UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA E INFORMÁTICA

APLICAÇÕES DA TÉCNICA DE LENTE TÉRMICA
EM MATERIAIS ÓPTICOS

04

Sandro Marcio Lima

USP/IFSC/SBI

8-2-001246

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

Orientador: Prof. Dr. Tomaz Catunda

São Carlos
1999

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA E
INFORMAÇÃO

Lima, Sandro Marcio

Aplicações da técnica de Lente Térmica em
materiais ópticos / Sandro Marcio Lima - São
Carlos, 1999.

104 p

Dissertação (Mestrado) - Instituto de Física de
São Carlos, 1999.

Orientador: Prof. Dr. Tomaz Catunda

1. Técnica de Lente Térmica. 2. Sólidos dopados.

I. Título

IFSC

UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO

Instituto de Física de São Carlos

E-mail: wladerez@if.sc.usp.br

Av. Dr. Carlos Botelho, 1465
CEP 13560-250 - São Carlos - SP
Brasil

Fone (016) 273-9333

Fax (016) 272-2218

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE
SANDRO MÁRCIO LIMA APRESENTADA AO INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS,
DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 09 DE FEVEREIRO DE 1999.

COMISSÃO JULGADORA:

Tomy Catunda

Prof. Dr. Tomaz Catunda/IFSC-USP

Roberto Mendonça Faria

Prof. Dr. Roberto Mendonça Faria/IFSC-USP

Edgar Dutra Zanotto

Prof. Dr. Edgar Dutra Zanotto/UFSCar

A minha esposa Edna.

Agradecimentos

Agradeço ao Prof. Tomaz pela orientação, incentivo, amizade, por seu entusiasmo e seriedade no trabalho.

Aos meus pais Odaül e Fátima pela confiança, apoio e incentivo.

Ao Prof. Mauro pela amizade, incentivo e discussões acerca dos resultados.

Aos colegas Acácio, Eiki e Juraci pela amizade e companherismo nos trabalhos do laboratório.

Ao técnico do laboratório André Romero pela ajuda na parte computacional.

Agradeço aos professores, colegas e funcionários do Instituto de Física, que de uma forma ou de outra contribuíram para a realização deste trabalho.

A FAPESP pelo suporte financeiro.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	i
LISTA DE TABELAS.....	iv
RESUMO	v
ABSTRACT	vi
Capítulo 1 : Introdução	1
Capítulo 2 : Espectroscopia de Lente Térmica: Feixe duplo no modo descasado	3
2.1 - Princípio básico da técnica de Lente Térmica	3
2.2 - Desenvolvimento histórico.....	10
2.3 - Medidas de dn/dT em vidros	12
2.4 - Teoria	14
2.3.1 - A distribuição de temperatura ΔT na amostra	16
2.3.2 - Gradiente do índice de refração e diferença de fase do feixe de prova.....	19
2.3.3 - Propagação do feixe de prova.....	21
Capítulo 3 : Montagem experimental	25
3.1 - Introdução	25
3.2 - Arranjo Experimental	26
3.3 - Determinação de m e V	27
3.4 - Otimização da Técnica Lente Térmica	32
3.5 - Propagação do Erro Experimental	38
Capítulo 4 : Medidas de Lente Térmica em vidros fluoretos, calcogenetos e calcohaletos	41
4.1 - Introdução	41
4.2 – Experimentos em vidros fluoretos.....	43

4.3 – Experimentos em vidros calcohaletos	50
4.4 - Experimentos em vidros calcogenetos dopados com Nd^{+3}	54
4.5 - Discussão dos resultados.....	56
Capítulo 5 : Medidas de Lente Térmica em função da temperatura	60
5.1 - Introdução	60
5.2 - Sistema de aquecimento das amostras.....	61
5.3 - Experimentos no vidro aluminato de cálcio (base)	63
5.4 - Experimentos no vidro ZBLAN:0,2% CoF_2	65
5.5 - Discussão dos resultados.....	68
Capítulo 6 : Medidas da Eficiência Quântica de Fluorescência.....	70
6.1 - Introdução	70
6.2 - Medidas da Eficiência Quântica em vidros fluoretos com Nd^{+3}	75
6.3 - Medidas em função da temperatura no vidro ZBLAN:1,0% Nd^{+3}	82
6.4 - Medidas em função da temperatura no cristal $\text{LiSGaF:1,5\%Cr}^{+3}$	85
6.5 - Discussão dos resultados.....	89
Capítulo 7 : Conclusão.....	93
APÊNDICE A : Fatores que afetam no índice de refração	96
Referências Bibliográficas.....	98

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: <i>Comportamento da distribuição de temperatura ΔT.</i>	5
Figura 2.2: <i>A linha cheia representa o feixe na ausência do efeito de LT. No caso que $dn/dT < 0$, temos uma lente divergente provocando uma expansão no feixe (linha pontilhada) e consequentemente uma diminuição no sinal. O desenho não está em escala. Em geral usa-se $Z_1 \sim Z_c$ e $Z_2 \gg Z_c$.</i>	7
Figura 2.3: <i>Esquema da posição geométrica dos feixes próximo à amostra.</i>	15
Figura 2.4: <i>Distribuição radial da temperatura para alguns valores de t/t_c obtida da Eq. 2.18.</i>	19
Figura 3.1: <i>Arranjo experimental da técnica LT.</i>	26
Figura 3.2: <i>Curva do perfil gaussiano do laser de Ar^+ operando em 514,5nm, sendo focado por uma lente de $f = (19,38 \pm 0,01)cm$.</i>	29
Figura 3.3: <i>Curva do perfil gaussiano do laser de HeNe operando em 632,8nm, sendo focado por uma lente de $f = (21,30 \pm 0,03)cm$.</i>	29
Figura 3.4: <i>Curvas da Eq. (2.38) para quatro valores diferentes de m, onde estimamos $\theta = 0,1$ e $V = 1,5$.</i>	31
Figura 3.5: <i>Curvas da Eq. (2.38) para quatro valores diferentes de V, onde estimamos $\theta = 0,1$ e $m = 20$.</i>	32
Figura 3.6: <i>Sinal característico de LT para o vidro Silicato com Ferro. A amostra foi excitada por um Laser de Ar^+ operando em 514,5nm, com uma potência de $P=97,6mW$.</i>	34
Figura 3.7: <i>θ e t_c normalizados vs t_f para o vidro soda lime.</i>	35
Figura 3.8: <i>Erro relativo de θ e t_c vs t_f/t_c para a amostra Silicato com Ferro.</i>	35
Figura 3.9: <i>Comportamento de θ vs a potência de excitação.</i>	36
Figura 3.10: <i>Erro relativo de θ e t_c vs θ para a amostra Silicato com Ferro.</i>	37
Figura 3.11: <i>t_c normalizado vs θ, para a amostra Silicato com Ferro.</i>	37
Figura 3.12: <i>Gráfico da difusividade térmica vs os valores de m para 5% e 10% acima e abaixo do valor utilizado, mantendo V constante, para o vidro Silicato.</i>	39

Figura 3.13: Gráfico da difusividade térmica vs os valores de V para 5% e 10% acima e abaixo do valor utilizado, mantendo m constante, para o vidro Silicato. _ 39

Figura 4.1: Espectro de absorção para o ZBLAN 0.3%CoF₂ feito no espectrofotometro CARY - 17 _____ 46

Figura 4.2: Sinal característico de LT para o ZBLAN:0.1% CoF₂ em uma potência de $P = 150,7mW$ ($\lambda_e = 514,5nm$). A curva em vermelho indica o ajuste feito com a Eq. 2.38 onde obtivemos $\theta = 0,24 \pm 0,0004$ e $t_c = (0,52 \pm 0,01)ms$. _____ 48

Figura 4.3: Comportamento linear do produto $K^1 \times ds/dT$. _____ 48

Figura 4.4: Valores de ds/dT vs concentração de cobalto no ZBLAN. _____ 49

Figura 4.5: Espectro de transmissão no infravermelho para os vidros calcohaletos. 51

Figura 4.6: Arranjo experimental usado para medir a difusividade térmica dos vidros calcogenetos dopados com Nd⁺³. Os parâmetros são explicados no texto. _ 52

Figura 4.7: Sinal característico de LT para a amostra 1 com uma potência de $P = 3,5mW$ ($\lambda_e = 514,5nm$). A linha indica o ajuste feito com a Eq. 2.39 onde obtivemos $\theta = -0,024 \pm 0,0001$ e $t_c = (0,51 \pm 0,01)ms$. _____ 53

Figura 4.8: Espectro de absorção do vidro calcogeneto com 1%Nd⁺³. _____ 55

Figura 4.9: Difusividade térmica vs concentração de Nd⁺³ nos vidros calcogenetos. 56

Figura 5.1: Vista frontal da estrutura do “forninho” usado para aquecer _____ 62

Figura 5.2: Sinal de LT normalizado pela potência (θ / P) vs temperatura para o vidro aluminato de cálcio (base). _____ 64

Figura 5.3: Difusividade térmica vs temperatura para o _____ 64

Figura 5.4: Curva DTA para o vidro ZBLAN:0,2%CoF₂. _____ 66

Figura 5.5: Sinal de LT normalizado pela potência e da difusividade térmica vs temperatura para o vidro ZBLAN:0,2%CoF₂ _____ 67

Figura 5.6: Curva do calor específico vs a Temperatura, encontrada na literatura, para três vidros ZBLAN semelhantes aos que nós trabalhamos. _____ 68

Figura 6.1: Diagrama dos níveis de energia para um sistema de quatro níveis. λ_{ex} é o comprimento de onda de excitação e λ_{em} é o comprimento de onda de emissão. 71

Figura 6.2: Diagrama parcial dos níveis de energia do Nd^{+3} .	74
Figura 6.3: Espectro de absorção em vidros fluoretos (ZBLAN) dopados com Nd^{+3} .	76
Figura 6.4: Valores da área e da altura do pico de absorção em 576nm tiradas dos espectros da Figura 6.3, em função da concentração de Nd^{+3} .	77
Figura 6.5: Difusividade térmica, D , vs a concentração de Nd^{+3} .	79
Figura 6.6: Sinal de LT normalizado pela potência e pela espessura da amostra, θ/PL , e o tempo de vida, τ , vs o coeficiente de absorção, A , em 514,5nm.	80
Figura 6.7: Eficiência quântica de fluorescência, η , vs a concentração de Nd^{+3} nos vidros fluoretos.	81
Figura 6.8: Difusividade térmica vs temperatura para o ZBLAN:1% Nd^{+3} .	83
Figura 6.9: Coeficiente de absorção em 514,5nm vs temperatura para o ZBLAN:1% Nd^{+3} .	84
Figura 6.10: Sinal normalizado pela potência e coeficiente de absorção vs temperatura para o ZBLAN:1% Nd^{+3} .	85
Figura 6.11: Espectro da absorbância feito em um Espectrofotômetro CARY-17 para o cristal LiSGaF:1,5% Cr^{+3} .	86
Figura 6.12: Difusividade térmica pela temperatura para o cristal LiSGaF:1,5% Cr^{+3} , onde $\lambda_{\text{ex}} = 488\text{nm}$.	87
Figura 6.13: Coeficiente de absorção pela temperatura do cristal LiSGaF:1,5% Cr^{+3} , com $\lambda_{\text{ex}} = 442$ e 488nm.	88
Figura 6.14: Sinal de LT normalizado pela potência e pelo coeficiente de absorção vs temperatura do cristal LiSGaF:1,5% Cr^{+3} , quando excitada em 442 e 488nm.	89
Figura 6.15: Taxa de relaxação do cristal LiSGaF:1,5% Cr^{+3} em função da temperatura, excitando em 488nm.	89

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: *Valores da condutividade térmica, K , dn/dT , ds/dT e dos fatores de aumento calculados para algumas amostras líquidas e sólidas, estimando uma potência de 1W em 632,8nm.* _____ 8

Tabela 3.1: *Valores atuais dos parâmetros da técnica de LT utilizados em nosso laboratório.* _____ 30

Tabela 3.2: *Resultados da difusividade térmica comparados com os valores da literatura. Δ é a diferença percentual entre o valor medido e o da literatura.* _____ 40

Tabela 4.1: *Composição dos vidros fluoretos estudados em % molar.* _____ 45

Tabela 4.2: *Medidas da espessura, L , e resultados do calor específico, c , da densidade, ρ , e do coeficiente de absorção, A , medido em 514,5nm para os vidros fluoretos.* _____ 46

Tabela 4.3: *Parâmetros experimentais da LT usados para medir os vidros fluoretos dopados com CoF_2 e os vidros calcohaletos.* _____ 47

Tabela 4.4: *Resultados da difusividade térmica, D , condutividade térmica, K , e desvio do caminho óptico por unidade de temperatura, ds/dT .* _____ 49

Tabela 4.5: *Medidas da espessura, L , e resultados do calor específico, c , da densidade, ρ , e do coeficiente de absorção, A , em 514,5nm.* _____ 50

Tabela 4.6: *Resultados da difusividade térmica, D , condutividade térmica, K , e desvio do caminho óptico por unidade de temperatura, ds/dT .* _____ 54

Tabela 5.1: *Parâmetros experimentais da LT usados para medir os vidros fluoretos e calcohaletos dopados com Na^{+3} .* _____ 63

Tabela 6.1: *Medidas da espessura, L , e resultados do coeficiente de absorção, A , do número de íon por cm^3 , N , e do tempo de vida, τ , para os vidros fluoretos.* _____ 78

Tabela 6.2: *Resultados do sinal de LT, θ/PAL , da eficiência quântica de fluorescência, η , da difusividade térmica, D , e da condutividade térmica, K .* _____ 82

RESUMO

Neste trabalho, a técnica de Lente Térmica (LT) foi usada para determinar o valor absoluto da difusividade térmica (D), da condutividade térmica (K) e do coeficiente de temperatura do caminho óptico (ds/dT) de vidros fluoretos dopados com cobalto e neodímio, calcogenetos, calcohaletos (mistura de calcogenetos com haletos), aluminato de cálcio e de um cristal fluoreto. Estas medidas foram efetuadas na temperatura ambiente e próxima de T_g para algumas amostras. Para o vidro ZBLAN, realizamos experimentos de LT da temperatura ambiente até $\sim 330^\circ\text{C}$, observando um grande decréscimo de D na região de transição do vidro ($T_g \sim 290^\circ\text{C}$). Nós também aplicamos a técnica de LT para determinar a eficiência quântica fluorescente do ZBLAN dopado com Nd^{+3} . A utilidade desta técnica para determinar as propriedades termo-ópticas dos materiais transparentes em função da temperatura foi demonstrado.

ABSTRACT

In this work the Thermal Lens (TL) technique was used to determine the absolute values of the thermal diffusivity (D), thermal conductivity (K) and temperature coefficient of the optical path length (ds/dT) of fluoride, chalcogenide, chalcogenide (chalcogenides and halides mixture) and calcium aluminate glass and of a fluoride crystal. These measurements were developed at ambient temperature and near T_g for some samples. For the ZBLAN glass, we performed the TL experiment from ambient to $\sim 330^\circ\text{C}$, observing an abrupt decrease on D close to the glass transition temperature ($T_g \sim 290^\circ\text{C}$). We also applied the TL technique to determine the fluorescence quantum efficiency of Nd^{+3} doped ZBLAN. The usefulness of this technique to determine thermo-optical properties of transparent materials as a function of the temperature was demonstrated.

Capítulo 1

Introdução

Existem vários arranjos experimentais para a técnica de Lente Térmica que utilizam apenas um feixe de laser, e outros com feixe duplo, mas em configurações diversas. No arranjo experimental utilizado neste trabalho, ambos os feixes de laser são de onda contínua, e apresentam uma forma “descasada” na posição da amostra, ou seja, as cinturas dos feixes não são coincidentes. O modelo teórico que utilizamos, foi o apresentado por Shen *et al* [1], e todo o seu desenvolvimento matemático será apresentado no Capítulo 2. Este modelo tem mostrado ser mais sensível que os demais, e a maior vantagem está na possibilidade de utilizá-lo para as configurações de feixe único e feixe duplo, bem como no estado estacionário e resolvido no tempo. Antes da técnica ser montada em nosso laboratório, fizemos algumas estimativas com o intuito de obter uma maior sensibilidade da técnica. Todas as estimativas de otimização da técnica serão mostradas e discutidas no Capítulo 3.

Nós aplicamos esta técnica em alguns vidros fluoretos, calcogenetos, calcohaletos, aluminato de cálcio e em um cristal fluoreto. Para estas amostras determinamos, a difusividade térmica, condutividade térmica, ds/dT (desvio do caminho óptico com a temperatura) e em especial para os vidros fluoretos dopados com Nd^{+3} , a eficiência quântica de fluorescência.

Recentemente desenvolvemos um sistema para analisar o comportamento destes parâmetros em função da temperatura (de 25°C até 330°C), em alguns vidros e cristais. Estas medidas requerem repetições, pois a imprecisão dos resultados são maiores, principalmente por trabalharmos em temperatura próxima da faixa de transição T_g , como foi o caso dos vidros fluoretos. Estas medidas estão ainda em andamento, e vem sendo feito em colaboração com outros grupos de pesquisa, em particular com o Grupo de Fototérmica da Universidade Estadual de Maringá.

Nos capítulos 4, 5 e 6 apresentamos os resultados e conclusões das medidas feitas com os vidros acima citados, e no capítulo 7 uma conclusão final deste trabalho.

Os resultados encontrados nestas amostras utilizando a técnica de lente térmica são inéditos, e nós comprovamos a qualidade da técnica para caracterizar materiais transparentes.

