Medidas realizadas em colaboração com os Profs. José García Solé e D. Jaque da Universidade Autônoma de Madri-Espanha.

processos de CAA no NAB é migração de energia, e que eles podem ser apropriadamente descritos considerando migração entre doador-doador como um mecanismo de difusão (modelo de Y-T).

O valor de γ para o NAB é relativamente grande comparado àqueles de cristais laser como Nd:YAG ($2,8 \times 10^{-16} \text{ cm}^3/\text{s}$ para uma amostra com $1,38 \times 10^{20} \text{ íons/cm}^3$ [7]) e Nd:YLF ($1,9 \times 10^{-16} \text{ cm}^3/\text{s}$ para uma amostra com $1,9 \times 10^{20} \text{ íons/cm}^3$ [7, 53]). Considerando a concentração alta de Nd^{3+} no NAB, γ pode ser considerado ainda muito pequeno, desde que ele é apenas dez vezes aquele do Nd:YAG, enquanto a concentração de Nd^{3+} é 40 vezes. Por outro lado, a densidade de inversão crítica $N_{ic}^{-1} = 6,0 \times 10^{-20} \text{ cm}^3$ é bem maior para o NAB considerando sua alta concentração. Para o Nd:YAG $N_{ic}^{-1} = 6,4 \times 10^{-20} \text{ cm}^3$ e para o Nd:YLF $N_{ic}^{-1} = 6,9 \times 10^{-20} \text{ cm}^3$ [7, 53]. Um N_{ic} grande é importante, pois ele assegura altas eficiências de conversão quando o sistema está sob fortes intensidades de bombeamento. No caso do Nd:YLF, o valor menor de N_{ic} causa uma deterioração na performance do laser quando sob altas intensidades [68].

Por último, nós temos usado os dados da Figura 6. 8 para mostrar o efeito dos processos de CAA sobre a eficiência quântica de fluorescência do nível metaestável do Nd^{3+} no NAB. A Figura 6. 9 apresenta a eficiência quântica normalizada por seu valor na ausência de CAA (η_{Aug}/η) e a carga térmica (ϕ) versus o parâmetro de saturação S . Nesta figura claramente vemos o efeito de CAA, apresentando uma redução de $\sim 16\%$ em η para $S = 0,001$. Para esse mesmo valor de S , a fração de energia absorvida que é convertida em calor, ϕ , apresenta um aumento de $\sim 5\%$. Portanto, quando fortemente bombeado, qualquer estimativa da carga térmica no cristal laser NAB, deve incluir o efeito dos processos de CAA.

Figura 6. 9: Eficiência quântica de fluorescência normalizada (η_{Aug}/η) e fração de energia absorvida e convertida em calor (ϕ) em função do parâmetro de saturação S para $\lambda_{exc} = 810 \text{ nm}$.

6.4. Conclusões do Capítulo

Neste capítulo temos demonstrado que a dependência não linear do sinal de LT com a potência de excitação pode ser usada para estudar os mecanismos de perdas devido à conversão ascendente por transferência de energia, também conhecido como conversão ascendente Auger (CAA), em materiais dopados com Nd^{3+} . Como uma técnica fototérmica, este método não requer qualquer conhecimento da cinética de fluorescência, que usualmente é um fenômeno complexo. Com relação às amostras vítreas estudadas, para maiores concentrações de Nd^{3+} uma redução considerável na eficiência quântica de fluorescência com o aumento da potência de excitação foi observado, e atribuído aos processos eficientes de CAA. Devido ao regime de potência de excitação baixo, transferência de energia assistida por migração (Burstein e Yokota-Tanimoto) é o mecanismo principal para as perdas por CAA em nossas medidas. Além disso, foi verificado que a densidade de inversão crítica, $(\gamma\tau)^{-1}$, decresce com a concentração de Nd^{3+} . O método usando a técnica de LT para determinação de γ surge como uma alternativa boa por causa de sua sensibilidade alta. Consequentemente,

as medidas podem ser realizadas num regime de potência que evita danos dos materiais estudados. Uma outra vantagem é o uso de uma fonte contínua em vez de pulsada. Isto reduz as incertezas na determinação da intensidade de excitação (relacionada à potência e cintura do laser) aumentando a precisão experimental.

No cristal NAB além de determinarmos γ , as propriedades térmicas D , K e ds/dT foram também obtidas juntamente com a eficiência quântica de fluorescência. O valor obtido para $\eta = 0,30$ está em bom acordo com aquele determinado usando o formalismo de Judd-Ofelt. Nós temos concluído que o mecanismo principal limitando η é relaxação por multifônons, em vez de migração de energia e *quenching* de concentração causada por interações Nd^{3+} - Nd^{3+} . Com relação à γ , os valores calculados a partir dos microparâmetros de TE e medidos por LT estão também em bom acordo. Portanto, podemos afirmar que no intervalo de potência de excitação usado, os processos de CAA no NAB são causados principalmente por TE assistida por migração segundo o modelo de difusão. Finalmente nós temos concluído que η e ϕ , como uma consequência dos processos de CAA, dependem fortemente da intensidade de bombeamento. Consequentemente, CAA constitui um canal de aquecimento não desprezível, e que deve ser considerado nos projetos dos lasers de altas potências, principalmente nas configurações de microchip.

6.5. Referências

- [1] S. A. Payne, G. D. Wilke, L. K. Smith, and W. F. Krupke, Opt. Commun. 111 (1994) 263.
- [2] J. L. Doualan, C. Maunier, D. Descamps, J. Landais, and R. Moncorge, Phys. Rev. B 62 (2000) 4459.
- [3] V. Pilla, T. Catunda, H. P. Jenssen, and A. Cassanho, Opt. Lett. 28 (2003) 239.

- [4] M. Pollnau, P. J. Hardman, M. A. Kern, W. A. Clarkson, and D. C. Hanna, *Phys. Rev. B* 58 (1998) 16076.
- [5] S. A. Payne, L. K. Smith, R. J. Beach, B. H. T. Chai, J. H. Tassano, L. D. DeLoach, W. L. Kway, R. W. Solarz, and W. F. Krupke, *Appl. Opt.* 33 (1994) 5526.
- [6] S. Guy, C. L. Bonner, D. P. Shepherd, D. C. Hanna, and A. C. Tropper, *IEEE J. Quantum Electron.* 34 (1998) 900.
- [7] Y. Guyot, H. Manaa, J. Y. Rivoire, R. Moncorge, N. Garnier, E. Descroix, M. Bon, and P. Laporte, *Phys. Rev. B* 51 (1995) 784.
- [8] P. J. Hardman, W. A. Clarkson, G. J. Friel, M. Pollnau, and D. C. Hanna, *IEEE J. Quantum Electron.* 35 (1999) 647.
- [9] J. L. Blows, T. Omatsu, J. Dawes, H. Pask, and M. Tateda, *IEEE Phot. Techn. Lett.* 10 (1998) 1727.
- [10] M. Pollnau, D. R. Gamelin, S. R. Luthi, H. U. Gudel, and M. P. Hehlen, *Phys. Rev. B* 61 (2000) 3337.
- [11] D. C. Brown, *IEEE J. Quantum Electron.* 34 (1998) 560.
- [12] Y. F. Chen, L. J. Lee, T. M. Huang, and C. L. Wan, *Opt. Commun.* 163 (1999) 198.
- [13] Y. F. Chen, Y. P. Lan, and S. C. Wang, *J. Opt. Soc. Am. B* 19 (2002) 1558.
- [14] O. Svelto, *Principles of Lasers*, Springer, New York, 1998.
- [15] R. C. Powell, *Physics of Solid-State Laser Materials*, Springer, New York, 1998.
- [16] C. Jacinto, T. Catunda, D. Jaque, and J. García-Solé, *Phys. Rev. B* 72 (2005) 235111.
- [17] M. Montes, D. Jaque, Z. D. Luo, and Y. D. Huang, *Opt. Lett.* 30 (2005) 397.
- [18] D. Jaque, J. G. Sole, L. Macalik, J. Hanuza, and A. Majchrowski, *Appl. Phys. Lett.* 86 (2005) 011920.
- [19] Z. D. Luo, Y. D. Huang, M. Montes, and D. Jaque, *Appl. Phys. Lett.* 85 (2004) 715.
- [20] D. Jaque, O. Enguita, Z. D. Luo, J. G. Sole, and G. U. Caldino, *Opt. Mater.* 25 (2004) 9.
- [21] A. Brenier, D. Jaque, J. G. Sole, and Z. D. Luo, *Appl. Phys. Lett.* 82 (2003) 3826.
- [22] D. Jaque, O. Enguita, U. Caldino, M. O. Ramirez, J. Garcia Sole, C. Zaldo, J. E. Munoz-Santiuste, A. D. Jiang, and Z. D. Luo, *J. Appl. Phys.* 90 (2001) 561.
- [23] X. Y. Chen, Z. D. Luo, D. Jaque, J. J. Romero, J. G. Sole, Y. D. Huang, A. D. Jiang, and C. Y. Tu, *J. Phys.: Cond. Matter* 13 (2001) 1171.
- [24] S. Paoloni, J. Hein, T. Topfer, H. G. Walther, R. Sauerbrey, D. Ehrt, and W. Wintzer, *Appl. Phys. B* 78 (2004) 415.