Capítulo 2

Espectroscopia de Lente Térmica: Feixe duplo no modo descasado

2.1 - Princípio básico da técnica de Lente Térmica

A técnica de Lente Térmica (LT) faz parte de uma família de técnicas fototérmicas, de grande interesse em análises químicas e físicas. Desta família também fazem parte a espectrometria fotoacústica, radiometria optotérmica e espectrometria de deflexão do feixe fototérmico. Em todas, o princípio fundamental é medir o calor gerado na amostra pela absorção de radiação laser. Estas medidas podem nos informar detalhes das propriedades óticas e térmicas, bem como propriedades de absorção da amostra.

Na técnica de LT a amostra é aquecida por uma radiação laser de modo transversal TEM₀₀ ou seja, o feixe tem uma distribuição de intensidade com simetria cilíndrica dada por

$$I(r) = I_o e^{-2r^2/w^2} = \frac{2P}{\pi w^2} e^{-2r^2/w^2} \quad (2.1)$$

onde P é a potência do laser, I_o é a intensidade máxima (axial em $r = 0$) e w é chamado de raio do feixe do laser com perfil gaussiano. Notemos pela equação que a maior parte da energia está centrada num círculo de raio $r = w$, e a máxima intensidade ($I = I_o$) no centro do feixe ($r = 0$). Assim a intensidade média pode ser escrita como $\sim (P/\pi w^2) = (I_o/2)$.

É importante observar ainda que, devido ao efeito de difração, o valor do raio do feixe varia de acordo com

$$w^2(Z) = w_o^2 \left[1 + \left(\frac{Z}{Z_c} \right)^2 \right] \quad (2.2)$$

onde w_o é o raio do feixe em $Z = 0$ (raio na cintura do feixe), e Z_c é a distância confocal dada por $Z_c = \pi w_o^2 / \lambda$ onde λ é o comprimento de onda do laser.

No experimento de LT o laser atua como uma fonte de calor na amostra, gerando então uma distribuição de temperatura com simetria radial $\Delta T(r)$. Na Figura 2.1 apresentamos uma curva típica da distribuição de temperatura $\Delta T(r)$ (curva em preto) que pode ser calculada analiticamente através da equação da difusão de calor (vide seção 2.3). No tratamento teórico mais simples do efeito da LT (modelo parabólico) é feito uma aproximação parabólica na distribuição de

temperatura $\Delta T(r) = T_o - Br^2$, onde T_o é a temperatura no centro da amostra, e $B \propto PA/K$ onde P é a potência do laser, A é o coeficiente de absorção e K é a condutividade térmica da amostra. A curva para esta aproximação está em azul na figura. Comparando as duas curvas na Figura 2.1 podemos ver que elas se coincidem até r igual a $\sim 87\%$ de w .

Figura 2.1: Comportamento da distribuição de temperatura ΔT .

Para um vidro fluoreto por exemplo, com coeficiente de absorção de 1cm^{-1} e sendo excitado por uma potência de 1W , podemos estimar que a variação de temperatura ΔT sofrida no centro da amostra após a radiação laser ser absorvida é de $\sim 10^\circ\text{C}$, onde a condutividade térmica da amostra é $\sim 7 \times 10^{-3}\text{W/Kcm}$.

Devido ao efeito fototérmico, $\Delta T(r)$ estabelece um perfil de índice de refração parabólico na amostra dado por $n(r) = n_o + (dn/dT)\Delta T(r)$, onde n_o é o índice de refração inicial e dn/dT é conhecido como coeficiente termo-óptico, ou coeficiente do índice de refração com a temperatura. Uma amostra fina com perfil de índice de

refração parabólico se comporta como uma lente, e por isso se originou a denominação Lente Térmica. Pode-se mostrar que esta lente tem distância focal, F , que no caso estacionário ($t = \infty$) é dada por

$$F = \frac{\pi K n_o w^2}{0.24 PAL (dn / dT)} \quad (2.3)$$

onde K é a condutividade térmica e L é a espessura da amostra. Consequentemente a amostra se comporta como uma lente de foco positivo (convergente) no caso em que $dn/dT > 0$, ou negativo (divergente) para $dn/dT < 0$.

Devido à difusão de calor, o perfil $\Delta T(r)$ se alarga com o tempo. Consequentemente a distância focal da lente térmica e o sinal têm uma dependência temporal que depende do chamado tempo característico $t_c = w^2/4D$, onde a difusividade térmica é dada por $D = K/\rho c$ (ρ é a densidade e c o calor específico da amostra).

O princípio básico da técnica consiste em detectar o efeito da LT através da medida da intensidade axial do feixe no campo distante. Uma forma simples de um sistema ótico usado para detectar o efeito de LT é mostrado na Figura 2.2, onde temos um feixe gaussiano sendo convergido por uma lente, cuja a posição da cintura do feixe foi fixado como sendo a origem do sistema, e chamamos o raio nesta posição de w_o . A amostra é colocada a uma distância Z_l da cintura, na direção de propagação do feixe, onde o raio do feixe é w_l . Pode-se mostrar que a sensibilidade da técnica é máxima para $Z_l = 1,7Z_c$. Para medirmos a intensidade axial do feixe no campo distante, colocamos um detetor na posição $Z_2 \gg Z_c$, com uma iris na frente (vide Figura 2.2).

Figura 2.2: A linha cheia representa o feixe na ausência do efeito de LT. No caso que $dn/dT < 0$, temos uma lente divergente provocando uma expansão no feixe (linha pontilhada) e consequentemente uma diminuição no sinal. O desenho não está em escala. Em geral usa-se $Z_1 \sim Z_c$ e $Z_2 \gg Z_c$.

A variação na intensidade sofrida pelo feixe de laser ao passar pela LT induzida, acontece em um tempo da ordem de milissegundos e a curva obtida é conhecida como o sinal característico de LT. Esta variação de intensidade ΔI está relacionado como uma mudança relativa no quadrado do valor do raio do feixe w_2 no detector, ou seja,

$$\frac{\Delta I}{I} = \frac{\Delta w_2^2}{w_2^2}. \quad (2.4)$$

A amplitude do sinal de LT, pode ser calculada a partir do comprimento focal F (Eq. 2.3) da lente térmica [2]:

$$\frac{\Delta I}{I} = -\frac{2.303 PL(dn/dT)}{\lambda K} A \quad (2.5)$$

ou

$$\frac{\Delta I}{I} = 2.303EA$$

(2.6)

onde E é conhecido como o “fator de aumento” na sensibilidade da técnica. Como na técnica de LT medimos a transmitância do feixe, podemos então entender que o fator de aumento representa o quanto o sinal na LT é maior que o sinal medido pela absorbância.

Se compararmos o fator de aumento de amostras líquidas e sólidas, veremos que as líquidas apresentam maior valor devido ao seus menores valores de condutividade térmica, e maiores valores de dn/dT . Na Tabela 2.1 apresentamos alguns valores para a condutividade térmica, dn/dT para líquidos e ds/dT para os sólidos. Os fatores de aumento (E) foram calculados para uma potência de 1W e comprimento de onda 632,8nm.

Amostras	$K(10^{-3}W/Kcm)$	$dn/dT(10^{-6}K^{-1})$	E
Água	6,1	-80	207
Metanol	2,0	-390	3080
Acetona	1,6	500	4900
Clorofórmio	1,1	580	8000
		$ds/dT(10^{-6}K^{-1})$	
ZBLAN	7,7	-6,0	12
Soda Lime	12,0	2,1	3
Aluminato de Cálcio	19,7	16,6	13
YAG (Cristal)	124	15,3	2

Tabela 2.1: Valores da condutividade térmica, K , dn/dT , ds/dT e dos fatores de aumento calculados para algumas amostras líquidas e sólidas, estimando uma potência de 1W em 632,8nm.

Assim como veremos na seção 2.3, em se tratando de amostras sólidas, dn/dT deve ser substituído pelo parâmetro ds/dT , que está relacionado com o índice de refração e com a espessura da amostra.

Devido à sua alta sensibilidade, as técnicas fototérmicas têm sido altamente usadas na área de química analítica, na determinação de traços em espécies químicas orgânicas e inorgânicas. Através destas técnicas pode-se detectar absorvâncias de até 10^{-7}cm^{-1} . Por exemplo, podemos detectar concentrações de até 3×10^{-11} molar do complexo Fe(II) em solução de clorofórmio, usando-se um laser de Ar^+ com potência de 600mW.

A Tabela 2.1 mostra que a sensibilidade da técnica de LT depende criticamente do meio. Consequentemente o fator E é $10^3 - 10^4$ vezes menor em sólidos que em líquidos, o que restringe sua aplicação na determinação de baixas absorvâncias. Neste trabalho conseguimos medir $A \sim 10^{-3}\text{cm}^{-1}$ em vidros fluoretos não dopados.

Hu e Whinnery [3] mostraram que a LT também pode ser aplicada para determinar com exatidão a eficiência quântica (grandeza proporcional à fração de energia absorvida convertida em reemissão luminosa) de fluorescência de corantes orgânicos. Primeiro, a potência total absorvida pela solução é medida fotometricamente, e depois então, a potência que é convertida em calor é medida com o método de LT.

Neste trabalho apresentaremos algumas medidas da difusividade térmica, ds/dT e eficiência quântica de fluorescência para alguns sólidos.

2.2 - Desenvolvimento histórico

A primeira publicação sobre a observação de uma lente fototérmica foi feita por Gordon [4] em 1964, juntamente com os brasileiros R.C.C. Leite e S.P.S. Porto, no Laboratório da Bell Telephone em Nova Jersey. Com esta publicação, a lente fototérmica pôde ser considerada como o primeiro fenômeno fototérmico a ser descrito. Ele foi observado por acidente durante os estudos de espalhamento Raman em líquidos puros. O princípio básico de seus experimentos era colocar, em ângulo de Brewster, uma célula líquida de 1cm de comprimento dentro da cavidade de um laser de HeNe, onde sabemos que a densidade de potência é muito maior. Foi observado um decaimento transiente, uma mudança no modo do laser e relaxação de oscilação, tudo com uma constante de tempo da ordem de segundos, levando-os à hipótese de um fenômeno térmico relacionado a dn/dT . Investigando os resultados, eles concluíram que a aplicação mais importante do experimento era a medida de pequenas absorbâncias [5], o que tem grande interesse principalmente em química analítica. Usando esta mesma configuração, Leite *et al.* [6] calcularam a absorbância para alguns líquidos puros, através do cálculo do comprimento focal da lente térmica induzida na célula líquida, encontrando valores da ordem de 10^{-4}cm^{-1} . Solimini [7] usou o mesmo arranjo experimental que Leite para medir a absorbância de alguns líquidos orgânicos puros, e aprofundou o estudo sobre a exatidão e sensibilidade do método [8].

O maior problema do experimento intra-cavidade, era a reprodutividade dos resultados, pois era muito difícil controlar todos os parâmetros experimentais. A primeira montagem de LT extra-cavidade foi feita por Rieckhoff [9],

que observou uma divergência induzida em um feixe de laser de HeNe em uma célula com 98cm de comprimento, contendo uma série de solventes puros.

Devido à menor potência disponível no experimento de LT extra cavidade, Hu e Whinnery [3] estudaram a dependência da sensibilidade com a posição da amostra. Eles observaram máxima sensibilidade em $Z_2 \sim Z_c$ ou seja, a posição onde o raio de curvatura do feixe de laser é mínimo.

Gordon *et al.* [4] foram os primeiros a apresentarem um modelo teórico que descrevia o efeito da LT. Este modelo foi chamado de modelo parabólico fazendo alusão à aproximação parabólica feita na distribuição quadrática de índice de refração. Do ponto de vista térmico este modelo considera a amostra como sendo um meio infinito tanto na direção radial como axial e a LT formada como uma lente fina ideal. Esta aproximação parabólica pode ser usada em experimentos com um único feixe ou em experimentos com feixe duplo, com a amostra intra ou extra cavidade. Nos experimentos com feixe duplo, faz-se uso de um laser de bombeio para induzir a LT e um outro laser de prova de menor potência para detectar a LT.

O modelo parabólico considera que a energia da radiação laser convertida em calor é apenas a energia que se encontra até $r = w_o$, onde w_o é o raio do feixe na amostra, contabilizando apenas 87% da energia do mesmo. Os 13% restantes da energia para $r > w_o$ causam alguns efeitos aberrantes no feixe, fazendo com que a aproximação parabólica não apresente qualidades satisfatórias.

Sheldon *et al.* [10] foram os primeiros a considerar a natureza aberrante da lente induzida termicamente. Eles usaram a teoria de difração para encontrar uma expressão da intensidade no centro do feixe no campo distante (vide seção 2.3) mostrando que o efeito é otimizado em $Z_l = 1,7Z_c$.

Fang e Swofford [11] observaram que pode-se aumentar a sensibilidade usando-se cinturas “descasadas” no sistema de dois feixes, isto é, cinturas dos feixes de prova e de excitação não coincidentes. Berthoud *et al* [12] investigaram e derivaram um modelo teórico para o arranjo com dois feixes no modo descasado. Os resultados destes estudos mostraram que podemos obter uma maior sensibilidade quando a amostra é colocada no foco do feixe de excitação e fora do foco do feixe de prova (a uma distância maior que $1,7Z_c$). Shen *et al* [1] desenvolveram recentemente um modelo quantitativo para a LT no modo descasado, que pode ser usado em medidas no estado estacionário e resolvidos no tempo, tanto em experimentos de feixe único como com feixe duplo, na configuração casada ou descasada. Este é o modelo usado neste trabalho de mestrado e será apresentado a seguir.

2.3 - Medidas de dn/dT em vidros

A amplitude e o sinal de LT são altamente dependentes da temperatura do meio absorvedor. Isto se deve principalmente à grande variação do caminho óptico com a temperatura, ds/dT . Para amostras líquidas, o comprimento do caminho óptico é governado somente pelo coeficiente de temperatura do índice de refração, dn/dT . Para o caso de amostras sólidas, precisamos considerar que além do índice de refração, n , a espessura da amostra, L , também varia com a temperatura. O caminho óptico $S = nL$ relaciona estas duas grandezas. Em sólidos a amplitude do sinal de LT

é proporcional a dS/dT . É mais conveniente normalizarmos dS/dT pelo comprimento, onde teremos

$$\frac{ds}{dT} = \frac{1}{L} \frac{dS}{dT} = \frac{1}{L} \frac{d(nL)}{dT} \quad (2.7)$$

ou seja

$$\frac{ds}{dT} = \left(\frac{n_o - 1}{L_o} \right) \left(\frac{\partial L}{\partial T} \right)_{T_o} + \left(\frac{dn}{dT} \right)_{T_o} \quad (2.8)$$

onde n_o e L_o são o índice de refração e a espessura da amostra na temperatura inicial T_o .

Inicialmente vamos analisar a origem física de dn/dT . A mudança no índice de refração com a temperatura está relacionada a dois fatores: primeiro, um aumento no volume específico devido à expansão térmica, causa um decréscimo no índice de refração devido ao maior espaço intramolecular; e em segundo, um aumento na polarizabilidade eletrônica causa ao índice de refração um aumento gradual com a estrutura tendendo a um estado mais dissociado. Prod'homme [13] encontrou uma relação entre dn/dT , o coeficiente de expansão térmica, β , e o coeficiente de polarização eletrônica, φ , da amostra sendo (ver Apêndice A)

$$\frac{dn}{dT} = \frac{(n^2 - 1)(n^2 + 2)}{6n} (\varphi - \beta). \quad (2.9)$$

Esta equação deixa claro que o sinal de dn/dT é fundamentalmente determinado por β e φ . Se $\varphi > \beta$, temos $dn/dT > 0$, e vice-versa.

Devido ao aquecimento da amostra pela radiação laser, aparece uma diferença de temperatura entre o centro e a borda. Este gradiente de temperatura produz uma tensão mecânica (“stress”) devido à dilatação térmica. Este “stress” é proporcional a αY sendo α o coeficiente de expansão térmica linear e Y o módulo de Young. Devido ao efeito fotoelástico, o “stress” provoca uma variação de índice de refração $\Delta n \propto \alpha Y (q_{11} + q_{12})$ onde q_{11} e q_{12} são os coeficientes de “stress” óptico. Todos estes efeitos contribuem para a LT, logo [14]

$$\frac{ds}{dT} = (n - 1)(1 + \nu)\alpha + \frac{1}{4}n^3 Y (q_{11} + q_{12})\alpha + \frac{dn}{dT}. \quad (2.10)$$

com n sendo o índice de refração e ν a razão de Poisson.

2.4 - Teoria

Nos experimentos de Lente Térmica com feixe duplo na configuração descasada, um feixe de laser com perfil Gaussiano TEM_{00} (feixe de excitação) incide em uma amostra, que absorve parte desta energia de radiação, provocando um gradiente de temperatura e por conseguinte uma variação do índice de refração da amostra, criando a LT. O segundo feixe de laser também com perfil Gaussiano TEM_{00} (feixe de prova), ao passar pela LT formada, sofre uma variação na sua frente de onda da ordem de milisegundos. Por medirmos esta variação, algumas propriedades térmicas e ópticas podem ser determinadas. Para entendermos a disposição dos feixes

na amostra, vamos olhar para a Figura 2.3, onde temos que L_1 e L_2 , são as lentes convergentes usadas para focar os dois feixes, w_{oe} e w_{op} são os raios dos feixes de excitação e de prova nas suas respectivas cinturas, Z_1 é a distância entre as duas cinturas e Z_{oe} e Z_{op} são as distâncias focais das lentes L_1 e L_2 respectivamente. Neste modelo, a posição da cintura do feixe de prova é designado como a origem do eixo óptico, Z , e uma amostra de comprimento L é colocada a uma distância Z_1 desta origem. O detetor que captará o sinal do feixe de prova depois que este passar pela LT, está a uma distância Z_2 da origem.

Figura 2.3: Esquema da posição geométrica dos feixes próximo à amostra.

Algumas suposições precisam ser feitas antes de iniciarmos o desenvolvimento da teoria:

- i) a espessura da amostra precisa ser pequena comparada com as distâncias confocais do feixe. Se os feixes apresentarem distâncias confocais diferentes, a amostra precisa ter espessura pequena comparada com o menor comprimento confocal.