- [25] C. Honninger, F. Morier-Genoud, M. Moser, U. Keller, L. R. Brovelli, and C. Harder, *Opt. Lett.* 23 (1998) 126.
- [26] H. Liu, S. Biswal, J. Paye, J. Nees, G. Mourou, C. Honninger, and U. Keller, *Opt. Lett.* 24 (1999) 917.
- [27] J. H. Campbell and T. I. Suratwala, *J. Non-Cryst. Solids* 263 (2000) 318.
- [28] S. A. Payne, C. D. Marshall, A. Bayramian, G. D. Wilke, and J. S. Hayden, *Appl. Phys. B* 61 (1995) 257.
- [29] C. Jacinto, S. L. Oliveira, L. A. O. Nunes, T. Catunda, and M. J. V. Bell, *Appl. Phys. Lett.* 86 (2005) 071911.
- [30] L. Palatella, F. Cornacchia, A. Toncelli, and M. Tonelli, *J. Opt. Soc. Am. B* 20 (2003) 1708.
- [31] V. Ostroumov, T. Jensen, J. P. Meyn, G. Huber, and M. A. Noginov, *J. Opt. Soc. Am. B* 15 (1998) 1052.
- [32] M. Pollnau, P. J. Hardman, W. A. Clarkson, and D. C. Hanna, *Opt. Commun.* 147 (1998) 203.
- [33] M. Pollnau, *J. Alloys and Comp.* 341 (2002) 51.
- [34] J. D. Zuegel and W. Seka, *Appl. Opt.* 38 (1999) 2714.
- [35] I. Iparraguirre, J. Fernandez, M. Sanz, and J. Azkargorta, *Opt. Commun.* 226 (2003) 275.
- [36] A. Brignon, G. Feugnet, J. P. Huignard, and J. P. Pocholle, *IEEE J. Quantum Electron.* 34 (1998) 577.
- [37] A. A. Andrade, *Aplicações das técnicas de lente térmica e Z-scan ao estudo de sólidos dopados*, USP, São Carlos-SP, 2002
- [38] T. Forster, *Z. Naturforschung Section A- J. Phys. Sci.* 4 (1949) 321.
- [39] D. L. Dexter, *J. Chem. Phys.* 21 (1953) 836.
- [40] M. Yokota and O. Tanimoto, *J. Phys. Soc. Jpn.* 22 (1967) 779.
- [41] I. R. Martin, V. D. Rodriguez, U. R. Rodriguez-Mendoza, V. Lavin, E. Montoya, and D. Jaque, *J. Chem. Phys.* 111 (1999) 1191.
- [42] A. I. Burshtein, *Z. Eksper. Teoret. Fiz.* 62 (1972) 1695.
- [43] J. J. Zayhowski and C. Dill, *Opt. Lett.* 19 (1994) 1427.
- [44] G. J. Spuhler, R. Paschotta, R. Fluck, B. Braun, M. Moser, G. Zhang, E. Gini, and U. Keller, *J. Opt. Soc. Am. B* 16 (1999) 376.
- [45] V. Lupei and A. Lupei, *Phys. Rev. B* 61 (2000) 8087.
- [46] D. Jaque, U. Caldino, J. J. Romero, and J. G. Sole, *J. Appl. Phys.* 86 (1999) 6627.

- [47] S. M. Lima, A. A. Andrade, R. Lebullenger, A. C. Hernandez, T. Catunda, and M. L. Baesso, *Appl. Phys. Lett.* 78 (2001) 3220.
- [48] I. Iparraguirre, R. Balda, M. Voda, M. Al-Saleh, and J. Fernandez, *J. Opt. Soc. Am. B* 19 (2002) 2911.
- [49] M. B. Danailov, A. A. Demidovich, A. N. Kuzmin, O. V. Kuzmin, and V. L. Hait, *Appl. Phys. B* 73 (2001) 671.
- [50] A. Majchrowski, E. Michalski, and A. Brenier, *J. Cryst. Growth* 247 (2003) 467.
- [51] S. R. Chinn and H. Y. P. Hong, *Opt. Commun.* 15 (1975) 345.
- [52] V. Pilla, D. T. Balogh, R. M. Faria, and T. Catunda, *Rev. Sci. Inst.* 74 (2003) 866.
- [53] C. Jacinto, S. L. Oliveira, T. Catunda, A. A. Andrade, J. D. Myers, and M. J. Myers, *Opt. Express* 13 (2005) 2040.
- [54] C. Jacinto, A. A. Andrade, T. Catunda, S. M. Lima, and M. L. Baesso, *Appl. Phys. Lett.* 86 (2005) 034104.
- [55] W. Koechner, *Solid-State Laser engineering*, Springer - Verlag, New York, 1988.
- [56] A. A. Kaminskii, *Laser Crystals*, Springer, Berlin, 1986.
- [57] R. Moncorge, B. Chambon, J. Y. Rivoire, N. Garnier, E. Descroix, P. Laporte, H. Guillet, S. Roy, J. Mareschal, D. Pelenc, J. Doury, and P. Farge, *Opt. Mater.* 8 (1997) 109.
- [58] B. W. Woods, S. A. Payne, J. E. Marion, R. S. Hughes, and L. E. Davis, *J. Opt. Soc. Am. B* 8 (1991) 970.
- [59] Z. D. Zeng, H. Y. Shen, M. L. Huang, H. Xu, R. R. Zeng, Y. P. Zhou, G. F. Yu, and C. H. Huang, *Appl. Opt.* 29 (1990) 1281.
- [60] T. Omatsu, Y. Kato, M. Shimosegawa, A. Hasegawa, and I. Ogura, *Opt. Commun.* 118 (1995) 302.
- [61] A. A. Andrade, T. Catunda, I. Bodnar, J. Mura, and M. L. Baesso, *Rev. Sci. Inst.* 74 (2003) 877.
- [62] VLOC, <http://www.vloc.com/ncatalog/vloccat.pdf>.
- [63] A. Ródenas, D. Jaque, J. Garcia-Solé, A. Speghini, E. Cavilla, and M. Bettinelli, (unpublished)
- [64] D. Jaque, J. Capmany, Z. D. Luo, and J. G. Sole, *J. Phys.: Cond. Matter* 9 (1997) 9715.
- [65] D. Jaque, J. A. Munoz, F. Cusso, and J. G. Sole, *J. Phys.: Cond. Matter* 10 (1998) 7901.
- [66] H. Kim, *Chin. Phys. Lett.* 5 (1988) 1.

- [67] M. E. Innocenzi, H. T. Yura, C. L. Fincher, and R. A. Fields, Appl. Phys. Lett. 56 (1990) 1831.
- [68] T. Chuang and H. R. Verdun, IEEE J. Quantum Electron. 32 (1996) 79.

Capítulo 7

7. Efeito Térmico e Distorções Ópticas Através de Transição de Fase Ferroelétrica-Paraelétrica no Cristal $S_xBa_{1-x}Nb_2O_6$ (SBN)

O cristal niobato de estrôncio e bário $Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6$ (conhecido como SBN) é tido como um dos mais importantes e promissores sistemas no campo de opto-eletrônicos. Ele tem sido amplamente estudado no passado devido aos seus coeficientes não-linear, piroelétrico, acústico-óptico e eletro-óptico altos [1]. Este é um cristal ferroelétrico com transição de fase muito próxima da temperatura ambiente, dependendo de sua composição estrutural (valor da razão Sr/Ba) [2]. Este fato torna mais fácil o estudo da transição de fase. Relacionado ainda com essa transição de fase baixa estão várias aplicações como: “espalhador” reverso de feixe (*beam fanning reversal*), memória ajustável baseada em polarização [3, 4], etc.

Quando ele é dopado com íons luminescentes uma variedade de fenômenos surgem relacionados ainda à transição de fase Ferroelétrica-Paraelétrica, como por exemplo, quando dopado com Cr^{3+} apresenta emissão biestável induzida termicamente, mostrando histereses térmica induzida na região da transição de fase [5]. Quando dopado com Nd^{3+} torna-se um sistema laser conversor de multi-frequências operando no infravermelho e visível devido aos domínios ferroelétricos que se originam de forma espontânea durante seu crescimento [6]. Além disso, seus espectros de absorção e emissão são amplos como o de um sistema vítreo, permitindo emissão laser contínua sintonizável [7], e possível aplicação em geração de pulsos ultra-curtos por técnicas mode-locking.

Quando operando no regime contínuo sob fortes ou moderadas intensidades de excitação, a carga térmica induzida pelo bombeio pode causar um aumento local de temperatura maior que a da transição de fase, portanto, levando o sistema da transição Ferroelétrica à Paraelétrica. Por exemplo, Ramirez *et al.* [8] demonstraram recentemente que a carga térmica induzida por ambos feixes de excitação e *lasing* levam o meio ativo de SBN a região de transição de fase. Quando isto ocorre, uma depressão biestável no ganho do laser acontece durante a transição Ferroelétrica-Paraelétrica devido a fortes distorções dos feixes intra-cavidade causada pelo próprio cristal de SBN. Neste sentido, se torna necessário o conhecimento e compreensão dos parâmetros relevantes num sistema laser nestas regiões de transição de fase.

Dentre os parâmetros que podem comprometer o desempenho de um sistema laser, no caso de um cristal ferroelétrico, está também o efeito fotorrefrativo (induzido pela luz). Como por exemplo, no cristal niobato de lítio (LiNbO_3), ação laser é totalmente inibida devido a efeitos fotorrefrativos e, portanto, alguns cuidados são exigidos [9]. Este é um efeito não-linear óptico visto em certos cristais e outros materiais, que respondem à luz alterando seu índice de refração. Essa variação de índice de refração surge devido à difusão de cargas e,

portanto, gerando um campo elétrico. O estudo de efeitos térmicos e fotorrefrativos são interessantes em materiais ferroelétricos, tanto do ponto de vista aplicado quanto do fundamental, desde que eles fornecem informações adicionais sobre a física envolvida na transição de fase.

Neste capítulo nós estudamos esses efeitos no cristal SBN. As medidas que serão apresentadas foram frutos de um estágio por mim realizado na Universidade Autônoma de Madri-Espanha, no laboratório dos Profs. Dr. José García Solé, Dr. Daniel Jaque e Dra. Luisa Bausá. As propriedades térmicas foram investigadas com a técnica de LT, a qual tem se mostrado muito atrativa para a investigação de materiais em ambientes hostis, tais como: em vácuo, altas pressões, temperaturas altas e baixas, etc. Isto porque ela é uma técnica remota, ou seja, as medidas não são influenciadas por meios externos (não existe contato entre a amostra e o medidor). Além disso, ela ainda apresenta a vantagem de ser uma técnica com resposta muito rápida, dependendo do material analisado. Isto é especialmente importante quando as propriedades físicas da amostra estão variando com a temperatura, por exemplo, durante uma transição de fase. Na determinação das propriedades térmicas duas amostras com razões de Sr/Ba diferentes foram estudadas, de forma que efeitos inéditos foram observados. Em uma dessas amostras também analisamos distorções ópticas causadas durante a transição de fase, num experimento de feixe único e também prova e excitação.

7.1. Estrutura Cristalina do SBN

Uma das principais características dos cristais ferroelétricos é a presença de uma polarização espontânea dirigida ao longo do eixo “c” do cristal. Essa ferroeletricidade desaparece normalmente a partir de certa temperatura, chamada temperatura de transição, o ponto de Curie, T_c , depois da qual se diz que o material está no estado paraelétrico. A terminologia paraelétrica surge da analogia com o efeito paramagnético que apresenta um

decréscimo rápido da constante dielétrica quando a temperatura aumenta. Em geral, a agitação térmica tende a destruir a ordem ferroelétrica, de forma que o cristal passa de um estado polarizado a baixa temperatura, para um estado não polarizado em alta temperatura.

Todos os cristais SBN a temperatura ambiente apresenta uma estrutura cristalina tetragonal. Ele pode ser crescido de forma estável no intervalo de concentrações de $0,25 \leq x \leq 0,75$, onde x é a quantidade de Sr com relação a de Ba ($\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}$). Acredita-se que a composição congruente é $\text{Sr}_{0,61}\text{Ba}_{0,39}\text{Nb}_2\text{O}_6$. No entanto, existem algumas controvérsias [10, 11]. As propriedades do material dependem fortemente da relação Sr/Ba no cristal.

A estrutura do SBN em temperatura ambiente é formada por dois tipos de octaedros de NbO_6 cristalograficamente independentes, unidos pelos oxigênios dos vértices formando uma rede tridimensional. Os dois tipos de octaedros denominados habitualmente de B1 e B2 se diferenciam apenas nas distâncias e posições em que os oxigênios se situam com relação ao Nb central. Na Figura 7. 1 temos assinalados os octaedros B1, sendo os restantes (não nomeados) os B2. Esta rede define três canais nomeados na figura como A1 (quadrado), A2 (pentágono) e C (triângulo).

Figura 7. 1: Célula unitária do SBN [12]. Os sítios A1, A2 e C são encontrados assinalados na figura. Os sítios B's, ocupados por Nb, se encontram no interior dos octaedros.

Na Figura 7. 2 apresentamos os três canais. O canal quadrado (A1) encontra rodeados por quinze átomos de oxigênio, formando uma estrutura similar a um cubo-octaedro. A coordenação do sítio A2 é um prisma-trigonal e similarmente o sítio C.

Figura 7. 2: *Imagens dos sítios A1 , A2 e C no SBN com relação aos canais presentes e octaedros de NbO₆.*

O sítio C é o de menor tamanho e, portanto, normalmente se encontra vazio. Os B1 e B2 estão completamente ocupados por átomos de Nb. Na literatura cogita-se que no sítio A1 existem apenas átomos de Sr, enquanto no A2 pode ter tanto Sr quanto Ba [12]. No entanto, existem muitas contradições sobre isso. Alguns falam que o SBN:25 apresenta Sr apenas no sítio A1, e quando $x > 0,25$, ele está presente nos dois sítios A1 e A2.

Numa estrutura tão desordenada como o SBN as propriedades do cristal variam bastante com a razão Sr/Ba. Por exemplo, sabe-se que o cristal fica mais desordenado quando se aumenta a quantidade de Sr. Isto em princípio explica o alargamento da transição de fase que existe com a quantidade de Sr, assim como o deslocamento da temperatura de transição Ferroelétrica-Paraelétrica para menores valores [13].

7.2. Transição de Fase Ferroelétrica-Paraelétrica no Cristal Nd:SBN

Usando a Técnica de LT

7.2.1 Amostras Estudadas e Experimento

Dois cristais de SBN foram estudados nesta parte: o $\text{Sr}_{0,47}\text{Ba}_{0,53}\text{Nb}_2\text{O}_6$ dopado com 0,75 at.% de Nd^{3+} , o qual será chamado SBN:47; e o $\text{Sr}_{0,61}\text{Ba}_{0,39}\text{Nb}_2\text{O}_6$ dopado com 0,5 at.% de Nd^{3+} , que nomearemos SBN:61. Medidas de LT em função da temperatura, passando pela transição de fase Ferroelétrica-Paraelétrica foram realizadas na polarização α , ou seja, o eixo “c” do cristal ao longo da propagação da luz. Na Figura 7. 3 ilustramos simplificadaamente a disposição da amostra, ou melhor, do seu eixo “c” com relação aos feixes de prova e excitação. O restante do experimento é igual aquele descrito na Fig. 3.3, onde a fonte de excitação foi um laser diodo não polarizado operando em 808 nm. Este laser apresenta perfil Gaussiano com modo TEM_{00} e fator $M^2 \approx 3,5$. Como laser de prova usamos um HeNe 100% polarizado operando em 632,8 nm. O aquecimento da amostra foi realizado com um forno tendo uma precisão de $\pm 1^\circ\text{C}$ na medida, em toda faixa de temperatura estudada. Os coeficientes de absorção das amostras nos comprimentos de onda de excitação e prova medidos foram 2,1 e $< 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$, respectivamente. Consequentemente a absorção do bombeio é causada pelos íons de Nd.

Figura 7. 3: Diagrama esquemático mostrando os feixes de excitação e prova, e o eixo “c” do cristal de SBN no experimento de LT. Em todas as medidas de LT o eixo “c” sempre esteve ao longo da propagação dos feixes.

7.2.2 Resultados e Discussões

Na Figura 7. 4 apresentamos transientes típicos de LT para as duas amostras de SBN em temperatura ambiente, juntamente com os ajustes teóricos usando a equação de LT. Note que em ambos os casos os ajustes apresentam bom acordo com os dados experimentais. Algo que achamos muito interessante e que em princípio não esperávamos foi a inversão do sinal de lente com a variação da razão Sr/Ba, sendo negativo para o SBN:47 ($\theta > 0$) e positivo para o SBN:61 ($\theta < 0$).

Figura 7. 4: Transientes de LT típicos para os cristais SBN:47 e SBN:61 em temperatura ambiente.

Sabendo que $\eta = 0,85$ para essas duas amostras, determinados por Judd-Ofelt [11], então $\phi = 0,349$ (para $\lambda_{exc} = 808$ nm). Desses transientes obtivemos $D = (6,7 \pm 0,3) \times 10^{-3}$ cm²/s. Conhecendo $\rho = 5,4$ g/cm³ e $c = 0,476$ J/gK, calculamos $K = (17,2 \pm 0,8) \times 10^{-3}$ W/cm.K. Então, com os valores de θ e P_{abs} de cada amostra calculamos $ds/dT_{SBN:47} = -2,8 \times 10^{-6}$ K⁻¹ e $ds/dT_{SBN:61} = 2,1 \times 10^{-6}$ K⁻¹. Note que ds/dT em ambos os casos são relativamente pequenos. Compare, por exemplo, com a Tabela 6.2.

Na sequência fomos analisar o motivo de ocorrer esta inversão de sinal nestes cristais, pois é muito curioso e importante, já que talvez seja possível obter uma estrutura cristalina com sinal térmico desprezível ($ds/dT \approx 0$), principalmente na região de transição de fase onde ocorrem vários efeitos indesejáveis, como aqueles mostrados na Ref. [8]. Analisando a equação da variação de fase da LT [Eq. (3.3)], nós notamos que uma inversão no sinal de θ pode somente ocorrer através da mudança do sinal de ds/dT . Como discutido no capítulo 3, ds/dT vem de três contribuições [Eq. (3.5)]:

$$\frac{ds}{dT} = \frac{dn}{dT} + (n_o - 1)(\nu + 1)\alpha_c + \frac{n_o^3}{4} Y \frac{\langle \beta \rangle}{3} (q_{//} + q_{\perp}) \quad (7.1)$$

onde dn/dT , de acordo Prod'homme [14] é dado por:

$$\frac{dn}{dT} = \frac{(n_o^2 - 1)(n_o^2 + 2)}{6n_o} (\Phi - \langle \beta \rangle) \quad (7.2)$$

em que α_c é o coeficiente de expansão térmica linear ao longo do eixo-c, Φ o coeficiente de temperatura da polarizabilidade eletrônica e $\langle \beta \rangle$ o valor médio do coeficiente de expansão térmica volumétrico. Portanto, quando Φ é dominante com relação a $\langle \beta \rangle$, dn/dT é positivo; caso contrário, ele é negativo. Por outro lado, existem materiais que em vez de expandir apresentam uma contração térmica, e neste caso $\alpha < 0$ [15-17].

O último termo da Eq. (7.1) é normalmente desprezível comparado aos dois primeiros. Para o Nd:YAG, os três contribuem com 47, 49 e 4%, respectivamente, para ds/dT [18]. Similarmente outros materiais como Nd:YVO₄, Nd:YLF, Cr:LiSAF, etc [19] apresentam o terceiro termo desprezível.

Na tentativa de elucidarmos a inversão do sinal de LT com a estequiometria do cristal resolvemos medir os parâmetros de rede em função da temperatura usando difração de raio-X.

As medidas foram então realizadas na faixa de temperatura de 100 a 300 K. Infelizmente não foi possível fazer essas medidas acima de 300 K. Na Figura 7. 5 apresentamos os resultados para ambos os cristais de SBN.

Figura 7. 5: Parâmetros de rede "c" e "a" e volume da célula versus a temperatura, para os cristais SBN:47 e SBN:61. Medida realizada pelo Prof. Dr. D. Jaque da UAM-Espanha.