- Isto é necessário para garantir que o diâmetro do feixe seja aproximadamente constante dentro da amostra;
- ii) as dimensões da amostra precisam ser grandes comparadas com o raio do feixe de excitação na amostra, para evitar efeitos nas extremidades; Pode-se mostrar que o modelo é válido se $w \leq 10a$, sendo a o diâmetro da amostra [15];
 - iii) a potência absorvida pela amostra é pequena, e efeitos de convecção não são induzidos;
 - iv) o coeficiente do índice de refração com a temperatura, dn/dT , mantém-se constante com o aumento de temperatura do sistema.

O desenvolvimento teórico deste modelo segue três passos básicos: primeiro precisamos saber como se dá a variação de temperatura dentro da amostra, depois a variação do índice de refração com a temperatura e por conseguinte a diferença de fase que o feixe sofre ao passar pela LT, e finalmente, a propagação do feixe de prova depois da amostra até chegar no detetor. Toda a matemática destes passos serão mostrados nas próximas seções.

2.3.1 - A distribuição de temperatura ΔT na amostra

A intensidade $I(r)$ do feixe de excitação Gaussiano TEM₀₀ pode ser expresso como [16]

$$I(r) = \frac{2P_e}{\pi w_{oe}^2} \exp(-2r^2 / w_{oe}^2), \quad (2.11)$$

onde P_e é a potência do feixe de excitação. O calor gerado pelo feixe de excitação na amostra, $Q(r)$, por unidade de comprimento e por unidade de tempo entre r e $r+dr$, é dado por

$$Q(r) = 2\pi AI(r)rdr. \quad (2.12)$$

A equação da difusão de calor em um meio isotrópico pode ser escrito como [4, 17]

$$\rho c \frac{\partial}{\partial t} [\Delta T(r, t)] - K \nabla^2 [\Delta T(r, t)] = Q(r) \quad (2.13)$$

onde c e ρ são o calor específico e a densidade da amostra respectivamente. Sendo as condições de contorno para este modelo: $\Delta T(r, 0) = 0$ e $\Delta T(\infty, t) = 0$ para $t > 0$, a solução da Eq. 2.13 é dado na Ref. [5] como

$$\Delta T(r, t) = \int_0^\infty \int_0^t Q(r') G(r, r', t') dt' dr' \quad (2.14)$$

onde $G(r, r', t')$ é a função de Green dada por [17] como

$$G(r, r', t') = \frac{1}{4\pi K t'} \exp\left(-\frac{r^2 + r'^2}{4Dt'}\right) I_0\left(\frac{rr'}{2Dt'}\right) \quad (2.15)$$

onde $D = K/\rho c$ é a difusividade térmica da amostra e I_0 a função de Bessel modificada. Combinando as Eq. 2.11, 2.12, 2.14 e 2.15, o aumento da temperatura na amostra pode ser escrito como

$$\Delta T(r, t) = \frac{2P_e A}{\pi \rho c w_{oe}^2} \int_0^t \frac{1}{1 + 2t'/t_c} \exp\left(-\frac{2r^2 / w_{oe}^2}{1 + 2t'/t_c}\right) dt' \quad (2.16)$$

onde

$$t_c = \frac{w_{oe}^2}{4D} \quad (2.17)$$

e é conhecido como a constante de tempo térmico característico, que corresponde ao tempo de construção da LT, ou seja, o tempo que o calor leva para atingir a posição $r = w_{oe}$ na amostra. A derivação acima trata o calor produzido pelo feixe de excitação como uma fonte de calor linear que flui na direção radial, e a amostra como um meio infinito em relação ao raio do feixe de excitação. Esta derivação supõe que toda a energia absorvida pela amostra é convertida em calor. Se ocorrer fluorescência, o fator $[1 - \eta(\lambda_{ex} / \langle \lambda_{em} \rangle)]$ deve ser introduzido na Eq. 2.16, onde η é a eficiência quântica de fluorescência, λ_{ex} é o comprimento de onda de excitação e $\langle \lambda_{em} \rangle$ é o comprimento de onda médio de emissão.

Podemos rescrever a Eq. 2.16 em termos de uma série infinita como

$$\Delta T(r, t) = \frac{P_e A}{4\pi K} \left\{ \ln\left(1 + \frac{2t}{t_c}\right) + \sum_{m=1}^{\infty} \frac{(-2r^2 / w_{oe}^2)^m}{mm!} \left[1 - \left(\frac{1}{1 + 2t / t_c}\right)^m \right] \right\} \quad (2.18)$$

Com a solução numérica da Eq. 2.18 fizemos o gráfico da Figura 2.4, para alguns valores de t/t_c , considerando os primeiros termos da série, onde os termos de maiores ordens foram cortados por critério de convergência. Para o modelo parabólico, apenas o primeiro termo ($m = 1$) da série é considerado. Podemos observar pela figura que o aumento da temperatura é maior no centro do feixe, e tende a zero para valores de r/w_{oe} muito maiores do que a unidade. Além disso, a

temperatura aumenta inicialmente com o tempo, tendendo ao estado estacionário quando $t \gg t_c$.

Figura 2.4: Distribuição radial da temperatura para alguns valores de t/t_c , obtida da Eq. 2.18.

2.3.2 - Gradiente do índice de refração e diferença de fase do feixe de prova

Podemos escrever a mudança do índice de refração em função do raio do feixe e do tempo, como

$$n(r, t) = n_o + \frac{dn}{dT} \Delta T(r, t) \quad (2.19)$$

onde n_o é o índice de refração na temperatura inicial e dn/dT é a mudança do índice de refração com a temperatura. Esta mudança no índice de refração atua como um elemento óptico, causando uma diferença de fase no feixe de prova dada por

$$\Phi = \frac{2\pi}{\lambda_p} L [n(r, t) - n(0, t)] \quad (2.20)$$

onde L é a espessura da amostra e λ_p é o comprimento de onda do feixe de prova. Substituindo a Eq. 2.19 em 2.20 podemos escrever esta diferença de fase em função do aumento de temperatura como

$$\Phi = \frac{2\pi}{\lambda_p} L \frac{dn}{dT} [\Delta T(r, t) - \Delta T(0, t)] \quad (2.21)$$

e substituindo a Eq. 2.16 em 2.21 temos finalmente que

$$\Phi = \frac{\theta}{t_c} \int_0^t \frac{1}{1 + 2t'/t_c} \left[1 - \exp\left(-\frac{2r^2 / w_{oe}^2}{1 + 2t'/t_c}\right) \right] dt' \quad (2.22)$$

onde

$$\theta = -\frac{P_e AL}{K \lambda_p} \frac{dn}{dT} \quad (2.23)$$

A amplitude complexa do campo elétrico do feixe de prova antes de incidir na amostra, pode ser escrito como [16]

$$U_p(r, Z_1) = \sqrt{\frac{2P_p}{\pi}} \frac{1}{w_p} \exp\left[-i \frac{\pi}{\lambda_p} \left(2Z_1 + \frac{r^2}{R_{1p}}\right) - \frac{r^2}{w_p^2}\right] \quad (2.24)$$

onde P_p é a potência total do feixe de prova e R_{1p} e w_p são o raio de curvatura e o raio do feixe de prova na posição Z_1 . Ao passar pela amostra o feixe de prova sofre a diferença de fase como a da Eq. 2.22, e então podemos escrever a amplitude do campo elétrico ao sair da amostra como

$$U_p'(r, Z_1) = B \exp \left[-i \left(\frac{\pi}{\lambda_p} \frac{r^2}{R_{1p}} + \Phi \right) - \frac{r^2}{w_p^2} \right] \quad (2.25)$$

onde

$$B = \sqrt{\frac{2P_p}{\pi}} \frac{1}{w_p} \exp \left(-i \frac{2\pi}{\lambda_p} Z_1 \right) \quad (2.26)$$

Neste ponto podemos assumir que a potência do feixe de prova absorvida pela amostra é desprezível quando comparada com a potência do feixe de excitação.

2.3.3 - Propagação do feixe de prova

Depois que o feixe de prova sai da amostra e se propaga em direção ao detector, ele pode ser tratado como um feixe difratado e podemos usar a teoria de difração de Fresnel [10] para escrevermos a amplitude complexa no seu centro no plano detector Z_2 . Assim, usando coordenadas cilíndricas temos [16]

$$U_p(Z_1 + Z_2, t) = i \frac{2\pi}{\lambda_p Z_2} \exp \left(-i \frac{2\pi}{\lambda_p} Z_2 \right) \int_0^\infty U_p'(r, Z_1) \exp \left(-i \frac{\pi}{\lambda_p} \frac{r^2}{Z_2} \right) r dr. \quad (2.27)$$

Substituindo a Eq. 2.25 na Eq. 2.27 temos que

$$U_p(Z_1 + Z_2, t) = C \int_0^\infty \exp \left\{ -g - i \left[\frac{\pi}{\lambda_p} \left(\frac{w_p^2}{R_{1p}} + \frac{w_p^2}{Z_2} \right) g + \Phi \right] \right\} dg \quad (2.28)$$

onde

$$g = \left(\frac{r}{w_p} \right)^2 \quad (2.29)$$

$$C = Bi \frac{\pi w_p^2}{\lambda_p Z_2} \exp \left(-i \frac{2\pi}{\lambda_p} Z_2 \right). \quad (2.30)$$

Para o feixe de prova Gaussiano, podemos escrever [16]

$$w_p^2 = w_{op}^2 \left[1 + \left(\frac{Z_1}{Z_{cp}} \right)^2 \right] \quad (2.31-a)$$

e

$$R_{1p} = \frac{(Z_1^2 + Z_{cp}^2)}{Z_1} \quad (2.31-b)$$

onde

$$Z_{cp} = \frac{\pi w_{op}^2}{\lambda_p} \quad (2.31-c)$$

é a distância confocal do feixe de prova. Então, podemos escrever o termo do integrando da Eq. 2.28 como

$$\frac{\pi}{\lambda_p} w_p^2 \left(\frac{1}{R_{1p}} + \frac{1}{Z_2} \right) = V' + \frac{Z_{cp}}{Z_2} (V'^2 + 1) \quad (2.32)$$

onde $V' = Z_1 / Z_{cp}$. Quando $Z_2 \gg Z_{cp}$, a equação acima se reduz a V' que podemos chamar de V . Assim podemos reescrever a Eq. 2.28 como

$$U_p(Z_1 + Z_2, t) = C \int_0^\infty \exp[-(1 + iV)g] e^{-i\Phi} dg. \quad (2.33)$$

Esta integral é muito difícil de ser resolvida, e para obtermos uma expressão analítica podemos fazer a aproximação

$$e^{-i\Phi} \approx 1 - i\Phi + \dots \quad (2.34)$$

provando que $\Phi \ll 1$. Então a integral de difração torna-se

$$U_p(Z_1 + Z_2, t) = C \int_0^\infty (1 - i\Phi) \exp[-(1 + iV)g] dg. \quad (2.35)$$

Chamando $m = (w_p / w_{oe})^2$, o qual indica o grau do modo descasado entre os feixes de prova e de excitação, podemos reescrever a diferença de fase do feixe de prova como

$$\Phi = \frac{\theta}{t_c} \int_0^t \frac{1}{1 + 2t'/t_c} \left[1 - \exp\left(-\frac{2mg}{1 + 2t'/t_c}\right) \right] dt' \quad (2.36)$$

Substituindo esta equação na Eq. 2.35, e integrando primeiro em g e depois em t , o resultado final da intensidade no centro do feixe

$$I(t) = |U_p(Z_1 + Z_2, t)|^2 \text{ é}$$

$$I(t) = I(0) \left\{ \left[1 - \frac{\theta}{2} \tan^{-1} \left(\frac{2mV}{[(1+2m)^2 + V^2]^{1/2} t_c / 2t + 1 + 2m + V^2} \right) \right]^2 + \left[\frac{\theta}{4} \ln \left(\frac{[1 + 2m(1 + 2t/t_c)]^2 + V^2}{(1+2m)^2 + V^2} \right) \right]^2 \right\} \quad (2.37)$$

onde $I(0)$ é o valor de $I(t)$ quando t ou θ for zero. Se fizermos $m = 1$ na Eq. 2.37, que é o caso de um arranjo experimental com feixe simples ou com feixe duplo na configuração casada, obtemos a mesma equação determinada por Sheldon [10].

Na aproximação 2.34 feita para resolvermos a integral de difração analiticamente, nós não consideramos os termos de ordem maior na expansão. Se

considerarmos até o quarto termo da expansão, por exemplo, poderemos ver que o segundo termo da Eq. 2.37 tenderá a zero. Isto nos leva a reescrevermos a Eq. 2.37 como

$$I(t) = I(0) \left[1 - \frac{\theta}{2} \tan^{-1} \left(\frac{2mV}{[(1+2m)^2 + V^2]^{t_c/2t} + 1 + 2m + V^2} \right) \right]^2. \quad (2.38)$$

A equação acima foi utilizada para ajustarmos as curvas características do sinal de LT, encontradas em nossas medidas. Sendo os parâmetros m e V fixos e determinados na montagem do experimento, com o ajuste da curva característica da LT, os valores de θ e t_c foram determinados. Com o valor de t_c e a Eq. 2.17, encontramos de imediato a difusividade térmica, D , das amostras. Lembrando que $K = \rho c D$, e sendo conhecido o produto ρc das mesmas, podemos encontrar a condutividade térmica das amostras.

Para casos de amostras que luminescem, como é o caso dos vidros e cristais dopados com íons terras-raras, precisamos acrescentar o termo ϕ na Eq. 2.23, que representa a fração de energia que é convertida em calor por fônon, onde teremos

$$\theta = - \frac{P_e AL}{K \lambda_p} \phi \frac{ds}{dT}. \quad (2.39)$$

Capítulo 3

Montagem experimental

3.1 - Introdução

Previamente à montagem do experimento de Lente Térmica com dois feixes no modo descasado, é conveniente analisarmos os parâmetros m e V , com o intuito de otimizar o arranjo. Estes parâmetros são fundamentais na equação (Eq. 2.38) usada para ajustar os resultados experimentais.

Neste capítulo apresentaremos os passos seguidos para a montagem da técnica de LT, a otimização dos parâmetros m e V , e algumas medidas preliminares. Estas medidas foram feitas em materiais muito estudados na literatura com o intuito de verificar a precisão do método, reprodutividade, etc.

O arranjo apresentado neste capítulo foi usado para encontrarmos todos os resultados apresentados nos capítulos 4, 5 e 6.

3.2 - Arranjo Experimental

O arranjo experimental da técnica de LT com feixe duplo na configuração descasada utilizado em nossas medidas, pode ser visto na Figura 3.1. Na figura, M_1 , M_2 , M_3 , M_4 e M_5 são espelhos, L_1 e L_2 são lentes e D_1 e D_2 são detetores.

Figura 3.1: Arranjo experimental da técnica LT.

O feixe de excitação (Laser de Ar^+) foi focado por uma lente L_1 , e a amostra foi colocada em seu plano focal. A sua incidência na amostra foi controlado ora por um obturador mecânico, ora por um “chopper”. Passando pela amostra, o feixe de excitação incidia no detector D_1 e servia como disparo do nosso sistema. O feixe de prova (Laser de HeNe) foi focado pela lente L_2 , fazendo um pequeno ângulo $\alpha < 1.5^\circ$ com respeito ao feixe de excitação, e durante a medida ele era centrado para passar pela LT e maximizar o sinal no detector D_2 . D_1 e D_2 são dois fotodiodos de silício. Os espelhos ajustáveis M_3 , M_4 e M_5 serviram para obter um maior caminho

percorrido pelo feixe de prova depois da amostra até chegar no detector D_2 . Esta distância é o que chamamos de Z_2 , e em nossa configuração a medida usada foi de aproximadamente 2 metros. Uma iris com diâmetro de 4mm foi colocada em frente ao detector D_2 para que apenas a parte central do feixe fosse captado.

Para entendermos a disposição dos feixes próximo da amostra, podemos olhar a Figura 2.3 do capítulo anterior.

3.3 - Determinação de m e V

Para interpretarmos os resultados do experimento de LT foi preciso determinarmos os parâmetros m e V definidos por: $m = (w_p / w_{oe})^2$ e $V = (Z_1 / Z_{cp})$. Em outras palavras, precisávamos saber as posições focais das lentes L_1 e L_2 , bem como seus raios no foco. Para realizarmos estas medidas, colocamos uma iris de 5 μ m acoplada a um detector e centrada no feixe de laser, sobre um trilho óptico. O detector foi montado num trilho óptico com um suporte do tipo “xyz”. Deslocando o detector ao longo do trilho determinamos a dependência em Z da intensidade axial tal como mostram as Figuras 3.2 e 3.3 para os feixes de excitação e prova respectivamente. A posição onde a intensidade é máxima, foi usualmente considerada como cintura do feixe ou posição focal do feixe [10]. Portanto, foi observado que a potência medida no detector próximo da cintura, não mudava consideravelmente, o que tornava mais difícil a determinação da posição exata da cintura do laser. Assim, um simples modelo teórico foi introduzido para localizar a posição e o raio do feixe na cintura.

Como medimos a parte central do feixe, e consideramos que ele apresenta um perfil gaussiano, podemos admitir que o raio do feixe, r , é igual a zero na equação da intensidade de luz de um feixe gaussiano

$$I(r) = \frac{2P}{\pi w^2(Z)} e^{-2r^2/w^2(Z)}, \quad (3.1)$$

logo

$$I(r=0) = \frac{2P}{\pi w^2(Z)} \quad (3.2)$$

onde P é a potência do laser e w é o raio do feixe como uma função da distância Z até a lente, e pode ser escrito como

$$w^2(Z) = w_o^2 \left[1 + \left(\frac{Z}{Z_c} \right)^2 \right]. \quad (3.3)$$

Substituindo a Eq. (3.3) na Eq. (3.2), temos a dependência da intensidade axial $I(r=0)$ em função da distância Z , escrita como

$$I(r=0) = \frac{2P}{\pi w_o^2(Z)} \left[1 + \left(\frac{Z}{Z_c} \right)^2 \right]^{-1}. \quad (3.2)$$

Para o caso do laser de Ar^+ operando em 514nm, podemos ver a curva encontrada na Figura 3.2. O feixe foi focado por uma lente de comprimento focal 20cm e obtivemos a cintura em $(19,40 \pm 0,01)\text{cm}$ com o parâmetro confocal $Z_c = (1,10 \pm 0,02)\text{cm}$. Lembrando que $Z_c = \pi w_o^2/\lambda$, onde λ é o comprimento de onda do laser, pudemos encontrar o raio do feixe na cintura, que foi de $(4,30 \pm 0,03) \times 10^{-3}\text{cm}$.

Figura 3.2: Curva do perfil gaussiano do laser de Ar^+ operando em 514,5nm, sendo focado por uma lente de $f = (19,38 \pm 0,01)$ cm.

A curva encontrada para o laser de HeNe ($\lambda = 632,8$ nm) é mostrado na Figura 3.3. O feixe foi focado através de uma lente de 20cm de foco e obtivemos a cintura a uma distância de $(21,30 \pm 0,03)$ cm e $Z_c = (4,40 \pm 0,05)$ cm.

Figura 3.3: Curva do perfil gaussiano do laser de HeNe operando em 632,8nm, sendo focado por uma lente de $f = (21,30 \pm 0,03)$ cm.

Os valores dos parâmetros apresentados na Tabela 3.1, são os valores da atual configuração experimental do nosso laboratório. Gostaria de lembrar que estes parâmetros não foram utilizados em todas as medidas apresentadas neste trabalho.

		Erro relativo (%)
Z_{op} (distância focal – feixe de prova)	$(21,30 \pm 0,03)\text{cm}$	0,1
Z_{cp} (distância confocal - feixe de prova)	$(4,40 \pm 0,05)\text{cm}$	1,1
Z_{oe} (distância focal – feixe de excitação)	$(19,40 \pm 0,01)\text{cm}$	0,05
Z_{ce} (distância confocal – feixe de excitação)	$(1,10 \pm 0,02)\text{cm}$	1,8
w_{oe} (raio do feixe de excitação na cintura)	$(4,30 \pm 0,03)\times 10^{-3}\text{cm}$	0,7
w_{op} (raio do feixe de prova na cintura)	$(9,40 \pm 0,05)\times 10^{-3}\text{cm}$	0,5

Tabela 3.1: *Valores atuais dos parâmetros da técnica de LT utilizados em nosso laboratório.*

Estando com estes valores em mãos, precisamos escolher um melhor valor de Z_l para termos uma maior sensibilidade da técnica. Lembremos que a escolha de Z_l é fundamental na determinação dos valores de m e V . Assim, estimando $\theta = 0,1$, $V = 1,5$ e quatro valores diferente para m (10, 25, 40 e 55) traçamos as curvas em função de t / t_c , como podem ser vistas na Figura 3.4. Podemos observar que o sinal de LT atingi o estado estacionário mais rapidamente para valores menores de m .

Figura 3.4: *Curvas da Eq. 2.38 para quatro valores diferentes de m , onde estimamos $\theta = 0,1$ e $V = 1,5$.*

Para analisarmos o comportamento do tempo de resposta em função do parâmetro V , supuzemos $\theta = 0,1$ e $m = 20$. A Figura 3.5 mostra as curvas transientes para quatro valores diferentes V (0,5, 1,0, 1,5 e 2,0). Observamos que o tempo de resposta aumentou com V . Sendo assim, concluímos que um valor mais adequado para V estaria entre 1,5 e 2,0. Lembrando que $V = (Z_l / Z_{cp})$ e que Z_{cp} é 4.4cm, podemos ver que Z_l deve ter entre 6,5 e 9cm. Fizemos algumas contas para determinar m e verificamos que quando $Z_l = 8\text{cm}$, temos que $m = 20,61$ e $V = 1,816$.

Figura 3.5: Curvas da Eq. 2.38 para quatro valores diferentes de V , onde estimamos $\theta = 0,1$ e $m = 20$.

A configuração atual do nosso experimento apresenta os valores de m e V encontrados aqui. Esta configuração, quando comparada com as outras deste trabalho, apresenta ser mais sensível.

3.4 - Otimização da Técnica Lente Térmica

Para otimizarmos a técnica, realizamos várias medidas em algumas amostras cujos valores da difusividade térmica já eram conhecidos. Entre estas amostras estão o Silicato com Ferro (soda lime), YAG:Nd⁺³, Niobato de Lítio e o LiSAF:Cr⁺³. Também analisamos o comportamento do erro relativo de θ e t_c , na amostra Silicato com Ferro, para sabermos em quais circunstâncias estes erros seriam mínimos.

Para esclarecermos como foi feito este trabalho de otimização da técnica, precisamos que seja conhecido como se faz uma medida de LT. Foi adotado o seguinte procedimento: primeiramente posicionamos a amostra na cintura do feixe de excitação, e deixamos passar por ela apenas o feixe de prova. Com o auxílio dos espelhos M_3 , M_4 e M_5 da Figura 3.1, direcionamos o feixe transmitido até o detetor D_2 onde maximizamos o sinal com a ajuda de um multímetro. Em seguida incidimos o feixe de excitação de tal forma que ele cruze com o feixe de prova na amostra. O feixe de excitação aquece a amostra produzindo a LT, e o feixe de prova ao passar pela LT formada, sofre uma variação na sua intensidade que é captada pelo detetor D_2 no campo distante. O que medimos com a técnica, é exatamente esta variação da intensidade, que ocorre na ordem de milisegundos. Como exemplo, uma curva característica do sinal da LT para a amostra Silicato com Ferro pode ser vista na Figura 3.6, onde temos um aumento na intensidade de luz no detetor, o que significa $ds/dT > 0$. Nesta curva da Figura 3.6, o laser de excitação estava operando em 514nm com uma potência de 97,6mW. Podemos ajustar esta curva transiente com a Eq. 2.34, mas antes precisamos saber qual o melhor intervalo de tempo a ser ajustado. Procuramos estabelecer um padrão de procedimento tal que fosse possível maximizar a confiabilidade dos parâmetros θ e t_c . Desta maneira, fizemos vários ajustes com a curva da Figura 3.6 variando o valor do tempo final, t_f , usado no ajuste.

Figura 3.6: Sinal característico de LT para o vidro Silicato com Ferro. A amostra foi excitada por um Laser de Ar^+ operando em 514nm, com uma potência de $P=97,6mW$.

Na Figura 3.7 temos o comportamento dos valores encontrados para θ e t_c (com suas respectivas barras de erros) em função do valor de t_f / t_c . Podemos observar que θ apresenta um desvio padrão de $\sim 0,4\%$ e $t_c \sim 0,9\%$. Fica evidente pela Figura 3.7 que o valor de θ e t_c obtido pelo ajuste depende da escolha do tempo t_f . Notemos também que para $t_f / t_c = 10$ o erro é muito maior que para $t_f / t_c > 20$.

A Figura 3.8 mostra que o valor dos erros relativos de θ e t_c (indicados pelas barras de erros na Figura 3.7) decrescem com o aumento de t_f / t_c . Baseado nestes resultados adotamos como padrão fazer o ajuste em $t_f / t_c \sim 35$, onde os erros relativos de θ e t_c são 0,1% e 0,3% respectivamente.

Figura 3.7: θ e t_c normalizados vs t_f para o vidro soda lime.

Figura 3.8: Erro relativo de θ e t_c vs t_f/t_c para a amostra Silicato com Ferro.

Sendo o sinal de LT, θ , proporcional à potência, P_e , precisamos conhecer qual a faixa de valores de θ mais apropriado para fazermos as nossas medidas. Lembrando que θ é proporcional a $\Delta I/I$ (sinal de LT), temos que para θ muito pequeno o sinal de LT também será pequeno e consequentemente a incerteza experimental deva ser grande. Por outro lado, precisamos lembrar que no modelo teórico fizemos a aproximação $e^{-i\phi} \sim 1 - i\phi$ (Eq. 2.34) que só será válida para $\phi \ll 1$.

Assim, sendo $\theta \sim \phi$, não podemos trabalhar com uma potência de excitação que proporcione um valor de θ muito grande. Para isto, obtivemos várias curvas transientes para a amostra Silicato com Ferro, variando de 20 em 20mW a potência de saída do laser, indo de 20mW até 280mW, o que proporcionou uma variação em θ de 2% a 30% aproximadamente. A Figura 3.9 mostra que para θ maior que 0,20, sua dependência deixa de ser linear com a potência de excitação.

Figura 3.9: Comportamento de θ vs a potência de excitação.

A Figura 3.10 mostra a dependência dos erros relativos de θ e t_c em função de θ . Para valores de θ menores que 11%, podemos perceber uma certa flutuação no erro relativo de ambos θ e t_c , e para valores de θ maiores de 20% temos um pequeno aumento nos erros relativos dos mesmos. Com isto concluímos que para termos valores de θ e t_c com erros menores e mais estáveis, seria interessante que θ estivesse entre 10 e 20%.

Figura 3.10: Erro relativo de θ e t_c vs θ para a amostra Silicato com Ferro.

Na Figura 3.11 podemos ver o gráfico do valor de t_c normalizado em função dos valores de θ , obtidos para a amostra silicato com ferro. Nota-se uma maior estabilidade no valor de t_c para $\theta \sim 0,10 - 0,20$.

Figura 3.11: t_c normalizado vs θ , para a amostra Silicato com Ferro.

3.5 - Propagação do Erro Experimental

Sabendo da importância dos parâmetros m e V na determinação da difusividade térmica, analisamos a seguir a propagação dos erros destes parâmetros nos valores de θ e D .

Conforme foi apresentado no início deste capítulo, a primeira coisa que fizemos para montar a técnica, foi determinar as distâncias focais, confocais e os raios dos feixes nas cinturas para ambos os feixes de excitação e de prova, e em seguida calcular os parâmetros m e V . Admitindo que em todos os passos seguidos até determinarmos os valores finais de m e V , pudéssemos ter tido um erro experimental de até 10%, vamos verificar como este possível erro pode refletir no valor final da difusividade térmica. Primeiramente variamos o valor de m em $\pm 5\%$ e $\pm 10\%$ do valor encontrado, e mantivemos V constante. A Figura 3.12 mostra a difusividade térmica vs os valores de m , para a amostra Silicato com Ferro. Podemos observar que esta variação em m provocou uma variação $\pm 8\%$ na difusividade térmica. Analogamente, na Figura 3.13 variamos V em $\pm 5\%$ e $\pm 10\%$ do valor usado, e mantivemos m constante. Podemos observar que esta variação provocou uma incerteza no valor da difusividade térmica menor que $\pm 5\%$.

Figura 3.12: Gráfico da difusividade térmica vs os valores de m para 5% e 10% acima e abaixo do valor utilizado, mantendo V constante, para o vidro Silicato.

Figura 3.13: Gráfico da difusividade térmica vs os valores de V para 5% e 10% acima e abaixo do valor utilizado, mantendo m constante, para o vidro Silicato.

É interessante também analisarmos a sensibilidade da incerteza experimental do sistema com o posicionamento da amostra. Por exemplo, supomos que ao colocarmos a amostra na cintura do feixe de excitação, podemos ter uma variação de $\pm 1 \text{ mm}$ da posição nominal. Com isto teremos uma incerteza $\sim \pm 5\%$ e $\pm$

2.5% em m e V respectivamente, refletindo numa incerteza de $\pm 7,5\%$ na difusividade térmica.

Finalmente, para sabermos se os parâmetros estão próximos da realidade, determinamos a difusividade térmica para alguns vidros e cristais conhecidos, e os resultados são apresentados na Tabela 3.2, estando em bom acordo com os resultados encontrados na literatura.

Amostras	D (medido)	D (literatura)	Δ	Ref.
	[10 ⁻³ cm ² /s]	[10 ⁻³ cm ² /s]	[%]	
YAG:Nd ⁺³	(45,2 ± 0,9)	46,0	3,0	[18]
LiSAF:Cr ⁺³	(11,4 ± 0,2)	10,8	5,5	[19]
Silicato (Soda Lime)	(4,8 ± 0,3)	4,9	2,0	[20]
Niobato de Lítio	(12,5 ± 0,3) (28°C)	14 (20°C) 10 (125°C)	~10,0	[21]

Tabela 3.2: Resultados da difusividade térmica comparados com valores da literatura. Δ é a diferença percentual entre o valor medido e o da literatura.

Os resultados encontrados para o Niobato de Lítio apresentados na Tabela 3.2 foram determinados em função da temperatura, e por isso colocamos os resultados para dois valores diferentes de temperatura, cujo intervalo abrange a temperatura estudada por nós.

Sendo o erro obtido para t_c pelo ajuste menor $\sim 1\%$, e o erro de posicionamento $\sim 7,5\%$, podemos concluir que os valores encontrados para a difusividade térmica no arranjo experimental utilizado, apresentam um erro total $\leq 8,5\%$.

Capítulo 4

Medidas de Lente Térmica em vidros fluoretos dopados com Cobalto, em vidros calcogenetos e calcohaletos

4.1 - Introdução

Os vidros fluoretos têm despertado grande interesse para muitos grupos de pesquisa, principalmente para a produção de fibras ópticas com baixa perda no IV [22, 23], componentes ópticos [24, 25], lasers (devido a baixa energia de fonon), etc. Eles apresentam uma série de vantagens sobre os outros materiais candidatos para transmissão entre 1 e 5 μ m [22, 23], e por serem muito transparentes, com coeficiente de absorção muito baixo ($\sim 10^{-3} - 10^{-4}$) no visível, eles são bons materiais para janelas de laser [26].

Devido ao coeficiente de absorção ser muito baixo, as propriedades térmicas e ópticas dos vidros fluoretos são muito difíceis de serem determinadas pela técnica de Lente Térmica (LT), onde o sinal característico é diretamente proporcional ao coeficiente de absorção. Portanto, com o intuito de aumentar o coeficiente de absorção, preparamos as amostras com diferentes concentrações de CoF_2 , e fizemos medidas usando a técnica de LT para determinar a difusividade térmica, D , e o coeficiente de variação do caminho óptico com a temperatura, ds/dT , para alguns tipos de fluoretos (fluoroaluminato e fluorindato). A partir de D pudemos também determinar a condutividade térmica, K , uma vez que sabíamos a densidade, ρ , e o calor específico, c , de cada material.

Os estudos com os vidros haletos e calcogenetos têm aumentado substancialmente nos últimos anos, principalmente por serem fortes candidatos a fibras ópticas no infravermelho [27, 28]. Os vidros haletos apresentam uma pobre durabilidade química e baixa estabilidade térmica causando sérios problemas em suas aplicações práticas [29]. Em contrapartida, os vidros calcogenetos são bem conhecidos [30] por sua boa durabilidade química e transmitância no infravermelho até $12\mu\text{m}$. Existe uma terceira família de vidros transmissores no infravermelho que tem recebido pouquíssima atenção: os vidros calcohaletos [31], que são uma mistura de haletos com calcogenetos.

Com a incorporação de haletos em vidros calcogenetos, é esperado que haja uma mudança em várias propriedades dos vidros, principalmente nas propriedades ópticas. Tradicionalmente, os calcogenetos (particularmente os de selênio) são considerados candidatos a fibra óptica para potências de laser de CO_2 em $10,6\mu\text{m}$, que podem ser empregados na medicina [32]. Portanto, a absorção de

multifônons do selênio começa a afetar a perda óptica do material. Com a adição do elemento pesado haleto, espera-se reduzir a fração relativo de íons selênio, produzindo vidros com uma baixa frequência de vibração no comprimento de onda de interesse.

Algumas propriedades, tais como a densidade, o índice de refração, a expansão térmica e o módulo de Young, têm sido investigadas para um grande número de vidros calcohaletos [31, 34-36]. Entretanto, nós não encontramos na literatura dados sobre difusividade térmica, D , condutividade térmica, K , coeficiente de caminho óptico com a temperatura, ds/dT , e coeficiente do índice de refração com a temperatura, dn/dT , para os calcohaletos à base de Ga:La. Sendo assim, achamos conveniente aplicar a técnica de LT neste vidros.

Neste capítulo apresentaremos os resultados encontrados para 8 vidros fluoretos, onde 4 são ZBLAN dopados com concentrações diferentes de cobalto, 2 vidros calcohaletos e 5 calcogenetos.

4.2 – Experimentos em vidros fluoretos

Os vidros fluoretos que utilizamos em nossas medidas foram preparadas pelo pesquisador Dr. Ronan Lebullenger, do Grupo de Crescimento de Cristais do Instituto de Física de São Carlos, sob coordenação do Prof. Dr. Antonio Carlos Hernandez. São eles: ZBLAN com quatro concentrações diferentes de cobalto; YABC (fluoroaluminato); PGIZCa, InSBZnGdN e ISZn (fluorindatos).

O processo de preparação destes vidros, após a pesagem dos vários componentes utilizados, consiste em fundir a mistura em um cadinho de platina e verter o vidro líquido em um molde pré-aquecido. Em seguida, o conjunto “molde-vidro” sofre um recozimento a uma temperatura de 15°C abaixo da temperatura de transição vítrea (T_g) da amostra, afim de eliminar as tensões internas geradas durante sua solidificação. Em especial para os fluoretos, deve-se usar materiais de partida extremamente puros e ter cuidado de remover toda a água da mistura, pois a presença de água e de outras impurezas aniônicas, tais como oxigênio, sulfatos e carbonatos podem influenciar drasticamente a formação vítrea, ou provocar absorções indesejáveis no infravermelho.