Como podemos ver, uma expansão térmica negativa ao longo do eixo "c" foi obtida para o SBN:47, enquanto o SBN:61 apresenta expansão sempre positiva em todas as direções. Por outro lado, o volume da célula tetragonal é sempre positivo. Durante a realização desse nosso trabalho, um artigo foi publicado [20] onde os autores mostravam expansão térmica negativa no SBN:25. Os autores então atribuíram essa expansão negativa ao longo do eixo "c" à desvio do Nb do centro do octaedro de oxigênios, levando a diminuição da distância entre os oxigênios ao longo do eixo "c", como mostra a Figura 7. 2, ou seja, movimentos de átomos de

Nb em direções perpendiculares a cadeia O-Nb-O, resultando numa redução da distância O-O. De nossos resultados, podemos afirmar que os átomos de Sr também afetam a expansão térmica, uma vez que ela muda de sinal simplesmente variando a razão Sr/Ba. Portanto, a natureza da expansão térmica anisotrópica no cristal SBN, tanto quanto os sinais dessas expansões obtidos experimentalmente, estão distantes de ser completamente compreendidos, exigindo novos experimentos. No entanto, os resultados da Figura 7. 5 podem ser usados para explicar a inversão do sinal de lente térmica obtidos em nossas amostras.

Observando a Eq. (7.2) e que ds/dT e α_c possuem os mesmos sinais (Tabela 7. 1 - negativo para o SBN:47 e positivo para o SBN:61), isso nos leva a acreditar que o fator dominante para a inversão de ds/dT é α_c através do segundo termo da Eq. (7.1).

Tabela 7. 1: Valores de D , K e ds/dT em temperatura ambiente; sinal da expansão térmica linear ao longo do eixo-c do cristal (na região de 100 a 300 K).

AMOSTRA	D ($10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$)	K (10^{-3} W/cmK)	ds/dT (10^{-6} K^{-1})	α (eixo “c”)
SBN:47	$6,7 \pm 0,3$	$17,2 \pm 0,8$	-2,8	< 0
SBN:61	$6,6 \pm 0,3$	$17,0 \pm 0,8$	2,1	> 0

Na Figura 7. 6 temos a difusividade térmica como função da temperatura para os dois cristais. Resultados para a temperatura subindo (aquecendo) e descendo (esfriando) são mostrados. Diferentemente de transição de fase vítrea [21, 22], nenhuma mudança brusca é observada em D durante a transição de fase, a qual é esperada ser em torno de ~ 107 e $\sim 70^\circ\text{C}$ para o SBN:47 e SBN:61, respectivamente [13]. Quando aquecendo as amostras um valor mínimo de D (apenas $\sim 10\%$ menor que o valor a temperatura ambiente) foi registrado em 108 e 71°C para o SBN:47 e SBN:61, respectivamente. Após passar da região de transição, o valor de D volta a ser igual aquele de temperatura ambiente, pelos menos até os valores máximos de temperatura que chegamos. Quando esfriando o cristal, ou seja, indo da região paraelétrica para a ferroelétrica, um comportamento diferente foi observado para a difusividade térmica.

Neste caso, ela aumenta na região de transição e apresenta um valor máximo em ~ 116 e 80 °C para o SBN:47 e SBN:61, respectivamente. Novamente o aumento foi de apenas $\sim 10\%$ e após passar da região de transição o valor volta a ser o de antes de quando aquecendo. Essa diferença de temperatura para os mínimos e máximos de D podem ser explicados em termos da histerese térmica característica desses cristais, associada à transição ferroelétrica de primeira ordem, que apresenta duas temperaturas de ativação na transição. A diferença obtida de ~ 8 °C, está em bom acordo com os valores obtidos com outras medidas [10].

Figura 7. 6: Difusividade térmica versus a temperatura para os cristais (a) SBN:47 e (b) SBN:61. Medidas realizadas com o eixo-c da amostra ao longo da propagação.

Nas Figura 7. 7 temos a mudança de fase da LT (θ) normalizada pela potência de excitação (P_{in}) em função da temperatura. Resultados aquecendo e esfriando a amostra são apresentados. Como mostram os gráficos, θ/P_{in} é relativamente pequeno em temperatura ambiente e em maiores temperaturas, correspondentes às regiões de fases ferroelétrica e

paraelétrica, respectivamente. No entanto, quando se aproxima da região de transição de fase, o sinal cresce, embora suavemente, que é o comportamento típico de cristais ferroelétricos denominados *relaxores* [23-25]. Os símbolos abertos e cheios correspondem às medidas aquecendo e esfriando o cristal, respectivamente. Nestas curvas a biestabilidade térmica é claramente vista e com maior intensidade no SBN:61 (veja Figura 7. 8). Portanto, ela deve está associada à presença do Sr na matriz, uma vez que quanto mais Sr, maior é a desordem e mais *relaxor* é o cristal.

Figura 7. 7: θ normalizado pela potência de excitação, P_{in} , em função da temperatura da amostra para os cristais SBN:47 e SBN:61. Resultados aquecendo e esfriando a amostra são mostrados.

A facilidade de detectar transição de fase usando a técnica de LT vem do fato da variação do índice de refração com a temperatura normalmente ser bem suave, enquanto que sua derivada apresenta mudanças bastante bruscas em regiões de transição, e mais ainda sua segunda derivada. Como o sinal de LT (a mudança de fase) é proporcional a ds/dT (veja Eq. 3.3) e portanto a dn/dT , a derivada dos dados mostrados na Figura 7. 7, deverá nos indicar

exatamente a temperatura de transição. Isto é mostrado na Figura 7. 9, assim como os valores das temperaturas de transição.

Figura 7. 8: θ/P_{in} em função da temperatura na região de transição de fase, mostrando a biestabilidade térmica, para os cristais (a) SBN:47 e (b) SBN:61. Medidas realizadas com o eixo “c” do cristal ao longo da propagação.

Figura 7. 9: (a) e (b) sinal de LT normalizado pela potência de excitação (θ/P_{in}) em função da temperatura. (c) e (d) $d(\theta/P_{in})/dT$ em função da temperatura

A Eq. (3.3) pode ser reescrita da seguinte forma:

$$\theta = \left(-\frac{P_{abs}}{D\lambda_p} \varphi \right) \frac{ds}{dQ} \quad (7.3)$$

em que

$$\frac{ds}{dQ} = \frac{1}{\rho c} \frac{ds}{dT} \cdot \quad (7.4)$$

O termo ds/dQ é a função resposta da amostra, que é a variação no caminho óptico com o calor depositado por unidade de volume, ou seja, ele é uma medida da distorção da LT induzida no material pelo feixe de excitação. Para calcularmos ds/dQ usamos os dados da Figura 7. 6 e Figura 7. 7, juntamente com os de $P_{abs}(T)$. Para determinarmos $P_{abs}(T)$, no mesmo experimento de LT as transmitâncias das amostras foram medidas. Desses dados notamos que $A_e(T)$ é praticamente constante na faixa de temperatura dos experimentos. De dados da literatura, sabemos também que a variação do índice de refração com a temperatura, na faixa em que realizamos nossas medidas, é menor que 0,2%, portanto, a variação na refletividade (R) com a temperatura é desprezível [26, 27]. Sendo assim, consideramos o valor de P_{abs} medido em temperatura ambiente.

Também foi observado que o tempo de vida experimental é independente da temperatura, assim como o comprimento de onda de emissão médio. Portanto, $\phi = 0,349$, como já havíamos calculado. Com essas informações e os gráficos apresentados na Figura 7. 6 e Figura 7. 7, calculamos ds/dQ versus T, o qual é mostrado na Figura 7. 10. É importante notar que possivelmente existe uma razão Sr/Ba, tal que ds/dQ (ds/dT) e então θ deva ser zero na região de transição de fase. Isso é de relevância especial para o critério de estabilidade durante a transição de fase num laser de SBN [8].

Como já comentado, todas as medidas realizadas nos cristais SBN apresentadas até aqui, foram com o eixo-c do cristal ao longo da propagação de ambos os feixes de prova e excitação. De posse dos dados já apresentados resolvemos fazer medidas nas outras orientações do cristal (colocando o eixo-c paralelo à polarização do feixe de prova e também perpendicular a esta, mas não na direção de propagação), mas devido a espessura do SBN:47 (3,0x3,0x1,4 mm), só foi possível tentar fazê-las no SBN:61. No entanto, quando iniciamos as

medidas alguns efeitos estranhos começaram a surgir, os quais não são observados na polarização α . Logo em seguida notamos que se tratava de efeito fotorrefrativo, o qual será tratado na próxima subseção.

Figura 7. 10: ds/dQ em função da temperatura para as amostras de SBN:47 e SBN:61. Resultados aumentando e diminuindo a temperatura são mostrados.

7.3. Distorções Ópticas Através da Transição de Fase Ferroelétrica-Paraelétrica.

Usando o mesmo experimento de LT duas seqüências de medidas foram realizadas:

1. Na primeira usamos apenas o laser de HeNe, onde observamos o comportamento do efeito fotorrefrativo com a temperatura da amostra, passando pela transição de fase, ou seja, analisamos o perfil espacial do laser de HeNe no campo distante (2,5 m da amostra) em função da temperatura passando pelas fases Ferroelétrica e Paraelétrica;

2. Na segunda sequência, fizemos um experimento com prova e excitação como no da LT, ou seja, analisamos o perfil espacial do HeNe em função da potência de excitação, desde que o laser de excitação pode elevar a temperatura local do cristal acima daquela da transição de fase [8]. Continuando, transientes foram também analisados.