Os materiais usados para preparação destes vidros, são fluoretos (BDH) e óxidos, tais como In_2O_3 e Ga_2O_3 (PPM PURE METALS EUROPE). O bifluoreto de amônio é usado para transformar óxidos em fluoretos. Todos os processos de fabricação foram feitas em câmaras com luvas, onde tem-se o controle da umidade abaixo de 50ppm. As composições dos vidros com suas porcentagens molares estão apresentados na Tabela 4.1.

As medidas do calor específico das amostras foram feitas na UNICAMP, no Laboratório do Prof. Flávio C. G. Gandra, pelo estudante de doutorado do nosso grupo Juraci Aparecido Sampaio. As amostras foram preparadas para estas medidas tendo 30mg de peso aproximadamente, e 0,5mm de espessura. O calor específico foi medido em 300K, usando o método de relaxação térmica [37, 38], que foi calibrado com uma amostra padrão de alumínio com pureza de 99,999%, e que nos proporcionou uma exatidão de 2%.

	ZrF ₄	YF ₃	LaF ₃	AlF ₃	GaF ₃	InF ₃	CaF ₂	SrF ₂	BaF ₂	ZnF ₂	PbF ₂	NaF
ZBLAN	53		4.5	3.5					29			10
YABC		20		40			20		20			
PGIZCa					20	15	20			15	30	
ISZn					6	34		20	16	20		4
InSBZnGdN					2GdF ₃	40		20	16	20		2

Tabela 4.1: Composição dos vidros fluoretos estudados em % molar.

A densidade das amostras foram medidas com um método simples baseado no princípio de Archimedes, usando CCl₄ como líquido de imersão na temperatura ambiente. O erro típico para estas medidas foram de $\pm 0,003\text{g/cm}^3$.

O método utilizado para medir o coeficiente de absorção das amostras é simples. Nós medimos a potência incidente, P_o , e a transmitida, P_T , para pelo menos 20 valores diferentes, e tiramos um valor médio da transmitância. Utilizando a lei de Beer, e considerando as reflexões do feixe nas faces da amostra, podemos escrever, em termos da potência: $P_T = P_o(1-R)^2e^{-AL}$ onde R é a refletância nas faces, A é o coeficiente de absorção e L a espessura da amostra.

Na Tabela 4.2 são mostrados as medidas da espessura, L , e os resultados do coeficiente de absorção, A , densidade, ρ , e do calor específico, c , obtidos para os vidros fluoretos.

A Figura 4.1 mostra o espectro do coeficiente de absorção em função do comprimento de onda para o ZBLAN 0.3% CoF₂. Podemos observar pelo gráfico, que o coeficiente de absorção em 514,5nm é $\sim 1,58\text{cm}^{-1}$ e o valor medido em nosso experimento foi $1,52\text{cm}^{-1}$, dando uma diferença de $\sim 4\%$.

Amostras	L (cm)	c (J/gK)	ρ (g/cm ³)	A (cm ⁻¹)
PGIZCa 0,2% CoF ₂	0,366 ± 0,001	0,667 ± 0,003	5,359 ± 0,005	0,9 ± 0,04
ISZn 0,2% CoF ₂	0,324 ± 0,001	0,668 ± 0,003	4,761 ± 0,005	1,0 ± 0,05
InSBZnGdN 0,29% CoF ₂	0,272 ± 0,001	0,673 ± 0,003	4,753 ± 0,005	0,9 ± 0,03
YABC 0,377% CoF ₂	0,212 ± 0,001	0,671 ± 0,003	3,704 ± 0,005	1,8 ± 0,03
ZBLAN 0,1% CoF ₂	0,328 ± 0,001	0,667 ± 0,003	4,442 ± 0,005	0,4 ± 0,09
ZBLAN 0,2% CoF ₂	0,334 ± 0,001	0,668 ± 0,003	4,448 ± 0,005	0,7 ± 0,01
ZBLAN 0,3% CoF ₂	0,322 ± 0,001	0,670 ± 0,003	4,445 ± 0,005	1,5 ± 0,02
ZBLAN 0,375% CoF ₂	0,268 ± 0,001	0,671 ± 0,003	4,449 ± 0,005	2,2 ± 0,10

Tabela 4.2: Medidas da espessura, *L*, e resultados do calor específico, *c*, da densidade, ρ , e do coeficiente de absorção, *A*, medido em 514.5nm para os vidros fluoretos.

Figura 4.1: Espectro de absorção para o ZBLAN 0.3%CoF₂ feito no Espectrofotômetro CARY - 17.

Os parâmetros experimentais da LT usados para medirmos tando os vidros fluoretos quanto os calcohaletos são apresentados na Tabela 4.3, com seus respectivos erros relativos.

		Erro relativo (%)
Z_{op} (distância focal - feixe de prova)	$21,60 \pm 0,04$ cm	0,2
Z_{cp} (distância confocal - feixe de prova)	$4,30 \pm 0,07$ cm	1,6
Z_{oe} (distância focal - feixe de excitação)	$14,500 \pm 0,002$ cm	0,01
Z_{ce} (distância confocal - feixe de excitação)	$0,300 \pm 0,003$ cm	0,9
w_{oe} (raio do feixe de excitação na cintura)	$(2,30 \pm 0,01) \times 10^{-3}$ cm	0,4
w_{op} (raio do feixe de prova na cintura)	$(9,30 \pm 0,08) \times 10^{-3}$ cm	0,8
$m = (w_p / w_{oe})^2$	$(29,1 \pm 1,6)$	5,5
$V = (Z_1 / Z_{cp})$	$(0,90 \pm 0,03)$	3,0

Tabela 4.3: *Parâmetros experimentais da LT usados para medir os vidros fluoretos dopados com CoF_2 e os vidros calcohaletos.*

A Figura 4.2 mostra um sinal típico de TL para o ZBLAN:0,1% CoF_2 com uma potência de excitação de $P = 150,7$ mW. Os dados experimentais foram ajustados com a Eq. 2.38, onde obtivemos $\theta = 0,24 \pm 0,0004$ e $t_c = 0,52 \pm 0,01$ ms. Usando a Eq. (2.13) e o valor de w_{oe} (Tabela 4.3) encontramos a difusividade térmica $D = (2,6 \pm 0,04) \times 10^{-3}$ cm²/s. Com os resultados da densidade e do calor específico da Tabela 4.2, e lembrando que a condutividade térmica pode ser escrita como $K = \rho c D$, encontramos que $K = (7,7 \pm 0,1) \times 10^{-3}$ W/Kcm para esta amostra com 0,1% CoF_2 . Este mesmo procedimento foi feito para se determinar a condutividade térmica para as demais amostras, e os resultados são apresentados na Tabela 4.4.

Em particular para o ZBLAN, estudamos a influência do cobalto sobre as propriedades térmica do vidro. Para as quatro concentrações de cobalto estudadas, a difusividade térmica foi praticamente constante $D = (2,6 \pm 0,1) \times 10^{-3}$ cm²/s, com incerteza de ~ 4% com um pequeno aumento na amostra de 0,375%.

Figura 4.2: Sinal característico de LT para o ZBLAN:0.1% CoF₂ em uma potência de $P = 150,7\text{mW}$ ($\lambda_e = 514,5\text{nm}$). A curva em vermelho indica o ajuste feito com a Eq. 2.38 onde obtivemos $\theta = 0,24 \pm 0,0004$ e $t_c = (0,52 \pm 0,01)\text{ms}$.

A Figura 4.3 mostra que θ/PL para o ZBLAN aumenta linearmente com o coeficiente de absorção A das 4 concentrações e, sendo assim, pela Eq. 2.39 pode-se dizer que o produto $K^{-1} \times ds/dT$ permaneceu constante no range de concentração estudada. Portanto, pelo ajuste linear da figura temos que $\theta/PAL = (12,3 \pm 0,5)\text{W}^{-1}$.

Figura 4.3: Comportamento linear do produto $K^{-1} \times ds/dT$.

Tomando como exemplo o valor de K encontrado para o ZBLAN 0,1%CoF₂, e lembrando que o comprimento de onda do feixe de prova é igual a 632,8nm, pela Eq. 2.39 obtemos $ds/dT = (-5,9 \pm 0,4) \times 10^{-6} K^{-1}$. Nestes cálculos, consideramos que toda a energia incidente na amostra era convertida em calor, ou seja, $\phi = 1$ na Eq. 2.39. Repetimos o mesmo processo para as demais amostras ZBLAN, e os resultados de ds/dT em função da concentração podem ser vistos na Figura 4.4 e também na Tabela 4.4.

Figura 4 4: Valores de ds/dT vs concentração de cobalto no ZBLAN.

Amostras	D (10 ⁻³ cm ² /s)	K (10 ⁻³ W/Kcm)	ds/dT (10 ⁻⁶ K ⁻¹)
PGIZCa 0,2% CoF ₂	2,8 ± 0,04	10,4 ± 0,2	-2,3 ± 0,1
ISZn 0,2% CoF ₂	3,1 ± 0,06	9,9 ± 0,3	-1,4 ± 0,2
InSBZnGdN 0,29% CoF ₂	3,2 ± 0,05	10,2 ± 0,2	-2,1 ± 0,1
YABC 0,377% CoF ₂	3,3 ± 0,06	8,2 ± 0,2	-2,0 ± 0,1
ZBLAN 0,1% CoF ₂	2,6 ± 0,04	7,7 ± 0,1	-5,9 ± 0,4
ZBLAN 0,2% CoF ₂	2,5 ± 0,04	7,4 ± 0,2	-5,8 ± 0,4
ZBLAN 0,3% CoF ₂	2,5 ± 0,04	7,4 ± 0,2	-5,8 ± 0,4
ZBLAN 0,375% CoF ₂	2,7 ± 0,05	8,1 ± 0,2	-6,5 ± 0,4

Tabela 4.4: Resultados da difusividade térmica, D , condutividade térmica, K , e desvio do caminho óptico por unidade de temperatura, ds/dT .

4.3 – Experimentos em vidros calcohaletos

Nesta seção vamos apresentar as medidas de LT que foram feitas em três vidros: 70%Ga:S₃ e 30%La:S₃ (amostra 1); 65%Ga:S₃, 30%La:S₃ e 5%LiF (amostra 2); e 65%Ga:S₃, 30%La:S₃ e 5%NaCl (amostra 3). A amostra 1 é um vidro calcogeneto, e as amostras 2 e 3 são chamados de vidros calcohaletos, devido à presença dos radicais haleto na sua formação. O nosso interesse era observar a influência do haleto no vidro, no que diz respeito a difusividade térmica, condutividade térmica e *ds/dT*.

Estes vidros foram preparados pela estudante de doutorado Lígia D. Vila do Instituto de Química de Araraquara/UNESP, sob orientação do Prof. Dr. Younnés Messaddeq.

Na Tabela 4.5 são mostrados as medidas da espessura, *L*, e os resultados do coeficiente de absorção, *A*, em 514.5nm, densidade, *ρ*, e do calor específico, *c*, obtidos para estes vidros.

Amostras	L (cm)	c (J/gK)	ρ (g/cm ³)	A (cm ⁻¹)
GaS ₃ ;LaS ₃	0,088 ± 0,001	0,500 ± 0,004	4,580 ± 0,005	7,2 ± 0,4
GaS ₃ ;LaS ₃ ;NiF	0,080 ± 0,001	0,508 ± 0,004	4,920 ± 0,005	4,8 ± 0,4
GaS ₃ ;LaS ₃ ;NaCl	0,064 ± 0,001	0,505 ± 0,004	4,940 ± 0,005	9,3 ± 0,6

Tabela 4.5: Medidas da espessura, *L*, e resultados do calor específico, *c*, da densidade, *ρ*, e do coeficiente de absorção, *A*, em 514,5nm.

A Figura 4.5 mostra o espectro de transmissão no infravermelho para os três vidros obtidos com um Espectrofotômetro Pekin Elmer FT 2000. A Banda em 3400cm^{-1} pode ser atribuído ao grupo das hidroxilas, provavelmente originárias da H_2O absorvida pelos materiais de partida. O “cotovelo” formado em torno de 2300cm^{-1} pode ser atribuído à presença de CO_2 atmosférico durante a análise no infravermelho, ou ainda por impurezas compostas de carbono originárias do material do cadinho.

Figura 4.5: Espectro de transmissão no infravermelho para os vidros calcohaletos.

A configuração da técnica de LT que utilizamos apresentou dois problemas para medirmos a difusividade térmica dos vidros calcohaletos: o primeiro é que o feixe de excitação era quase totalmente absorvido pela amostra, e a intensidade do feixe transmitido era insuficiente para disparar o sistema de aquisição; o segundo é que apenas uma potência de 5mW na amostra, já era suficiente para obtermos um

sinal de LT de aproximadamente 20%. Para que tivéssemos uma potência de 5mW na amostra, era necessário que a potência de saída do laser fosse $\sim 12\text{mW}$, que é considerado muito baixo e não é aconselhável, pois a instabilidade do laser é grande neste caso. Sendo assim, para determinarmos a difusividade térmica destes vidros, foi preciso fazermos uma pequena alteração no arranjo experimental, conforme podemos ver pela Figura 4.6, onde L_1 e L_2 são as lentes convergentes, M_i são espelhos planos, Div é um divisor de feixe de transmitância 25% e D_1 e D_2 são os detetores. A diferença entre este arranjo experimental e o apresentado anteriormente, está na presença do divisor de feixe de transmitância 25% antes do feixe de excitação incidir na amostra. Com este divisor de feixe foi possível trabalharmos com uma potência de saída do laser um pouco maior, de forma a diminuirmos a sua instabilidade, e a luz refletida por ele foi direcionada ao detetor D_1 , cujo sinal serviu para disparar o sistema de aquisição.

Figura 4.6: Arranjo experimental usado para medir a difusividade térmica dos vidros calcogenetos dopados com Nd^{+3} . Os parâmetros são explicados no texto.

Uma curva do sinal característico da LT para a amostra 1 é apresentado na Figura 4.7, onde a amostra foi excitada com uma potência incidente de 3,5mW. A curva foi ajustada pela Eq. 2.38, onde obtivemos $\theta = (-0,023 \pm 0,0001)$ e $t_c = (0,51 \pm 0,01)\text{ms}$. Substituindo este valor de t_c juntamente com o valor de w_{oe} da Tabela 4.3 na Eq. 2.17, podemos encontrar que a difusividade deste vidro é $D = (2,6 \pm 0,1)\text{cm}^2/\text{s}$.

A Tabela 4.6 apresenta os resultados obtidos para a difusividade térmica, D , condutividade térmica, K , e ds/dT para as amostras 1, 2 e 3. É importante relembrar que para determinar ds/dT , para os vidros fluoretos, foi preciso considerar que toda energia incidente era convertida em calor ($\phi = 1$), ou seja, consideramos que o cobalto não estava luminescendo. Sendo que os três vidros estudados aqui (amostras 1, 2 e 3) não luminescem, também podemos usar $\phi = 1$ na Eq. 2.39.

Figura 4.7: Sinal característico de LT para a amostra 1 com uma potência de $P = 3,5\text{mW}$ ($\lambda_e = 514,5\text{nm}$). A linha indica o ajuste feito com a Eq. 2.39 onde obtivemos $\theta = -0,024 \pm 0,0001$ e $t_c = (0,51 \pm 0,01)\text{ms}$.

Amostras	D (10 ⁻³ cm ² /s)	K (10 ⁻³ W/Kcm)	ds/dT (10 ⁻⁶ K ⁻¹)
GaS ₃ ;LaS ₃	2,6 ± 0,08	6,2 ± 0,2	3,8 ± 0,4
GaS ₃ ;LaS ₃ ;LiF	2,5 ± 0,06	6,2 ± 0,2	4,1 ± 0,5
GaS ₃ ;LaS ₃ ;NaCl	2,5 ± 0,07	6,2 ± 0,2	5,0 ± 0,5

Tabela 4.6: Resultados da difusividade térmica, *D*, condutividade térmica, *K*, e desvio do caminho óptico por unidade de temperatura, *ds/dT*.

4.4 - Experimentos em vidros calcogenetos dopados com Nd⁺³

A base destes vidros calcogenetos é idêntica ao da amostra 1 da seção 4.3 (70%GaS₃:30%LaS₃). Elas foram preparadas com 0,05%, 0,2%, 1,0% e 2,0% de Nd⁺³, e fornecidas pelo grupo do Prof. Dr. Dan Hewak da Universidade de Southampton na Inglaterra. Nestes vidros analisamos apenas o comportamento da difusividade térmica com a concentração de Nd⁺³ e futuramente pretendemos usar um laser de excitação em torno de 800nm (Ti:safira) para fazer novas medidas de LT. O arranjo experimental usado foi o mesmo apresentado na Figura 4.6.

A Figura 4.8 mostra o espectro de absorção para o vidro calcogeneto dopado com 1%Nd⁺³, feito no Espectrofotômetro CARY - 17, onde podemos observar que abaixo de ~540nm, a absorção do vidro é muito grande. As difusividades encontradas nestes vidros foram as mesmas dos vidros calchoaletos descritas na seção anterior.

A Figura 4.9 apresenta o resultado encontrado da difusividade térmica em função da concentração de Nd^{+3} para os cinco vidros calcogenetos estudados. Estas medidas foram repetidas várias vezes utilizando potências diferentes, e foi encontrado uma diferença de $\sim 3\%$ entre uma medida e outra. Estes resultados estão em bom acordo com os encontrados para os vidros calcohaletos, que foram apresentados na seção anterior. Podemos ver que o valor da difusividade térmica permaneceu constante no range de concentração que estudamos.

Figura 4.8: *Espectro de absorção do vidro calcogeneto com 1%Nd³⁺.*

Admitindo que o calor específico e a densidade não varia consideravelmente com a concentração de Nd^{+3} , supomos que o produto ρc seja igual ao do vidro base, cujo valor foi apresentado na seção 4.3 como $2,3\text{J/Kcm}^3$. Desta maneira, para estimamos a condutividade térmica destes vidros (Vide Tabela 4.7).