7.3.1. Distorção Óptica em Função da Temperatura

Nesta seção estudamos como a divergência do laser de He:Ne no campo distante é afetada em função da temperatura e polarização do cristal. Na ausência de dano fotorrefrativo (DF), o índice de refração em 632,8 nm é espacialmente homogêneo, desde que ele independe da intensidade do HeNe. Nesta situação a divergência vista no campo distante não é afetada pela presença do cristal de SBN, ela depende apenas do sistema de focalização, ou seja, a amostra não induz divergência alguma. Por outro lado, quando existe DF a intensidade local do HeNe ($P_{in} \approx 2$ mW), embora praticamente não absorvida, causa uma mudança no índice de refração. Nesta situação o cristal SBN atua como uma lente divergente, modificando a distribuição espacial do He:Ne no campo distante. Portanto, medindo a divergência induzida pelo cristal é possível quantificar o comportamento do DF causado pelo HeNe como função da temperatura.

Na Figura 7. 11 (a) mostramos a distribuição espacial do He:Ne detectada a 2,5 m do cristal em função da temperatura, para as duas polarizações: $\vec{E}_{prova} // "c"$ (extraordinária) e $\vec{E}_{prova} \perp "c"$ (ordinária). Estas imagens foram captadas com uma câmera digital. Analisando-as calculamos a divergência induzida como função da temperatura, e esta é mostrada na Figura 7. 11 (b) para ambas as polarizações.

Figura 7. 11: a) Fotos do padrão espacial do feixe de prova no campo distante (2,5 m) em função da temperatura para as polarizações ordinária e extraordinária. b) Divergência do feixe de prova em função da temperatura para ambas as polarizações. A parte superior e inferior de (a) e quadrados e círculos em (b) são correspondentes às polarizações ordinária ($E \perp c$) e extraordinária ($E \parallel c$), respectivamente. A linha é apenas um guia para os olhos.

Quando o feixe de prova é ordinariamente polarizado ($\vec{E}_{\text{prova}} \perp c$), a divergência induzida no cristal SBN é fraca e decresce com a temperatura, indo praticamente à zero na fase paraelétrica. Já quando extraordinariamente orientado ($\vec{E}_{\text{prova}} \parallel c$), a situação é completamente diferente. Na fase ferroelétrica a divergência aumenta levemente com a temperatura, apresentando o maior valor na temperatura de transição (T_c), e então reduz ao passar para a fase paraelétrica, tendendo a zero. O aumento observado em torno de T_c é uma indicação de DF forte durante a transição de fase.

A divergência do feixe está relacionada com a distribuição espacial do índice de refração, sendo este dado pela seguinte expressão [31,32]

$$\Delta n = \frac{n^3 \cdot r \cdot E}{2} \quad (7.5)$$

onde r é o tensor eletro-óptico correspondente e E o campo elétrico interno causado pela distribuição espacial não-homogênea dos portadores induzidos pela luz (HeNe). A Eq. (7.5) nos diz que o DF dependente da temperatura pode ser causado pela dependência com a temperatura de r e/ou E . Analisando a Eq. (7.5), a qual pode nos ajudar a esclarecer algumas características observadas na Figura 7. 11, temos:

- i) A divergência induzida pequena obtida para o feixe ordinário comparado ao extraordinário, pode ser explicada levando em conta que para o cristal SBN $r_{13} \ll r_{33}$ (55 pV/m e 224 pV/m, respectivamente) [28, 29]. Portanto, isto leva a uma mudança fraca no índice de refração ordinário;
- ii) De trabalhos prévios [28] conhecemos o comportamento dos coeficientes r_{33} e r_{13} com a temperatura, e observamos que eles são muito parecidos com a divergência observada na Figura 7. 11, portanto, o DF observado é dado basicamente pela dependência com a temperatura do coeficiente eletro-óptico. De fato, nós temos visto que a razão da divergência do feixe de HeNe para as temperaturas de transição de fase e ambiente é igual aquela do tensor eletro-óptico r_{33} nessas temperaturas: 1200 pm/V e 224 pm/V, portanto ≈ 5 vezes [28];
- iii) Experimentalmente encontramos que a distorção óptica desaparece na região paraelétrica para ambas as polarizações. Isto também está de acordo com o fato de que r_{13} e r_{33} tendem a zero na fase paraelétrica, desde que esta é uma fase centrossimétrica;

- iv) Como última observação, deve-se notar que a distorção óptica observada durante a transição de fase poderá causar uma diminuição muito grande no ganho de um laser de Nd:SBN, quando ele está operando nessas regiões de temperatura de transição de fase.

7.3.2. Distorção Óptica Induzida pela Excitação

Quando um cristal de Nd:SBN está sob ação laser DF pode se causado tanto pela emissão laser quando pela excitação. Devido à maior energia do laser de bombeio (comprimento de onda menor), é esperado que, se DF existe, este seja causado principalmente pela radiação de bombeio. Neste sentido, nós realizamos um experimento de excitação e prova igual àquele da lente térmica. A fonte de excitação foi o mesmo laser de diodo já apresentado ($\lambda_{exc} = 808 \text{ nm}$) e o prova um HeNe de intensidade muito baixa. Apenas o HeNe era polarizado. Para assegurarmos que os feixes estavam bem sobrepostos, em intensidades baixas o sinal observado é puramente térmico, portanto, a maximização da sobreposição foi realizada maximizando o sinal observado num osciloscópio.

Na Figura 7. 12 mostramos a distribuição espacial do feixe de prova em função da intensidade do laser de excitação para valores de intensidade típicos de experimentos laser. Neste caso o laser de diodo (bombeio) estava operando no modo contínuo. A deformação observada no perfil do feixe de prova quando este é polarizado extraordinariamente é uma indicação de DF induzido pelo bombeio. O fato disto só ocorrer apenas nesta orientação pode ser explicado novamente por meio dos coeficientes eletro-ópticos. Mas, dois mecanismos podem está ocorrendo nesta situação:

1. Qualquer aumento na densidade da radiação de bombeio poderá aumentar o campo elétrico induzido pela luz e, portanto, aumentar a variação do índice de refração;

2. Para intensidades de excitação relativamente altas, a temperatura no volume da excitação pode alcançar e até mesmo ultrapassar a temperatura de transição de fase, levando a aumentos drásticos no coeficiente eletro-óptico r_{33} (veja Figura 7. 11). Por meios de cálculos seguindo modelo prévio [8, 30], temos obtido que a partir de 25 kW/cm^2 de intensidade de bombeio, a temperatura do cristal aproxima-se daquela de transição de fase. No entanto, no caso de DF induzido pelo bombeio, este pode ser minimizado por meios de esfriamento do meio ativo.

Figura 7. 12: Fotos do perfil do feixe de prova no campo distante em função da intensidade de excitação. A série superior e inferior se refere às polarizações ordinária e extraordinária, respectivamente.

Para elucidar se DF também ocorre devido ao aumento do campo elétrico local induzido pela luz, uma técnica alternativa de maior sensibilidade é necessária. Como o experimento de excitação e prova, igual ao da técnica de LT, é altamente sensível, resolvemos usá-lo. No plano de detecção usamos um detector de Silício com um *pinhole* na frente, como feito no experimento de LT, uma vez que a variação de intensidade no centro do feixe de prova é mais sensível. Os resultados são apresentados na Figura 7. 13 (a) e (b) para as polarizações ordinária e extraordinária, respectivamente.

Como podemos ver, para intensidades de excitação relativamente baixas, a dependência temporal do sinal pode ser descrito por meio da equação de LT (apenas efeito de LT existe). Enquanto para maiores intensidades os transientes se tornam mais complicados

devido à mistura entre os efeitos de LT e DF. No entanto, observamos que para intensidades altas (a partir de 25 kW/cm^2), DF também ocorre na polarização ordinária, indicando que existe uma variação também do campo elétrico interno (veja que nada foi visivelmente detectado na Figura 7. 11 e Figura 7. 12). No entanto, a excitação deve aumentar a temperatura do cristal e, portanto, E e r devem contribuir para o DF.

Figura 7. 13: Dependência temporal da intensidade no centro do feixe de prova para várias intensidades de excitação. (a) e (b) correspondem às polarizações ordinária e extraordinária do feixe de prova.

Algo que em princípio poderíamos imaginar desses transientes é que está ocorrendo absorção não linear. No entanto, em todos esses experimentos a transmitância foi monitorada e ela permaneceu constante em todo o regime de potência usado, portanto, efeito de absorção não linear pode ser desprezado. Outra observação importante é que na Figura 7. 11 e Figura 7. 12, praticamente não foi observado DF na polarização ordinária. No entanto, na Figura 7. 13 claramente se vê que existe, embora o limiar de potência para o dano seja bem maior que na polarização extraordinária. Consequentemente, a Figura 7. 13 indica que DF poderá afetar a performance do laser de Nd:SBN mesmo o cristal estando na fase ferroelétrica. A observação fácil do efeito na polarização ordinária se deve ao fato do experimento tipo LT ser altamente sensível.

7.4. Conclusões do Capítulo

Neste capítulo estudamos efeitos térmicos e dano óptico através da transição de fase ferroelétrico-paraelétrica no cristal SBN. Propriedades térmicas como difusividade (D), variação do caminho óptico com o calor depositado e por unidade de volume (ds/dQ) foram obtidos em função da temperatura, passando pelas regiões ferroelétrica e paraelétrica. A inversão do sinal de LT com a composição do cristal (razão de Sr/Ba) foi atribuída à mudança do sinal do coeficiente de expansão térmica linear ao longo do eixo-c do cristal. Esse resultado é particularmente importante, pois se torna possível obter uma razão Sr/Ba que minimize os efeitos térmicos ($ds/dT \approx 0$) na região de transição de fase, os quais já foram mostrados diminuir o ganho laser [8]. Histereses térmicas também foram observadas nos resultados de LT, as quais são muito comuns nesses cristais ferroelétricos. Esses dados mostram que a técnica de LT é especialmente sensível na determinação de temperaturas de transição de fase, uma vez que o sinal de LT é diretamente proporcional a ds/dT , o qual está relacionado com dn/dT , pois a variação de dn/dT é bem maior que simplesmente a do índice de refração.

Distorção óptica induzida pela luz em função da temperatura, polarização e excitação também foi analisada no cristal SBN:61. Temos observado que este efeito em todos os casos é muito mais fraco para luz polarizada ordinariamente que extraordinariamente. Isto foi explicado em termos dos coeficientes eletro-ópticos $r_{13} \ll r_{33}$. Analisando a dependência com a temperatura da distorção do feixe de prova polarizado extraordinariamente ao eixo do cristal, temos encontrado que ela aumenta drasticamente na região de transição de fase. Este fato tem sido explicado em termos da dependência de r_{33} com a temperatura. De maneira similar, temos obtido que a distorção óptica para radiação ordinária decresce suavemente com a temperatura, indo à aproximadamente zero na fase paraelétrica. Finalmente, nós temos

concluído que distorções ópticas induzidas pela excitação pode afetar fortemente a performance do laser de Nd:SBN, mesmo para intensidades tão baixas quanto 8 kW/cm^2 .

Por último, nós acreditamos que os resultados sumarizados neste trabalho serão altamente importantes no projeto e compreensão de sistemas lasers a base de Nd:SBN, assim como para o conhecimento da física envolvida na transição de fase ferroelétrica-paraelétrica.

7.5. Referências

- [1] T. R. Volk, V. Y. Salobutin, L. I. Ivleva, N. M. Polozkov, R. Pankrath, and M. Wohlecke, *Phys. Sol. State* 42 (2000) 2129.
- [2] S. David, T. Granzow, A. Tunyagi, M. Wohlecke, T. Woike, K. Betzler, M. Ulex, M. Imlau, and R. Pankrath, *Physica Status Solidi a-Applied Research* 201 (2004) R49.
- [3] M. Goulikov, M. Imlau, T. Granzow, and T. Woike, *J. Appl. Phys.* 94 (2003) 4763.
- [4] T. Granzow, T. Woike, M. Wohlecke, M. Imlau, and W. Kleemann, *Phys. Rev. Lett.* 89 (2002) 127601.
- [5] M. O. Ramirez, D. Jaque, M. Montes, J. G. Sole, L. E. Bausa, and L. Ivleva, *Appl. Phys. Lett.* 84 (2004) 2787.
- [6] J. J. Romero, D. Jaque, J. G. Sole, and A. A. Kaminskii, *Appl. Phys. Lett.* 78 (2001) 1961.
- [7] M. O. Ramirez, J. J. Romero, P. Molina, and L. E. Bausa, *Appl. Phys. B* 81 (2005) 827.
- [8] M. O. Ramirez, D. Jaque, L. E. Bausa, J. G. Sole, and A. A. Kaminskii, *Phys. Rev. Lett.* 95 (2005) 267401.
- [9] T. R. Volk, V. I. Pryalkin, and N. M. Rubinina, *Opt. Lett.* 15 (1990) 996.
- [10] M. O. Ramirez, *SBN y LiNbO₃ como dispositivos multifuncionales de ganancia: propiedades ópticas y experimentos en cavidad*, UAM, Madri-Espanha, 2005
- [11] J. J. Romero, *Acción láser multifrecuencias en cristales de Nd:SBN*, UAM, Madri-Espanha, 2002
- [12] P. B. Jamieson, S. C. Abrahams, and Bernstein, *J. Chem. Phys.* 48 (1968) 5048.
- [13] A. M. Glass, *J. Appl. Phys.* 40 (1969) 4699.
- [14] L. Prod'homme, *Phys. Chem. Glasses* 1 (1960) 119.

- [15] Y. Hao, M. Zhao, and Y. Zhou, J. Appl. Phys. 98 (2005) 116102.
- [16] L. P. Huang and J. Kieffer, Phys. Rev. Lett. 95 (2005) 215901.
- [17] K. Takenaka and H. Takagi, Appl. Phys. Lett. 87 (2005) 261902.
- [18] C. Jacinto, A. A. Andrade, T. Catunda, S. M. Lima, and M. L. Baesso, Appl. Phys. Lett. 86 (2005) 034104.
- [19] A. A. Andrade, T. Catunda, I. Bodnar, J. Mura, and M. L. Baesso, Rev. Sci. Inst. 74 (2003) 877.
- [20] S. B. Qadri, J. A. Bellotti, A. Garzarella, and D. H. Wu, Appl. Phys. Lett. 86 (2005) 251914.
- [21] S. M. Lima, T. Catunda, R. Lebullenger, A. C. Hernandez, M. L. Baesso, A. C. Bento, and L. C. M. Miranda, Phys. Rev. B 60 (1999) 15173.
- [22] S. M. Lima, J. A. Sampaio, T. Catunda, A. C. Bento, L. C. M. Miranda, and M. L. Baesso, J. Non-Cryst. Solids 273 (2000) 215.
- [23] I. A. Santos, D. U. Spinola, D. Garcia, and J. A. Eiras, J. Appl. Phys. 92 (2002) 3251.
- [24] W. Kleemann, P. Licinio, T. Woike, and R. Pankrath, Phys. Rev. Lett. 86 (2001) 6014.
- [25] I. A. Santos, D. Garcia, J. A. Eiras, E. R. Manoel, and A. C. Hernandez, Appl. Phys. Lett. 79 (2001) 2800.
- [26] A. S. Bhalla, R. Guo, L. E. Cross, G. Burns, F. H. Dacol, and R. R. Neurgaonkar, Phys. Rev. B 36 (1987) 2030.
- [27] E. L. Venturin, E. G. Spencer, P. V. Lenzo, and A. A. Ballman, J. Appl. Phys. 39 (1968) 343.
- [28] M. Goulikov, T. Granzow, U. Dorfler, T. Woike, M. Imlau, R. Pankrath, and W. Kleemann, Opt. Commun. 218 (2003) 173.
- [29] R. W. Boyd, *Nonlinear Optics*, Academic Press, New York, 1992.
- [30] M. E. Innocenzi, H. T. Yura, C. L. Fincher, and R. A. Fields, Appl. Phys. Lett. 56 (1990) 1831.

Capítulo 8

Conclusões Finais e Perspectivas

Embora o YAG seja um dos materiais mais empregados para aplicações lasers, o interesse por sistemas vítreos tem crescido bastante, principalmente devido a estes serem mais facilmente produzidos que cristais. Além disso, a banda de absorção normalmente é mais larga, proporcionando uma maior flexibilidade no comprimento de onda de excitação. Embora essa absorção ampla conduza a uma menor seção de choque de emissão, a eficiência de um meio laser depende de vários fatores como, por exemplo, tolerância à dopagem, seções de choque de absorção e emissão, tempo de vida e eficiência quântica de fluorescência do nível laser superior, valores de condutividade e difusividade térmicas, geração de calor, etc.

Neste trabalho foram estudados vários materiais vítreos (fluoretos, fosfatos, aluminato e PLZT) e cristalinos (YAG, NAB e SBN) de grande interesse tecnológico para aplicações em lasers de estado sólido e outras. O objetivo foi caracterizar as propriedades térmicas e ópticas dessas matrizes dopadas com os terras-raras Nd^{3+} e Yb^{3+} (Yb^{3+} apenas no fosfato). Para esses estudos usamos principalmente a técnica de lente térmica (LT). Medidas de absorção, luminescência, tempo de vida, cálculos de Judd-Ofelt, etc foram usados como ferramentas

complementares. Neste capítulo faremos um sumário dos resultados principais obtidos nesta tese e por último abordaremos as perspectivas futuras.

No capítulo 4 inicialmente fizemos uma breve revisão mostrando a importância de se ter um método confiável para a determinação de η , o qual é um dos mais importantes parâmetros de materiais luminescentes. Dois métodos para a determinação desse parâmetro usando a técnica de LT foram mostrados (amostra referência e *multiwavelength*). Com esses estudamos os vidros Q-98, ZBLAN, PGIZCa e LSCAS dopados com Nd^{3+} . Para baixa concentração de Nd^{3+} η é maior que 0,90 para todos os sistemas estudados e em alguns casos ~ 1 . Com relação as propriedades térmicas como D e K , estas são similares para os vidros em geral. Com respeito à ds/dT , os fosfatos apresentam menores valores que em conjunto com excelentes propriedades mecânicas [1] fazem deles adequados para lasers de altas potências.

Nos cristais de Nd:YAG, espectros térmicos com alta resolução foram obtidos com o intuito de ver efeitos dos sítios de defeitos, os quais são muito cogitados na literatura como os responsáveis pelos valores baixos de η determinados por vários métodos. Na sequência usamos o método *multiwavelength* e mostramos que mesmo com uma amostra que aparenta ter sítios de defeitos (espectro de absorção do YAG dopado com 0,44 at% de Nd_2O_3), a eficiência quântica de fluorescência foi obtida para ser $>0,93$, em bom acordo com os cálculos de Judd-Ofelt. Complementando, medidas de LT num cristal de Nd:YAG sob ação laser foi realizada, ineditamente no sentido de análises com a Eq. (3.1). Esses resultados mostraram que o calor gerado quando o sistema está sob ação laser em 1340 nm é duas vezes aquele quando sob ação laser em 1064 nm. De análises desses dados foi possível determinar η e ds/dT , os quais ficaram em muito bom acordo com os obtidos a partir do método *multiwavelength*.

Ainda no capítulo 4 estudamos a cerâmica de Nd:PLZT. Suas propriedades térmicas como D e K são parecidas com as de vidros, enquanto ds/dT é relativamente alto (~ 3 vezes o

do YAG) [2], sendo portanto uma desvantagem. No entanto, esse material apresenta uma diversidade de propriedades interessantes que fazem dele adequado para aplicações como dispositivos eletro-ópticos. Também existe a possibilidade de seu uso como meio ativo para laser de altas potências desde que ele apresenta maiores resistências mecânicas e a possibilidade de incorporação de altas concentrações de dopantes. Esta cerâmica apresenta uma banda de absorção muito extensa que vai até ~500 nm, como acontece no vidro GLS [3]. A partir do espectro de LT foi possível determinar $\eta = 0,86$, e dizer que ela é constante para $\lambda_{exc} \geq 488$ nm. Para $\lambda_{exc} = 457$ calculamos que a matriz apresenta uma eficiência de transferência de energia (TE) para o íon de 67%, portanto, uma eficiência quântica efetiva de 0,58 foi determinada para o sistema.