Figura 4.9: Difusividade térmica vs concentração de Nd^{+3} nos vidros calcogenetos.

Amostras	D ($10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$)	K* (10^{-3} W/Kcm)
GaS ₃ ;LaS ₃	2,6 ± 0,06	5,9 ± 0,1
GaS ₃ ;LaS ₃ 0,05% Nd ⁺³	2,5 ± 0,05	5,7 ± 0,1
GaS ₃ ;LaS ₃ 0,2% Nd ⁺³	2,5 ± 0,05	5,7 ± 0,1
GaS ₃ ;LaS ₃ 1,0% Nd ⁺³	2,6 ± 0,06	5,9 ± 0,1
GaS ₃ ;LaS ₃ 2,0% Nd ⁺³	2,6 ± 0,05	5,9 ± 0,1

Tabela 4.7: Resultados medidos da difusividade térmica, D , e estimados da condutividade térmica, K , para os vidros calcogenetos dopados com Nd^{+3} .

4.5 - Discussão dos resultados

Bruce [39] analisou 12 tipos de vidros fluoretos e concluiu que, em 300K, o calor específico molar é quase constante $\sim 21,3J/Kmol$, e corresponde a 86% do valor da constante de Dulong-Petit. Para o vidro ZBLAN, por exemplo, o produto

ρc medido foi de aproximadamente $2,9\text{J/Kcm}^3$, que está em bom acordo com o valor que poderíamos estimar segundo Bruce, que seria de $2,7\text{J/Kcm}^3$.

Comparando as Figuras 4.2 e 4.7 das curvas características de LT dos vidros fluoreto e calcogeneto, respectivamente, podemos notar que o sinal do detetor diminuiu para o vidro fluoreto, e aumentou para o vidro calcogeneto. Isto se deve ao fato de os vidros fluoretos apresentarem $ds/dT < 0$ e os vidros calcogenetos $ds/dT > 0$. A presença dos haletos nos vidros não influencia no sinal de ds/dT e nem na difusividade térmica.

Se desprezarmos o termo de “stress” da Eq. 2.10, podemos escrever ds/dT como

$$\frac{ds}{dT} = (n - 1)(1 + \nu)\alpha + \frac{dn}{dT}. \quad (4.1)$$

Usando esta equação podemos estimar o valor de dn/dT a partir de ds/dT determinado pela LT.

Para alguns vidros fluoretos semelhantes aos que estudamos (tipo ZBLAN), os valores de literatura [40] são $n = 1,5$, $\nu = 0,31$, $\alpha = 17,2 \times 10^{-6}\text{K}^{-1}$ e $ds/dT = -6,1 \times 10^{-6}\text{K}^{-1}$. Este valor de ds/dT está de bom acordo com o encontramos para o ZBLAN:0,1% CoF_2 , que foi $ds/dT = -5,9 \times 10^{-6}\text{K}^{-1}$. Se substituirmos estes valores na Eq. 4.1 podemos encontrar $dn/dT = -17,3 \times 10^{-6}\text{K}^{-1}$, que é diferente do que encontramos na literatura, que foi de $(-14,7 \times 10^{-6}\text{K}^{-1})$ [40]. Esta diferença se deve ao fato de muitos autores não considerarem o termo $(1 + \nu)$ na Eq. 4.1, ou seja, não consideram possíveis expansões radiais sofridas pela amostra.

De forma semelhante, podemos estimar o valor de dn/dT para os vidros calcohaletos. Na literatura [41] encontramos $n = 2,6$, $\nu = 0,3$ e $\alpha = 14,7 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ para um vidro similar ao que nós trabalhamos (Ca:La:S), e assim, usando o valor de $ds/dT = 3,8 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ encontrado para a amostra Ga:La:S, temos que $dn/dT = -26,8 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$.

Os vidros fluoretos apresentaram valores para $ds/dT < 0$, e os calcohaletos apresentaram $ds/dT > 0$. Lembrando que $ds/dT \propto [\phi - \eta\beta]$, onde ϕ é o coeficiente de temperatura da polarizabilidade eletrônica, β é o coeficiente de temperatura da expansão volumétrica e η é uma constante que depende do índice de refração do vidro e do raio de Poisson ν , fica evidente que o valor negativo de ds/dT para os fluoretos se deve ao pequeno valor de ϕ .

Pelas estimativas feitas para dn/dT dos vidros fluoretos e calcogenetos, podemos perceber que os vidros fluoretos apresentam ambos os valores de ds/dT e dn/dT negativos, e os calcohaletos apresentam ds/dT positivo e dn/dT negativo. Esta diferença pode estar relacionada com o maior valor do índice de refração dos vidros calcohaletos, o que faz com que o primeiro termo do lado direito da Eq. 4.1 seja maior (note que este termo é sempre positivo).

As medidas feitas nos vidros fluoretos foram repetidas várias vezes, e em posições diferentes de excitação do feixe, com o intuito de verificar a homogeneidade das amostras. Os resultados encontrados para a difusividade térmica chegaram a apresentar valores com até 20% de diferença com relação às outras regiões medidas. Sendo assim, o critério que encontramos para analisar estas amostras, foi desprezar os resultados menos prováveis, considerando apenas os que se repetiam em um número maior de posições da amostra.

A difusividade térmica encontrada para os vidros fluoretos variaram entre $2,5$ e $3,2 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$, e a condutividade térmica entre $7,4$ e $10,4 \times 10^{-3} \text{ W/Kcm}$. Para meio ativo de laser, é desejado que as amostras tenham alta condutividade térmica para dissipar o calor na região de ação do laser. Os valores da condutividade térmica dos vidros fluoretos quando comparados com o vidro aluminato de cálcio por exemplo, cujo $K \sim 13 \times 10^{-3} \text{ W/Kcm}$, mostram porque os vidros fluoretos em geral não são fortes candidatos para meio ativo de laser de alta potência. Mesmo assim, vale a pena destacar que a introdução de GaF, InF e ZnF na composição base do vidro fluoreto (vidros fluoroaluminato e fluorindato) resultou em uma otimização das propriedades térmicas destes vidros, sem afetar as boas propriedades ópticas destes materiais. Os valores encontrados para a difusividade e condutividade térmica destes vidros são $\sim 25\%$ e $\sim 35\%$ maiores, respectivamente, que os valores encontrados para os vidros ZBLAN. A difusividade e a condutividade térmica para os três vidros calcohaletos não foram muito diferentes, mas houve uma variação em ds/dT de 7% na amostra com LiF, e 24% na amostra com NaCl. Não houve diferença entre a difusividade térmica dos vidros fluoretos e dos calcohaletos.

Todas as amostras apresentaram alto efeito de LT devido ao alto coeficiente de absorção em $514,5 \text{ nm}$. Isto dificultou as medidas do coeficiente de absorção dos vidros calcohaletos, por que o sinal de luz transmitido pela amostra era muito baixo. Na tentativa de melhorar estas medidas, procuramos diminuir a espessura das amostras para aumentar as suas transmitâncias.

Os resultados apresentados para os vidros fluoretos foram determinados pela primeira vez por uma técnica Fototérmica, e para os vidros calcohaletos e calcogenetos, os resultados são inéditos.

Capítulo 5

Medidas de Lente Térmica em função da temperatura

5.1 - Introdução

O princípio básico dos lasers de estado sólido, é ser bombeado por uma radiação laser (ou lâmpada flash) em um determinado comprimento de onda visível, e emitir em outro comprimento de onda maior (visível ou no infravermelho próximo). Neste processo, o material bombardeado sofre um aumento de temperatura, e é necessário que ele seja refrigerado. Com este aumento de temperatura, algumas propriedades sofrem alterações que podem influenciar principalmente a luminescência do material. Como foi visto no capítulo anterior, algumas destas propriedades puderam ser encontradas na temperatura ambiente utilizando a técnica de Lente Térmica. Pensando na importância destas mesmas propriedades nas temperaturas acima da ambiente, desenvolvemos um sistema para aquecer a amostra até 250°C. Começamos trabalhar com este sistema, medindo a

difusividade térmica, D , e o sinal de LT normalizado pela potência, θ/P , para o vidro ZBLAN com 0,2%CoF₂ e o vidro aluminato de cálcio não dopado. Tendo em vista o valor baixo de T_g (~290°C) dos vidros ZBLAN, melhoramos nosso sistema para que fosse possível determinar estas propriedades até 315°C, de tal forma a passar pela temperatura de T_g .

Estas medidas requerem muito cuidado e tempo, e por isso apresentamos neste capítulo, resultados preliminares de um longo trabalho que está em andamento.

5.2 - Sistema de aquecimento das amostras

O sistema que desenvolvemos para aquecer as amostras é constituído de seis resistências associadas em paralelo, como será descrito a seguir, e nós o chamaremos de “forninho”. Ele foi feito em nosso próprio laboratório, pelo técnico André Romero, em conjunto com a oficina mecânica do Instituto. As resistências de potência (5W cada) associados em paralelo, resultam em uma resistência equivalente de 3,6Ω. A associação dos resistores é alimentada por uma tensão de aproximadamente 8V com uma corrente de 2A. Para termos uma idéia da estrutura deste “forninho”, vamos analisar a Figura 5.1, que está na escala (1:1,25)cm. Ele é acoplado ao nosso arranjo experimental por um suporte de nylon, e as resistências são encaixadas em uma peça de alumínio. A leitura da temperatura na amostra é feita por um termistor KTY84 - 100 SÉRIES que está próximo da amostra.

Figura 5.1: *Vista frontal da estrutura do “forninho” usado para aquecer as amostras. A escala desta figura é (1:1,25)cm.*

O arranjo experimental utilizado foi idêntico ao descrito no capítulo 3, e foram usados como feixes de excitação e de prova os mesmos lasers utilizados até aqui.

Os parâmetros experimentais da LT usados para medir tanto os vidros fluoretos quanto os vidros calcogenetos são apresentados na Tabela 5.1, com seus respectivos erros relativos. Eles são diferentes dos utilizados nas amostras com Co, porque recentemente fizemos um estudo (ver Capítulo 3) para aumentar a sensibilidade da técnica, e comprovamos que estes são os melhores valores para estes parâmetros.

		Erro relativo (%)
Z_{op} (distância focal – feixe de prova)	$21,3 \pm 0,03 \text{ cm}$	0,1
Z_{cp} (distância confocal - feixe de prova)	$4,4 \pm 0,05 \text{ cm}$	1,1
Z_{oe} (distância focal – feixe de excitação)	$19,4 \pm 0,01 \text{ cm}$	0,05
Z_{ce} (distância confocal – feixe de excitação)	$1,1 \pm 0,02 \text{ cm}$	1,8
w_{oe} (raio do feixe de excitação na cintura)	$(4,3 \pm 0,03) \times 10^{-3} \text{ cm}$	0,7
w_{op} (raio do feixe de prova na cintura)	$(9,4 \pm 0,05) \times 10^{-3} \text{ cm}$	0,5
$m = (w_p / w_{oe})^2$	$(20,6 \pm 0,9)$	4,3
$V = (Z_1 / Z_{cp})$	$(1,8 \pm 0,05)$	2,7

Tabela 5.1: *Parâmetros experimentais da LT usados para medir os vidros fluoretos e calcogenetos dopados com Nd⁺³.*

5.3 - Experimentos no vidro aluminato de cálcio (base)

Este vidro foi preparado na UNICAMP no laboratório do Prof. Sérgio Gama, pelo estudante Juraci Aparecido Sampaio, que atualmente faz doutorado no nosso Grupo.

Recentemente, este vidro foi dopado com várias concentrações de Nd⁺³, e utilizando a técnica de Lente Térmica, foi determinada a sua eficiência quântica de fluorescência na temperatura ambiente [42].

Aplicamos a técnica de LT variando a temperatura de 29°C a 250°C, de 25°C em 25°C para determinar o comportamento do sinal de LT normalizado pela potência (Figura 5.2) e da difusividade térmica em função da temperatura (Figura 5.3).

Figura 5.2: Sinal de LT normalizado pela potência (θ / P) vs temperatura para o vidro aluminato de cálcio (base).

Figura 5.3: Difusividade térmica vs temperatura para o vidro aluminato de cálcio (base).

Podemos observar pela Figura 5.2 que o sinal de LT permaneceu constante com o aumento da temperatura. Neste intervalo de temperatura, a difusividade térmica diminuiu 1,2 vezes (Figura 5.3). Esta diminuição provavelmente

se deve a um aumento do calor específico do vidro, pois $D = K/\rho c$, onde admitimos que a densidade permaneceu constante com a temperatura.

Seria interessante trabalharmos nestes vidros com a temperatura próximo da temperatura de transição ($\sim 600^\circ\text{C}$), mas isto não é possível com o nosso atual sistema de aquecimento das amostras.

5.4 - Experimentos no vidro ZBLAN:0,2%CoF₂

Este vidro é o mesmo utilizado no capítulo 4 e a amostra de 0,2%CoF₂ foi escolhida por apresentar uma melhor homogeneidade. Realizamos medidas de LT neste vidro para determinar a difusividade térmica e o comportamento do sinal de LT com a temperatura. Antes de iniciarmos as medidas, determinamos a curva DTA do vidro e encontramos que sua temperatura de transição, T_g , é aproximadamente 298°C , como pode ser visto pela Figura 5.4.

Sendo assim, aumentamos a tensão aplicada às resistências do “forninho” para que fosse possível atingirmos temperaturas maiores, de tal forma a passar por T_g . Os resultados para o sinal normalizado pela potência (θ/P) e para a difusividade térmica (D) em função da temperatura podem ser vistos na Figura 5.5, onde a temperatura máxima que conseguimos atingir foi de 320°C . Acima desta temperatura a amostra deixou de ser totalmente homogeneamente transparente, possivelmente devido a cristalização na sua superfície.

Figura 5.4: Curva DTA para o vidro ZBLAN:0,2%CoF₂.

Os resultados encontrados para a difusividade térmica desde a temperatura ambiente até 280°C, apresentaram um decréscimo de $\sim 11\%$. Entre 280°C e 298°C, ou seja, próximo de T_g, a difusividade térmica decresceu 12 vezes atingindo um mínimo em $\sim 298^\circ\text{C}$. Desta temperatura até 320°C, ela aumentou 5 vezes. Em contra partida, o sinal de LT normalizado pela potência apresentou uma curva aproximadamente simétrica à da difusividade térmica, e com um aumento de 12 vezes entre 280°C e 304°C. De ambiente até 280°C, θ/P apresentou um aumento de 29%.

Em algumas medidas preliminares pudemos constatar que o coeficiente de absorção não variou com o aumento da temperatura (até 280°C). Portanto, concluímos que o coeficiente de absorção não influenciará no sinal θ/P , neste intervalo de temperatura.

Figura 5.5: Sinal de LT normalizado pela potência e da difusividade térmica vs temperatura para o vidro ZBLAN:0,2%CoF₂

I-Chin Lin *et al* [43] mediram a dependência com a temperatura do calor específico em diversos vidros fluoretos, cujas composições são semelhantes ao do vidro ZBLAN aqui estudado, e as curvas encontradas podem ser vistas pela Figura 5.6. Podemos comprovar pela figura que em torno da temperatura de transição T_g , o seu valor sofre um aumento de $\sim 1,6$ vezes. Se considerarmos que a densidade não variou com a temperatura, e lembrando que $K = \rho c D$ podemos estimar que a condutividade térmica sofreu uma queda em seu valor de 7,5 vezes. Lembrando da equação para θ (Eq. 2.23), podemos estimar que o produto $A \times ds/dT$ sofrerá um aumento de 60% próximo de T_g . Algumas medidas preliminares do coeficiente de absorção com a temperatura mostraram um pequeno aumento no seu valor ($\sim 1,1$ vezes), o que nos leva a pensar que ds/dT apresenta uma maior variação ($\sim 36\%$) com a temperatura.

Figura 5 6: Curva do calor específico vs a Temperatura, encontrada na literatura, para três vidros ZBLAN semelhantes aos que nós trabalhamos.

5.5 - Discussão dos resultados

Sobre os resultados da difusividade térmica encontrados para o vidro aluminato de cálcio, em primeira instância, podemos afirmar que sua dependência com a temperatura (Figura 5.3) se deve ao calor específico da amostra.

O vidro aluminato de cálcio apresentou um decréscimo na difusividade térmica semelhante ao do vidro ZBLAN ($\sim 1,2$ vezes) em um intervalo de temperatura que se estende desde ambiente até 250°C. Nós esperávamos que o vidro aluminato sofresse uma menor variação por ele ser óxido e apresentar difusividade térmica aproximadamente igual ao dobro do vidro ZBLAN. Portanto, novas medidas estão sendo feitas com estes vidros para termos certeza do valor que encontramos.

As medidas em função da temperatura são importantes principalmente quando realizadas próximas da temperatura de transição vítrea da amostra, onde elas

apresentam algumas mudanças na sua estrutura. Os resultados encontrados da difusividade térmica próximo de T_g para o vidro ZBLAN:0,2%CoF₂, deixam evidente esta afirmação (vide Figura 5.5).

Para entendermos os resultados da difusividade térmica e do sinal de LT pela potência apresentados na Figura 5.5, precisamos saber como se comportaram o coeficiente de absorção, ds/dT e o calor específico da amostra, com o aumento da temperatura.

O sistema desenvolvido para aquecermos a amostra foi desenvolvido para um primeiro teste e precisa ser planejado para que possamos selecionar os valores de temperatura que desejamos fazer a medida.

Os resultados preliminares apresentados neste capítulo mostram que a técnica de LT pode ser empregada na determinação de propriedades ópticas em função da temperatura.