Ampliando a abrangência da técnica de LT na determinação de η e ds/dT , no capítulo 5 apresentamos uma nova abordagem para a obtenção desses parâmetros. Embora existam vários métodos para a determinação de η , a maioria deles apresenta dificuldades tanto experimentais como de análise dos dados, diminuindo então a precisão dos resultados. Este novo método, o qual denominamos *normalized lifetimes* (NL), foi aplicado em vidros dopados com Nd^{3+} e Yb^{3+} , e os resultados mostraram que ele é muito promissor. Dos resultados obtidos nos vidros dopados com Nd^{3+} analisamos os processos de TE que levam a supressão da luminescência. Desta análise os vidros fosfatos Q-98 apresentam algumas vantagens comparado aos fluoretos como, por exemplo: menor *quenching* de concentração, que foi atribuído ao menor valor do microparâmetro de TE C_{DA} e menor razão C_{DA}/C_{DD} . Isto é especialmente relevante quando se deseja um material com maiores concentrações de íons. Seguindo esse raciocínio e sabendo das propriedades termo-mecânicas melhores dos fosfatos, os vidros Q-98 se mostram mais adequados para aplicações em lasers de altas potências.

No estudo do sistema dopado com Yb^{3+} , analisamos dois conjuntos de vidros fosfatos onde a diferença entre eles foi apenas o ambiente de preparação, de forma que um continha

mais radicais de OH que o outro. Esta investigação mostrou que impurezas como essas são fontes vitais de geração de calor por meio de TE Yb-impurezas que são favorecidas por migração de energia. Mesmo para baixíssimas concentrações de impurezas, o efeito do *quenching* de concentração é muito forte. Dos resultados de TE Yb-impurezas concluímos que a natureza de acoplamento entre Yb^{3+} e OH^- depende fortemente das concentrações de ambas espécies de íons, e que o conjunto de amostras com menores quantidade de OH^- devem possuir outras impurezas que contribuem significativamente para o aumento da taxa não radiativa.

Completando o estudo de perdas em sistemas lasers, usamos a técnica de LT para investigar os processos de perdas devido à conversão ascendente Auger (CAA). Estes processos são importantes principalmente em meios sob fortes intensidades de excitação. Em vidros realizamos um estudo em função da concentração de íons de Nd. O método normalmente usado na literatura para determinar o parâmetro de CAA é decaimento temporal da luminescência, o qual tem apresentado erros tão grandes quanto 30%. Com a LT não é necessário o conhecimento de qualquer cinética de fluorescência, além da vantagem dela apresentar alta sensibilidade, de forma que os níveis de potência de excitação usados estão muito distantes do limiar de dano dos materiais analisados. Com relação aos resultados, as amostras vítreas com maiores concentrações de Nd^{3+} apresentaram uma redução considerável em η com a intensidade de excitação devido aos processos de CAA. Nos regimes de potência de excitação que usamos, transferência de energia assistida por migração (modelos de Burstein ou Yokota-Tanimoto) é o mecanismo principal envolvido nas perdas por CAA. Além disso, foi verificado que a densidade de inversão crítica (N_{ic}) decresce com a concentração de Nd^{3+} , mostrando que CAA é mais crítica para as maiores concentrações. Analisamos também esse efeito de perda no cristal NAB, o qual tem sido muito investigado para aplicações em laser de microchip, no entanto, nesses estudos anteriores nenhuma

consideração foi feita sobre esse mecanismo de perda. As propriedades térmicas desse cristal também foram determinadas assim como η , por meio do método *multiwavelength* de LT. As propriedades térmicas (D , K e ds/dT) mostraram ser muito boas quando comparando-as com as de outros cristais lasers. O valor obtido para $\eta=0,30$ é relativamente alto para um cristal tão dopado quanto esse ($5,43 \times 10^{21}$ íons/cm³). Temos concluído que o mecanismo principal limitando η é relaxação por multifônons, em vez de migração de energia e *quenching* de concentração devido a interações Nd-Nd. Com relação ao parâmetro de CAA, os valores calculados a partir dos microparâmetros de TE e medidos por LT estão em bom acordo; e podemos afirmar que no intervalo de potência de excitação usado, os processos de CAA no NAB são causados principalmente por TE assistida por migração segundo o modelo de difusão. Por último, temos concluído que a redução em η e conseqüente aumento em ϕ devido à CAA, dependem fortemente da intensidade de bombeamento e que o efeito de CAA nesse cristal deve ser considerado nos projetos de lasers de altas potências, principalmente nas configurações de microchip, onde o critério de estabilidade é mais crítico.

Seguindo as aplicações da técnica de LT, investigamos efeitos térmicos através de transição de fase ferroelétrica-paraelétrica no cristal SBN. Propriedades térmicas como D , K e ds/dQ foram determinadas em função da temperatura passando pela região de transição de fase. A inversão do sinal de LT juntamente com as medidas de difração de raio-x, onde mostramos que o coeficiente de expansão térmica linear ao longo do eixo-c do cristal muda de sinal com a razão de Sr/Ba, mostraram que a estrutura do cristal ainda não é completamente compreendida. No entanto, torna possível obter uma estequiometria do cristal onde $ds/dT \approx 0$, principalmente na região de transição de fase onde já foi mostrado ocorrer uma diminuição do ganho laser [4]. A distorção óptica induzida pela luz foi também analisada neste cristal. Temos notado que este efeito em todos os casos é muito mais fraco para luz polarizada ordinariamente que extraordinariamente. Isto foi explicado em termos dos coeficientes eletro-

ópticos r_{13} e r_{33} , assim como sua dependência com a temperatura. Finalmente temos concluído que a distorção óptica pode afetar fortemente a performance do laser de Nd:SBN, mesmo para intensidades relativamente baixas.

Como perspectivas futuras podemos destacar:

- Um modelo de laser com o cristal NAB levando em conta os processos de CAA deve ser feito para ver claramente a influência do parâmetro de CAA sobre a eficiência laser. Isto é muito importante, pois esse é um cristal muito promissor no campo de microchip.

- Recentemente foi demonstrado diminuição da geração de calor no cristal NAB por meio de bombeamento ressonante, assim como geração de pulsos ultra-curtos [5-7]. No entanto, notamos acidentalmente algo que deve ser efeito de absorção não linear negativa¹ [8-10], quando excitado num comprimento de onda particular em ressonância com o nível laser $^4F_{3/2}$. Esta observação não foi analisada a fundo, no entanto, esse é um efeito muito importante, pois podem conduzir esse cristal a várias outras aplicações.

- A partir de dados da literatura, sabemos que o cristal SBN apresenta $dn/dT > 0$ até $T \leq 150$ °C e $dn/dT < 0$ para $T > 150$ °C (medidas no SBN:60 para orientação ordinária) [11]. Nossas medidas em função da temperatura foram até ≈ 140 °C e os resultados indicam que o sinal de LT deverá mudar para maiores temperaturas. Portanto, seria muito interessante analisar esse efeito fazendo medidas de LT na região de $T > 140$ °C.

- Essas primeiras medidas de LT na cavidade também se mostraram muito promissoras, e novos experimentos em outros cristais devem ser feitos, uma vez que usando a técnica de LT, além de obtermos mais informações (D , K , foco da LT, etc), os resultados são bem mais facilmente analisados, comparando, por exemplo, com a técnica usada por Chénais *et al.* [12].

¹ Conhecido também como efeito de absorvedor saturável reverso.

- Nossos resultados nos vidros dopados com Yb^{3+} na presença de impurezas abrem interesse no estudo de outros sistemas co-dopados onde o Yb^{3+} faça o papel de sensibilizador como, por exemplo, materiais co-dopados com Yb/Tm, Yb/Ho, Tm/Ho e outros. Também seria muito interessante investigar usando a técnica de LT o efeito de nanopartículas metálicas sobre a eficiência de fluorescência de íons (Nd, Yb, etc). Este tópico está sendo muito pesquisado e nossos resultados comprovam a eficiência da LT para identificar efeitos de impurezas sobre a eficiência de sistemas.

Referências

- [1] J. H. Campbell and T. I. Suratwala, J. Non-Cryst. Solids 263 (2000) 318.
- [2] C. Jacinto, A. A. Andrade, T. Catunda, S. M. Lima, and M. L. Baesso, Appl. Phys. Lett. 86 (2005) 034104.
- [3] S. M. Lima, A. S. S. de Camargo, L. A. O. Nunes, T. Catunda, and D. W. Hewak, Appl. Phys. Lett. 81 (2002) 589.
- [4] M. O. Ramirez, D. Jaque, L. E. Bausa, J. G. Sole, and A. A. Kaminskii, Phys. Rev. Lett. 95 (2005) 267401.
- [5] E. Bovero, Z. D. Luo, Y. D. Huang, A. Benayas, and D. Jaque, Appl. Phys. Lett. 87 (2005) 211108.
- [6] M. Montes, D. Jaque, Z. D. Luo, and Y. D. Huang, Opt. Lett. 30 (2005) 397.
- [7] Z. D. Luo, Y. D. Huang, M. Montes, and D. Jaque, Appl. Phys. Lett. 85 (2004) 715.
- [8] C. B. de Araujo, G. S. Maciel, N. Rakov, and Y. Messaddeq, J. Non-Cryst. Solids 247 (1999) 209.
- [9] W. Lozano, C. B. de Araujo, L. H. Acioli, and Y. Messaddeq, J. Appl. Phys. 84 (1998) 2263.
- [10] Y. Maeda, J. Appl. Phys. 72 (1992) 3835.
- [11] A. S. Bhalla, R. Guo, L. E. Cross, G. Burns, F. H. Dacol, and R. R. Neurgaonkar, Phys. Rev. B 36 (1987) 2030.
- [12] S. Chenais, F. Balembois, F. Druon, G. Lucas-Leclin, and P. Georges, IEEE J. Quantum Electron. 40 (2004) 1235.