Capítulo 6

Medidas da Eficiência Quântica de Fluorescência

6.1 - Introdução

A partir de 1978 [45] a técnica de LT tem sido usada para determinação da eficiência quântica de luminescência (η) em líquidos, principalmente corantes orgânicos. Recentemente, nosso grupo mediu η em vidros aluminato de cálcio dopados com Nd^{+3} (a primeira utilização desta técnica em sólidos) [42].

Neste capítulo apresentaremos resultados da eficiência quântica fluorescente, feitos com a técnica de Lente Térmica, para seis concentrações diferentes de Nd^{+3} no vidro ZBLAN. Nestes cálculos usamos os valores de K e ds/dT obtidos nas amostras com cobalto, onde sabemos que $\eta \sim 0$ (Capítulo 4). Também realizamos medidas de LT em função da temperatura, semelhante ao apresentado no capítulo anterior para o vidro ZBLAN:0,2%CoF₂, no vidro ZBLAN:1%Nd⁺³ e no cristal de LiSGaF:Cr⁺³.

As características favoráveis do íon neodímio trivalente em ação de laser começaram a ser descobertas nos primeiros estudos relacionados a laser de estado sólido. Esse material passou a ter um grande prestígio, a partir do momento em que ficou conhecido seu longo tempo de vida e sua estreita largura de linha fluorescente. O Nd^{+3} , quando dopado em alguns cristais, apresentou um nível para a transição laser tão eficiente que permitia uma ação laser de onda contínua na temperatura ambiente. Portanto, este íon foi incorporado como dopante em uma variedade de materiais (vidros, CaWO_4 , CaMoO_4 , CaF_2 , LaF_3 , etc), com o objetivo de aproveitar o máximo de seu potencial. O “yttrium aluminum garnet - YAG” foi investigado por Geusic *et al*, [44] como um hospedeiro para o Nd^{+3} , e sua superioridade sobre os demais materiais foi rapidamente demonstrada. Observou-se nestes diferentes materiais, uma emissão estimulada em três comprimentos de onda distintos ($\sim 0,9$, $1,06$ e $1,35\mu\text{m}$), que estão relacionados às transições $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$, $^4\text{I}_{11/2}$, $^4\text{I}_{13/2}$, respectivamente.

Uma das propriedades ópticas mais importantes destes materiais fluorescentes, é a eficiência quântica de fluorescência. Consideremos, por exemplo, o caso de um sistema de 4 níveis mostrado na Figura 6.1 (modelo utilizado na maioria dos lasers).

Um laser ou uma lâmpada de flash excita o sistema para o nível (1) o qual decai não-radiativamente para o nível metaestável (2), que tem tempo de vida radiativo da ordem de 10^{-4} - 10^{-3} seg. Do nível (3) o sistema decai para o estado fundamental não-radiativamente. Em sólidos, os decaimentos não-radiativos entre níveis próximos ($\Delta E \sim$ da energia de alguns fônons) são praticamente instantâneos ($\leq$ ns) quando comparados aos tempos de vida de estados metaestáveis. Já no caso da

transição (2) - (3), ΔE é suficientemente grande para que as taxas de transições radiativas e não radiativas (τ_R^{-1} e τ_{NR}^{-1} , respectivamente) fiquem comparáveis, sendo a taxa de emissão total (τ^{-1}) a soma das duas:

$$\tau^{-1} = \tau_R^{-1} + \tau_{NR}^{-1}. \quad (6.1)$$

Figura 6.1: Diagrama dos níveis de energia para um sistema de quatro níveis. λ_{ex} é o comprimento de onda de excitação, e λ_{em} é o comprimento de onda de emissão.

O método de Judd-Ofelt permite o cálculo de τ_R (que é o inverso da taxa de emissão radiativa) a partir dos espectros de emissão e absorção da amostra. Desta maneira, determinando-se τ experimentalmente, utiliza-se a Eq. 6.1 para obter τ_{NR} . A eficiência quântica (η) é dada pela razão entre a taxa de emissão radiativa e taxa total de emissão, ou seja:

$$\eta = \frac{\tau_R^{-1}}{\tau_R^{-1} + \tau_{NR}^{-1}}. \quad (6.2)$$

Embora o método de Judd-Ofelt seja amplamente utilizado (em cristais e vidros dopados) ele é um pouco impreciso para o cálculo de eficiência quântica (erros ~25%). Um dos problemas do método se deve ao fato de que em vidros o decaimento não é uma simples exponencial, mas uma distribuição inomogênia devido ao campo cristalino amorfo. Desta maneira é interessante determinar a eficiência quântica por métodos alternativos como os métodos fototérmicos, cujo princípio básico explicaremos a seguir.

Consideremos inicialmente o caso em que o decaimento (2) - (3) é totalmente radiativo ($\eta=1$). Neste caso, a fração de energia incidente transformada em calor é $\phi = 1 - \lambda_e / \lambda_{em}$, com λ_e sendo o comprimento de onda de excitação e λ_{em} o comprimento de onda de emissão. Por outro lado, se a transição (2) $\rightarrow$ (3) é não-radiativa toda a energia absorvida é transformada em calor. Consequentemente, se a probabilidade de emissão radiativa é η então $\phi = 1 - \eta(\lambda_e / \lambda_{em})$. Desta maneira podemos usar as técnicas fototérmicas (fotoacústica, fotocalorimetria e lente térmica) para medir ϕ e então determinar η .

Lembrando que o sinal da LT é dado por:

$$\theta = -\frac{P_e AL}{K\lambda_p} \phi \frac{ds}{dT} \quad (6.3)$$

notamos que para medir ϕ é preciso conhecermos os parâmetros K e ds/dT da amostra.

Vamos analisar o diagrama parcial dos níveis de energia do Nd^{+3} mostrado na Figura 6.2, onde β_i são os “branching ratio” de fluorescência, que estão relacionados com a probabilidade de emissão de cada comprimento de onda.

O comprimento de onda de emissão médio é dado por $\langle \lambda_{em} \rangle = \sum_i \lambda_i \beta_i$, onde λ_i são os comprimentos de onda de fluorescência. Sendo as linhas de emissão do Nd^{+3} iguais a $\sim 900, 1046$ e 1320nm , com β_i respectivos $0,367, 0,52$ e $0,112$ [46], encontramos que o comprimento de onda médio de emissão do Nd^{+3} é $\langle \lambda_{em} \rangle = 1020,74\text{nm}$.

Figura 6.2: Diagrama parcial dos níveis de energia do Nd^{+3} .

O cristal $\text{LiSGaF:1,5\%Cr}^{+3}$ pertence a uma classe de fluoretos que tem despertado muito interesse por apresentar emissão laser sintonizável no infravermelho próximo ($\sim 800\text{nm}$). Eles apresentam uma importante vantagem sobre o

laser de safira dopado com Ti^{+3} : os fluoretos podem ser excitados no vermelho através de lasers de semicondutores em 670nm. Entretanto, do ponto de vista das propriedades termo-mecânicas, os fluoretos são matrizes muito pouco robustas quando comparadas à safira, ao YAG e outros óxidos. Existe uma controvérsia na literatura sobre qual matriz é a que apresenta melhor desempenho, sendo os principais competidores o LiSAF (LiSrAlF_6) e o LiSGaF (LiSrGaF_6). Este fato nos motivou a iniciarmos experimentos de LT neste sistema.

Os fluoretos têm menor condutividade térmica que os óxidos, o que eleva a temperatura de operação do laser. No caso do dopante Cr^{+3} há um problema muito importante que é o decaimento não radiativo ativado termicamente:

$$\tau_{NR} = \tau_{NR}^o \exp(\Delta E / K_B T) \quad (6.4)$$

onde ΔE é a energia de ativação e K_B é a constante de Boltzman. Este comportamento foi observado em diversos fluoretos dopados com Cr^{+3} onde ΔE varia entre $5 - 9 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$. Da Eq. 6.4 vemos que para $T \geq \Delta E / K_B$ a taxa de emissão radiativa aumenta muito, a eficiência decai inviabilizando a ação laser do material.

6.2 - Medidas da Eficiência Quântica em vidros fluoretos com Nd^{+3}

A base do vidro ZBLAN foi preparado com 53% ZrF_4 ; 4,5% LaF_3 ; 3,5% AlF_3 ; 29% BaF_2 e 10% NaF e foram dopados com 0,5, 1,0, 2,0, 3,0, 4,0 e 5,0% de Nd^{+3} .

O calor específico destes vidros foi estimado da mesma forma que para os vidros calcogenetos apresentados na pág. 56 (Capítulo 4) desta dissertação. Assim, para determinarmos a condutividade térmica destes vidros estimamos o produto $\rho c = 2,7\text{J/Kcm}^3$.

Figura 6.3: *Espectro de absorção em vidros fluoretos (ZBLAN) dopados com Nd^{+3} .*

A Figura 6.3 mostra o espectro de absorção para as seis amostras de ZBLAN com concentrações nominais entre 0,5 e 5,0% Nd^{+3} . Observamos que o coeficiente de absorção não é linear com a concentração, principalmente para as amostras com 4,0 e 5,0% de Nd^{+3} . Para verificarmos melhor esta não-linearidade, determinamos o valor da área e da altura do pico em 570nm, e fizemos um gráfico destes valores normalizados em função da concentração, cujos resultados estão mostrados na Figura 6.4.

A Figura 6.4 mostra que estes critérios utilizados (área e altura da banda) apresentam o mesmo comportamento: os pontos relativos às amostras de até 3% estão na mesma reta. Os pontos relativos às amostras com 4% e 5% têm

absorbância abaixo da esperada pela reta. Isto significa que a concentração real de Nd^{+3} nestas amostras é menor que a nominal (parte do Nd^{+3} não foi incorporado ao vidro). Supondo que as amostras até 3% têm concentração real igual à nominal, através da reta da Figura 6.4 estimamos que as amostras de 4 e 5% (concentração nominal) têm concentrações de 3,5 e 3,64%, respectivamente.

A amostra com 3,64% de Nd^{+3} apresentou algumas regiões cristalizadas, que provavelmente pode ter influenciado nos nossos resultados.

Figura 6.4: Valores da área e da altura do pico de absorção em 576nm tiradas dos espectros da Fig. 6.3, em função da concentração de Nd^{+3} .

O método que utilizamos para medir o coeficiente de absorção com o laser Ar^+ ($\lambda = 514,5\text{nm}$) apresentou menores erros para as amostras com maiores concentrações, ou que apresentassem maiores coeficiente de absorção. Sendo assim, tivemos dificuldade em determinar um resultado com pequeno erro para a amostra com 0,5% de Nd^{+3} . Então, o que fizemos foi encontrarmos uma relação entre o coeficiente de absorção e a concentração de Nd^{+3} , e estimamos o valor do coeficiente

de absorção para esta amostra. Confrontando os valores medidos para as demais amostras com os valores observados pelo espectro de absorção, encontramos que a máxima diferença foi de ~ 4%. Os resultados encontrados segundo nossas medidas, são mais confiáveis por que medimos a absorção da amostra na mesma posição que fizemos a medida de LT. Se a amostra não apresenta boa homogeneidade, podemos encontrar diferentes valores para o coeficiente de absorção, se medirmos em posições diferentes da amostra.

Quando aumentamos a concentração de Nd^{+3} na matriz, estamos induzindo interações entre pares de íons despopulando o nível (1) (Figura 6.1), e assim, o tempo de vida deste nível é reduzido com uma conseqüente diminuição em sua emissão. Na Tabela 6.1 apresentamos os resultados para o tempo de vida, τ , os valores medidos da espessura, do coeficiente de absorção, e do número de íons por cm^3 , N , para os vidros fluoretos estudados.

Amostras	L (cm)	τ (μs)	N (10^{20} íons/ cm^3)	A (cm^{-1})
ZBLAN 0,5% Nd^{+3}	$0,216 \pm 0,001$	520	0,85	$0,25 \pm 0,06$
ZBLAN 1,0% Nd^{+3}	$0,258 \pm 0,001$	500	1,69	$0,47 \pm 0,08$
ZBLAN 2,0% Nd^{+3}	$0,236 \pm 0,001$	432	3,35	$0,91 \pm 0,1$
ZBLAN 3,0% Nd^{+3}	$0,214 \pm 0,001$	329	4,98	$1,36 \pm 0,1$
ZBLAN 3,5% Nd^{+3}	$0,254 \pm 0,001$	273	5,79	$1,58 \pm 0,2$
ZBLAN 3,6% Nd^{+3}	$0,330 \pm 0,001$	262	6,01	$1,65 \pm 0,2$

Tabela 6.1: Medidas da espessura, L , e resultados do coeficiente de absorção, A , do número de íon por cm^3 , N , e do tempo de vida, τ , para os vidros fluoretos.

Pela Figura 6.3 podemos ver que existe uma banda de absorção em torno de 514nm. Sendo assim, utilizamos um laser de Ar^+ operando em 514.5nm para realizarmos nossas medidas de LT. Ao aplicarmos a técnica de LT nestes vidros, nós obtivemos as curvas características de LT, que foram ajustadas pela Eq. 2.38 para determinarmos os valores de θ e t_c . Conforme foi visto no Capítulo 4, se determinamos o valor de t_c e sabemos w_{oe} pela Tabela 5.1, podemos encontramos a difusividade térmica das amostras.

Figura 6.5: Difusividade térmica, D , vs a concentração de Nd^{+3} .

A Figura 6.5 mostra que a difusividade térmica é aproximadamente constante até a concentração de 3,5%, com um valor médio de $(3,20 \pm 0,06)10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ (o desvio $\sim \pm 2\%$ está dentro da incerteza experimental). Para a amostra com 3,64% podemos observar uma ligeira queda no valor da difusividade térmica, e isto pode estar relacionado com a má qualidade óptica devido a cristalização do vidro. Estas medidas foram realizadas várias vezes em regiões diferentes das amostras, para testarmos as suas homogeneidades. Observamos uma diferença $\sim 3\%$ entre as regiões, que pode ser considerada pequena por estar dentro de nossa incerteza experimental.

Na Figura 6.6 podemos ver o comportamento do sinal de LT normalizado pela potência e pela espessura, θ/PL , e do tempo de vida, τ , em função do coeficiente de absorção em 514nm, dos vidros fluoretos.

Figura 6.6: Sinal de LT normalizado pela potência e pela espessura da amostra, θ/PL , e o tempo de vida, τ , vs o coeficiente de absorção, A , em 514nm.

Para amostras dopadas com íons, ou seja, onde temos fluorescência, a equação para o sinal de LT é dado pela Eq. 2.39, onde temos que

$$\frac{\theta}{PL} = \frac{A}{\lambda_p} \left(1 - \eta \frac{\lambda_{ex}}{\langle \lambda_{em} \rangle} \right) K^{-1} (ds/dT). \quad (6.4)$$

Sendo que o comprimento de onda do feixe de prova, λ_p , foi o mesmo para todas as amostras, e que o produto $K^{-1} \times (ds/dT)$ é constante com a concentração, podemos observar que o aumento do sinal de LT na Figura 6.6 está diretamente relacionado com o aumento do coeficiente de absorção, e com a diminuição da eficiência quântica de fluorescência, η , conforme Eq. 6.4.

Para determinarmos η destas amostras, realizamos medida de LT no vidro ZBLAN:0,09%CoF₂ para encontrarmos o valor de θ /PAL que foi de $(12,4 \pm 0,005)W^{-1}$. Lembrando que neste vidro não há luminescência ($\eta = 0$ na Eq. 6.4), podemos dividir o valor de θ /PAL dos vidros com Nd⁺³ pelo mesmo valor encontrado para o vidro com CoF₂, onde temos,

$$\frac{\left(\frac{\theta}{PAL}\right)_{Nd}}{\left(\frac{\theta}{PAL}\right)_{Co}} = \left(1 - \eta \frac{\lambda_{ex}}{\lambda_{em}}\right). \tag{6.5}$$

Sabendo o comprimento de onda de excitação e de emissão médio, encontramos a eficiência quântica de fluorescência, cujos resultados são apresentados na Figura 6.7.

A Tabela 6.2 apresenta os resultados obtidos para o sinal de LT, θ/PAL , para a eficiência quântica de fluorescência, η , difusividade térmica, D , e condutividade térmica, K , para os vidros estudados.

Amostras	θ /PAL [W ⁻¹]	η	D (10 ⁻³ cm ² /s)	K (10 ⁻³ W/Kcm)
ZBLAN 0,5% Nd ⁺³	6,83 ± 0,06	0,88 ± 0,05	3,1 ± 0,06	8,4 ± 0,1
ZBLAN 1,0% Nd ⁺³	6,97 ± 0,03	0,86 ± 0,05	3,1 ± 0,05	8,4 ± 0,1
ZBLAN 2,0% Nd ⁺³	7,28 ± 0,03	0,81 ± 0,05	3,2 ± 0,06	8,6 ± 0,1
ZBLAN 3,0% Nd ⁺³	7,59 ± 0,04	0,76 ± 0,05	3,2 ± 0,06	8,6 ± 0,1
ZBLAN 3,5% Nd ⁺³	8,07 ± 0,04	0,70 ± 0,05	3,2 ± 0,06	8,6 ± 0,2
ZBLAN 3,6% Nd ⁺³	8,10 ± 0,03	0,69 ± 0,05	2,9 ± 0,05	7,8 ± 0,1

Tabela 6.2: Resultados do sinal de LT, θ/PAL , da eficiência quântica de fluorescência, η , da difusividade térmica, D , e da condutividade térmica, K .

Figura 6.7: Eficiência quântica de fluorescência, η , vs a concentração de Nd^{+3} nos vidros fluoretos.

6.3 - Medidas em função da temperatura no vidro ZBLAN:1,0%Nd⁺³

Realizamos medidas de LT em função da temperatura para o vidro ZBLAN:1%Nd⁺³, variando a temperatura de 25 em 25°C, desde 24°C até 225°C. Foi estudado o comportamento de θ / P , da difusividade térmica e do coeficiente de absorção em função da temperatura.