Apêndices

A.1. Dedução da Equação de φ_T para o Sistema Matriz-Íon no Nd:PLZT

Para calcularmos φ_T e então η_{TE} consideremos o diagrama simplificado de níveis mostrado na figura abaixo:

Figura A. 1: Diagrama simplificado de níveis de energia do Nd^{3+} e representação esquemática da banda de absorção da matriz para o sistema Nd:PLZT.

Neste diagrama de níveis de energia R_b é a taxa de bombeamento, 0 e m representa a banda de absorção da matriz, g o estado fundamental do Nd^{3+} e e seus estados excitados, que devido ao decaimento multifonônico muito rápido podem ser considerando como um único nível, o emissor. As equações de taxa descrevendo a dinâmica desse sistema são:

$$\begin{aligned}\frac{dn_m}{dt} &= R_b n_0 - W_m n_m - k_{TE} n_m n_g \\ \frac{dn_e}{dt} &= k_{TE} n_m n_g - W_e n_e\end{aligned}\tag{A.1}$$

em que $W_m = W_m^{rad} + W_m^{mf}$ é a taxa de decaimento da matriz relacionada apenas a emissão radiativa e multifônons (no caso $W_m + k_{TE} n_g$ é a taxa de decaimento total da matriz); $W_e = \tau_e^{-1} = W_e^{rad} + W_e^{mf} + W_e^{TE}$ é a taxa de decaimento total do nível emissor do Nd^{3+} (nesta equação desprezamos transferência de energia íon-matriz, o que é muito razoável devido ao decaimento multifonônico muito rápido dos níveis do Nd^{3+} com energia maior que a do $^4F_{3/2}$); e $k_{TE} n_g$ é a taxa de transferência de energia matriz-íon.

As soluções dessas equações no estado estacionário são:

$$\begin{aligned}n_m &= R_b n_0 \tau_m \\ n_e &= R_b n_0 k_{TE} n_g \tau_m \tau_e\end{aligned}\tag{A.2}$$

O calor gerado por unidade de tempo e unidade de volume, H , pode ser escrito como:

$$H = R_b (h\nu_{exc} - E_{m0}) n_0 + k_{TE} n_g n_m (E_{m0} - E_{eg}) + W_{eg}^{mf} E_{eg} n_e.\tag{A.3}$$

Nesta equação $h\nu_{exc}$ é a energia de excitação, E_{m0} a energia que é transferida da matriz para o íon, E_{eg} a energia média de emissão do Nd^{3+} e W_{eg}^{mf} a taxa de decaimento por multifônons do nível emissor até o fundamental do Nd^{3+} . Sabendo que:

$$\begin{aligned}k_{TE} n_g \tau_m &= \eta_{TE} \\ \varphi_e &= 1 - \eta_e = W_{eg}^{mf} \tau_e\end{aligned}\tag{A.4}$$

a carga térmica total, φ_T , pode ser determinada por:

$$\varphi_T = \frac{H}{R_b n_0 h \nu_{exc}} = 1 - \frac{E_{m0}}{E_{exc}} + \eta_{TE} \left(\frac{E_{m0} - E_{eg}}{E_{exc}} \right) + (1 - \eta_e) \eta_{TE} \frac{E_{eg}}{E_{exc}} \quad (\text{A.5})$$

A qual pode ser reescrita numa forma bem mais simplificada como:

$$\varphi_T = \left(1 - \eta_m \frac{\lambda_{exc}}{\lambda_{m0}} \right) - \eta_{TE} \eta_e \frac{\lambda_{exc}}{\lambda_{eg}} \quad (\text{A.6})$$

onde λ_{m0} é o comprimento de onda referente a energia que o íon está absorvendo da matriz, λ_{eg} o comprimento de onda de emissão médio do Nd^{3+} , η_m e η_e as eficiências quântica de fluorescência da matriz e do Nd^{3+} , respectivamente.

A.2. Artigos Publicados

Durante o período de doutorado vários trabalhos foram realizados. Desses 16 encontram-se publicados; 1 aceito para publicação; 1 submetido e outros para serem redigidos. Oito desses trabalhos estão descritos nesta tese. Alguns foram frutos de colaborações com: o grupo de Maringá (Prof. M. L. Baesso), a UENF (Prof. A. A. Andrade), o grupo de Crescimento de Cristais do IFSC (Prof. V. Mastelaro), o laboratório do Prof. L. A. O. Nunes daqui do IFSC e os Profs. J. García Solé e D. Jaque da UAM (Espanha). Abaixo relacionamos os que se encontram publicados, aceitos para publicação e submetidos:

1. **C. Jacinto**, S. L. Oliveira, L. A. O. Nunes, J. D. Myers, M. J. Myers, and T. Catunda, “Normalized lifetimes thermal lens method for determination of luminescence quantum efficiency and thermo-optical coefficients: Application to Nd^{3+} -doped glasses,” *Phys. Rev. B* **73**, 125107 (2006).
2. **C. Jacinto**, D. Jaque, and J. García-Solé, “Optical distortions through phase transition in the Nd^{3+} :SBN laser crystal”, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 161116 (2006).
3. **C. Jacinto**, C. A. C. Feitosa, V. R. Mastelaro, A. C. Hernandez, T. Catunda, “Thermal properties of Barium Titanium Borate glasses by thermal lens technique,” *J. Non-Cryst. Solids* **352**, 3577 (2006).
4. **C. Jacinto**, D. N. Messias, A. A. Andrade, S. M. Lima, M. L. Baesso, and T. Catunda, “Thermal lens and Z-scan measurements: thermal and optical properties of laser glasses - a review” *J. Non-Cryst. Solids* **352**, 3582 (2006).
5. Marcano O., H. Cabrera, M. Guerra, R. A. Cruz, **C. Jacinto**, and T. Catunda, “Optimizing and calibrating a mode-mismatched thermal lens experiment for low absorption measurement”, *J. Opt. Soc. Am. B* **23**, 1408 (2006).
6. A.S.S. de Camargo, **C. Jacinto**, T. Catunda, and L.A.O. Nunes, “Auger upconversion energy transfer losses and efficient 1.06 μm laser emission in Nd^{3+} doped fluoroindogallate glass,” *Appl. Phys. B* **83**, 565 (2006).
7. A. S. S. de Camargo, **C. Jacinto**, T. Catunda, L. A. O. Nunes, D. Garcia, and J. A. Eiras, “Thermal lens and Auger upconversion losses’ effect on the efficiency of Nd^{3+} -doped lead lanthanum zirconate titanate transparent ceramics”, *J. Opt. Soc. Am. B* **23**, 2097 (2006).

8. **C. Jacinto**, S. L. Oliveira, L. A. O. Nunes, T. Catunda, and M. J. V. Bell, “Energy transfer processes and heat generation in Yb-doped phosphate glasses,” J. Appl. Phys. **100**, xx (2006).
9. **C. Jacinto**, T. Catunda, D. Jaque, J. García-Solé and A.A. Kaminskii, “Thermal Lens Spectroscopy through phase transition in Neodymium doped Strontium Barium Niobate laser crystals”, J. Appl. Phys. (2006) - in press.
10. **C. Jacinto**, T. Catunda, D. Jaque, and J. García-Solé, “Fluorescence quantum efficiency and Auger up-conversion losses of the $\text{NdAl}_3(\text{BO}_3)_4$ stoichiometric laser crystal”, Phys. Rev. B **72**, 235111 (2005).
11. **C. Jacinto**, S. L. Oliveira, T. Catunda, A. A. Andrade, J. D. Myers, M. J. Myers, “Upconversion effect on fluorescence quantum efficiency and heat generation in Nd^{3+} -doped materials”, Opt. Express **13**, 2040 (2005).
12. **C. Jacinto**, S. L. Oliveira, L. A. O. Nunes, T. Catunda, and M. J. V. Bell, “Thermal lens study of the OH- influence on the fluorescence efficiency of Yb^{3+} -doped phosphate glasses”, Appl. Phys. Lett. **86**, 071911 (2005).
13. **C. Jacinto**, A. A. Andrade, T. Catunda, S. M. Lima, and M. L. Baesso, “Thermal lens spectroscopy of Nd:YAG”, Appl. Phys. Lett. **86**, 034104 (2005).
14. N. G. C. Astrath, J. H. Rohling, A. N. Medina, A. C. Bento, M. L. Baesso, **C. Jacinto**, T. Catunda, S. M. Lima, F. G. Gandra, M. J. V. Bell, and V. Anjos, “Time-resolved thermal lens measurements of the thermo-optical properties of glasses at low temperature down to 20 K”, Phys Rev. B **71**, 214202 (2005).
15. **C. Jacinto** and T. Catunda, “High-sensitivity absorption coefficients measurements using thermal lens spectrometry”, J. Phys. IV **125**, 229 (2005).
16. **C. Jacinto**, S. M. Lima, and T. Catunda, “Determination of fluorescence quantum efficiency in solutions by thermal lens measurements at several wavelengths: Application to Rhodamine 6G”, J. Phys. IV **125**, 225 (2005).
17. N. G. C. Astrath, J. H. Rohling, A. C. Bento, M. L. Baesso, **C. Jacinto**, S. M. Lima, L. A. O. Nunes, and T. Catunda, “Fluorescence quantum efficiency in Nd_2O_3 -doped aluminosilicate glasses by multiwavelength thermal lens method”, J. Phys. IV **125**, 185 (2005).
18. S. S. de Camargo, **C. Jacinto**, T. Catunda, L. A. O. Nunes, D. Garcia, and J. A. Eiras,, “Effect of Nd concentration quenching in highly doped Nd:PLZT ceramics,” Submetido ao J. Appl. Phys. (2006).