Na Figura 6.8 apresentamos os resultados encontrados para a difusividade térmica em função da temperatura. Podemos observar que o valor sofreu uma leve diminuição até 225°C de ~ 5%. Gavin *et. al.* [47] verificaram em alguns fluoretos que o calor específico varia aproximadamente 20% quando sua temperatura é aumentada de ambiente até 225°C. Lembrando que a condutividade térmica pode ser escrita como $K = \rho c D$, podemos observar que ela sofrerá um aumento de ~ 14%.

Figura 6.8: *Difusividade térmica vs temperatura para o ZBLAN:1%Nd³⁺.*

Também realizamos medidas do coeficiente de absorção em função da temperatura neste vidro, e a curva encontrada é apresentada na Figura 6.9. A maneira como medimos foi semelhante à descrita anteriormente, ou seja, medimos as potências incidente e transmitida na amostra, para o feixe de excitação operando em 514,5nm. Podemos observar pela figura que o coeficiente de absorção sofreu um pequeno aumento (~7%) no intervalo de temperatura estudado.

O sinal de LT normalizado pela potência e pelo coeficiente de absorção em função da temperatura é mostrado na Figura 6.10. Observando que o sinal sofreu um aumento de aproximadamente 14% até 200°C, e lembrando da Eq. 6.1, podemos ver que a eficiência quântica diminuiu 37% neste intervalo de temperatura.

Figura 6.9: Coeficiente de absorção em 514.5nm vs temperatura para o ZBLAN:1%Nd³⁺.

Figura 6.10: Sinal normalizado pela potência e pela absorção vs temperatura para o ZBLAN 1%Nd³⁺, com λ_e = 514,5nm.

6.4 - Medidas em função da temperatura no cristal LiSGaF:1,5%Cr⁺³

O cristal LiSGaF:1,5% Cr⁺³ foi fornecido pela equipe da Dra. Arlete Cassanho e do Prof. Hans Jenssen do Centro de Pesquisa e Educação em Óptica e Laser da Universidade Central da Flórida. Aplicamos a mesma técnica de LT neste cristal, e vamos apresentar os resultados encontrados da difusividade térmica, do coeficiente de absorção, do sinal de LT normalizado pela potência e do tempo de vida em função da temperatura.

Antes de iniciarmos as medidas de LT neste cristal, determinamos o seu espectro de absorção para encontrarmos o comprimento de onda de maior absorção. Este espectro foi feito em um Espectrofotômetro CARY - 17, onde variamos o comprimento de onda na faixa do visível (300 - 800nm). O resultado pode ser visto na Figura 6.11, onde temos uma maior absorção em ~ 440nm. Esta amostra em particular foi medida em arranjos experimentais diferentes, excitando-a em dois comprimentos de onda: em 442nm (laser HeCd) no laboratório de Fototérmica da Universidade Estadual de Maringá; e em 488nm (laser de Ar⁺) no nosso laboratório. Para ambos os comprimentos de onda, partimos da temperatura ambiente e fomos aumentando até 200°C com intervalos de 25°C.

Figura 6.11: Espectro da absorvância feito em um Espectrofotômetro CARY-17 para o cristal $\text{LiSGaF:1,5\%Cr}^{+3}$,

O resultado da difusividade térmica para este cristal apresentou o mesmo comportamento para ambos os comprimentos de onda de excitação. Isto já era esperado, pois como sabemos a difusividade térmica está relacionada com a constante de tempo característica de LT, t_c , e não depende do comprimento de onda de excitação. Na Figura 6.12 podemos ver a difusividade térmica em função da temperatura para a amostra excitada em 488nm. No intervalo de temperatura que estudamos, podemos observar que a difusividade térmica sofreu uma queda de quase 40% no seu valor. Não estudamos o comportamento do calor específico da amostra neste intervalo de temperatura, por isso não sabemos se a queda na difusividade está relacionada ao aumento do calor específico ou a queda da condutividade térmica.

A Figura 6.13 mostra a curva do coeficiente de absorção em função da temperatura para os dois comprimentos de onda de excitação. Mesmo com os poucos pontos medidos em 442nm, podemos observar que neste comprimento de onda a absorção é 4 vezes maior do que em 488nm. Com este resultado nós confirmamos o

que já era esperado segundo o espectro de absorção da Figura 6.11. É importante observarmos que ambas as curvas sofreram um aumento com a temperatura. No intervalo de temperatura estudado em 442nm o coeficiente de absorção teve um aumento de $\sim 17\%$, e em 488nm um aumento de $\sim 45\%$ até 225°C. Este aumento diferenciado na absorção para os dois comprimentos de onda provavelmente se deve pelo aumento da largura da banda com a temperatura.

Figura 6.12: Difusividade térmica, encontrada pela Eq. 2.17, em função da temperatura para o cristal LiSGaF:1,5%Cr⁺³, onde $\lambda_e = 488\text{nm}$.

A Figura 6.13 mostra a curva do coeficiente de absorção em função da temperatura para os dois comprimentos de onda de excitação. Mesmo com os poucos pontos medidos em 442nm, podemos observar que neste comprimento de onda a absorção é 4 vezes maior do que em 488nm. Com este resultado nós confirmamos o que já era esperado segundo o espectro de absorção da Figura 6.11. É importante observarmos que ambas as curvas sofreram um aumento com a temperatura. No intervalo de temperatura estudado em 442nm o coeficiente de absorção teve um

aumento de $\sim 17\%$, e em 488nm um aumento de $\sim 45\%$ até 225°C. Este aumento diferenciado na absorção para os dois comprimentos de onda pode ser explicado pelo aumento da largura da banda com a temperatura.

Figura 6.13: Coeficiente de absorção pela temperatura do cristal $\text{LiSGaF:1,5\%Cr}^{+3}$, com $\lambda_e = 442$ e 488nm.

O sinal de LT normalizado pela potência de excitação e pelo coeficiente de absorção (θ / PA) em função da temperatura é apresentado na Figura 6.14 para os dois comprimentos de onda de excitação (442nm e 488nm). Como já era esperado, podemos observar que θ / PA sofreu um aumento de $\sim 2,7$ vezes para ambos os comprimentos de onda, ao longo do intervalo de temperatura estudado. Este aumento está relacionado com a diminuição na difusividade térmica e na eficiência quântica de fluorescência.

Figura 6.14: Sinal de LT normalizado pela potência e pelo coeficiente de absorção vs temperatura do cristal LiSGaF:1,5%Cr³⁺, quando excitada em 442 e 488nm.

Figura 6.15: Taxa de relaxação do cristal LiSGaF 1,5%Cr³⁺ em função da temperatura, excitando em 488nm.

Na Figura 6.15 podemos ver a taxa de relaxação do cristal em função da temperatura, quando excitada em 488nm. Pela Eq. 6.2 podemos concluir que este aumento na taxa, realmente provoca uma diminuição na eficiência quântica.

6.5 - Discussão dos resultados

Os resultados da difusividade térmica para os vidros ZBLAN foram constantes até a concentração de 3,5%Nd⁺³. A amostra com 3,64%Nd⁺³ apresentou alguns pontos cristalizados que provavelmente tenham influenciado no valor da difusividade térmica que foi de ~ 10% menor que o das outras concentrações.

A eficiência quântica de fluorescência (determinada pelo método de LT) para os vidros ZBLAN apresentaram uma queda de ~ 22% entre as concentrações limites. Entretanto, o tempo de luminescência decaiu por um fator maior que o η da LT. Com o acréscimo de Nd⁺³ na amostra base, proporcionamos interações íon-íon que aumentam a emissão multi-fônon. Com isto há um aumento no tempo de vida não-radiativo que provoca uma diminuição na eficiência quântica fluorescente. Este decréscimo (vide Figura 6.6) já era esperado, pois como sabemos, ele é altamente dependente da composição e estrutura do vidro. Para termos uma idéia, nos vidros silicatos, a redução na eficiência quântica radiativa se torna significativa acima de 2% de Nd⁺³, enquanto que nos vidros fosfatos, esta queda é pequena e só acontece em concentrações maiores de 6%. Recentemente, Baesso *et al* [42] utilizaram a técnica de LT para determinar a eficiência quântica dos vidros aluminato de cálcio dopados com Nd⁺³, e observaram que a eficiência quântica permaneceu constante até 4% de Nd⁺³ e começou a diminuir para concentrações maiores.

A técnica de LT apresenta algumas vantagens sobre outros métodos na determinação da eficiência quântica de fluorescência. Uma delas é a consideração da energia absorvida convertida em calor pela amostra.

Alguns modelos teóricos como o de Judd-Ofelt apresentam resultados para a eficiência quântica com erros de até 25% e os nossos resultados apresentaram um erro de $\sim 8\%$.

O cristal $\text{LiSGaF:1,5\%Cr}^{+3}$ e o vidro $\text{ZBLAN:1\%Nd}^{+3}$ apresentaram o mesmo comportamento para o sinal θ / PA em função da temperatura. Em ambos, a eficiência quântica diminuiu com a temperatura. Ela pode ser considerada como o parâmetro que mais interfere no sinal θ / PA . No cristal, verificamos que o comportamento da difusividade térmica foi idêntico quando a amostra foi excitada em 442nm e 488nm, com um decréscimo de 37% entre ambiente e 200°C. Com isto concluímos que a difusividade térmica não depende do comprimento de onda de excitação, o que já era esperado.

Com o aumento da temperatura no cristal $\text{LiSGaF:1,5\%Cr}^{+3}$, o τ_{NR} aumenta devido ao “quenching” ativado termicamente, e isto faz diminuir a eficiência quântica da fluorescência, aumentando o calor gerado na amostra, e consequentemente o sinal da LT. Além da eficiência quântica, o aumento no coeficiente de absorção, e a queda na difusividade térmica também influenciam no aumento no sinal de LT.

Nós podemos entender que a queda na difusividade térmica (D) com a temperatura esta relacionada com uma provável queda no livre caminho médio, l , dos fônons, pois sendo $K = (\nu l C / 3)$ e $D = K / \rho c$, temos $D = \nu l / 3 \rho$ [48] com C sendo o calor específico, ν a velocidade média da partícula e ρ a densidade. Para entendermos a dependência do livre caminho médio com a temperatura, podemos pensar em termos do número de fônons com o qual um dado fônon pode interagir: em temperatura alta ($T \gg T_D$, onde T_D é a temperatura de Debye) o número total de fônons excitados é

proporcional a T . A frequência de colisão de um dado fônon é proporcional ao número de fônons com o qual ele pode colidir, então $l \propto l/T$.

Capítulo 7

Conclusão

Neste trabalho aplicamos a técnica de LT com feixe duplo no modo descasado resolvido no tempo para vários vidros e alguns cristais. A nossa configuração experimental permitiu a medida desde pequenas absorbância até $\sim 10^3 \text{ cm}^{-1}$ em vidros fluoretos não dopados. O modelo teórico desenvolvido por J. Shen. é simples e pode ser empregado para várias configurações experimentais.

Na montagem do arranjo experimental precisamos tomar cuidado para encontrar precisamente os parâmetros m e V . Estes parâmetros são críticos por interferirem principalmente nos resultados da difusividade térmica. No capítulo 3 fizemos uma discussão em torno da propagação do erro experimental sobre os valores medidos, e constatamos que o erro máximo no valor da difusividade térmica é menor que 10%. A confiabilidade e reprodutividade pôde ser comprovada em medidas realizadas em algumas vidros e cristais já conhecidos na literatura.

Os resultados apresentados no capítulo 4 para os vidros fluoretos, calcogenetos e calcohaletos são satisfatórios com os resultados que encontramos na literatura para alguns vidros semelhantes. Devido sua baixa concentração, o acréscimo do cobalto nos vidros fluoretos não influenciou significativamente os resultados de D e ds/dT . Os vidros fluoretos com GaF, InF e ZnF apresentaram melhores propriedades térmicas do que o vidro ZBLAN. Os valores de ds/dT dos vidros fluoretos são negativos e dos vidros calcohaletos positivos.

Para medirmos a difusividade térmica dos vidros calcogenetos e calcohaletos, encontramos alguns problemas (conforme apresentado no capítulo 4), que podem ser resolvidos trocando o laser de excitação atual (laser de Ar^+ operando em 514,5nm) por outro de comprimento de onda maior onde a absorção é menor. Nós recebemos recentemente um laser de Ti:safira sintonizável que poderá ser usado, pois ele emite entre 800 - 1100nm. Outra alternativa seria usarmos um laser de HeNe de 30mW ($\lambda = 632,8\text{nm}$).

As medidas de LT em função da temperatura são muito importantes para sabermos como algumas propriedades se comportam com o aumento da temperatura. No vidro ZBLAN:0,2%CoF₂ observamos uma queda por um fator ~ 12 na difusividade térmica próximo da temperatura de transição. O sinal de LT também aumentou aproximadamente nas mesmas proporções. As variações destes parâmetros estão relacionados com a mudança estrutural no material na transição vítrea.

Aplicamos a técnica de LT na determinação da eficiência quântica fluorescente. Os resultados encontrados para o vidro ZBLAN dopado com Nd^{+3} utilizando esta técnica estão razoáveis e de acordo com resultados anteriores obtidos através da teoria de Judd-Ofelt.

Nossas medidas nas amostras ZBLAN:1%Nd⁺³ e LiSGaF:Cr⁺³ em função da temperatura mostraram que a eficiência quântica de luminescência diminui com o aumento da temperatura. A difusividade térmica também apresentou um pequeno decréscimo provavelmente devido ao aumento do calor específico do material. Nosso sistema de aquecimento está melhorado para que possamos medir algumas amostras em temperaturas maiores (Tg acima de 300°C).

Como trabalho futuro pretendemos utilizar na técnica de LT um laser sintonizável de safira:Ti⁺³ para excitar a amostra em ~ 800nm. Isto principalmente nos vidros calcogenetos dopados com Nd⁺³, por eles apresentarem uma banda em torno deste comprimento de onda devido ao Nd⁺³ mas fora da absorção da matriz.. Com isto poderemos determinar a eficiência quântica do Nd⁺³ destes vidros. Como o laser é sintonizável poderemos estudar a forma de linha da espectroscopia de LT em Nd⁺³ e outros terras-raras. Pretendemos também fazer medidas a baixa temperatura.

Nosso grupo tem aplicado as técnicas de LT e Z-scan em vários materiais: vidros fluoretos [49-52], aluminato de cálcio [42, 53-55], vidros calcogenetos [56] e cristais fluoretos [57].

Concluimos que este trabalho mostrou a grande utilidade da técnica de LT no estudo de materiais ópticos.

APÊNDICE A

Fatores que afetam o índice de refração

Para enfatizar a influência da polarização sobre o índice de refração, é conveniente considerar a variação térmica da polarização como resultado de dois fatores:

- i) o aumento no volume molar, V , causa um decréscimo no índice de refração devido à um aumento no espaço interatômico da rede;
- ii) de forma inversa, um aumento na polarização eletrônica, P , causa um aumento gradual no índice de refração, com a estrutura tendendo a um estado mais dissociado.

A influência destes fatores sobre o índice de refração, n , pode ser escrito, pela relação de Lorentz-Lorentz, como

$$\left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right) = \frac{R}{V} \quad (\text{A-1})$$

onde R é a refratividade específica. Pondo n em evidência na equação acima, temos que

$$n^2 = \frac{V + 2R}{V - R} \quad (\text{A-2})$$

e derivando com respeito a n

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

O primeiro fator à direita da equação acima é expresso em termos de n como:

$$\frac{3RV}{(V - R)^2} = \frac{(n^2 - 1)(n^2 + 2)}{3} \quad (\text{A-4})$$

Diferenciando esta equação com respeito à temperatura T , é possível introduzir o coeficiente de expansão volumétrica $\beta = (dV/V)1/dT$ e um coeficiente $\varphi = (dR/R)1/dT = (dP/P)1/dT$ (com P proporcional a R) para a polarizabilidade, tornando-a como:

$$\frac{dn}{dT} = \frac{(n^2 - 1)(n^2 + 2)}{6n} (\varphi - \beta). \quad (\text{A-4})$$

Referências Bibliográficas

- [1] J. Shen, R. D. Lowe, R. D. Snook, "A model for cw laser induced mode-mismatched dual-beam thermal lens spectroscopy," *Chem. Phys.*, vol. 165, pp. 385, 1992.
- [2] J. M. Harris, and N.J. Dovichi, "Thermal Lens Calorimetry," *Anal. Chem.*, vol. 52, pp. 695-A, 1980.
- [3] C. a. J. R. W. Hu, "New Thermo-optical Measurement Method and a Comparasion with Other Methods," *Appl. Opt.*, vol. 12, pp. 72, 1973.
- [4] J. P. Gordon, R.C.C. Leite, R.S. Moore, S.P.S. Porto, and J.R. Whinnery, *Bull. Am. Phys. Soc.*, vol. 9, pp. 501, 1964.
- [5] J. P. Gordon, R.C.C. Leite, R.S. Moore, S.P.S. Porto and J.R. Whinnery, "Long-Transient Effects in Laser with Inserted Liquid Samples," *J. App. Phys.*, vol. 36, pp. 3, 1965.
- [6] R. R. C. Leite, R.S. Moore, and J.R. Whinnery, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 5, pp. 141, 1964.
- [7] D. Solimini, "Loss Measurements of Organic Materials at 6328A," *J. Appl. Phys.*, vol. 37, pp. 3314, 1966.
- [8] D. Solimini, "Accuracy and Sensitivity of the Thermal Lens Method for Measuring Absorption," *Appl. Opt.*, vol. 5, pp. 1931, 1966.
- [9] K. E. Rieckhoff, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 9, pp. 87, 1966.
- [10] S. J. Sheldon, L.V. Knight, and J.M. Thorne, "Laser-induced thermal lens effect: a new theoretical model," *App. Opt.*, vol. 21, pp. 1663, 1982.
- [11] H. L. Fang, and R.L. Swofford, in *Ultrasensitive Laser Spectroscopy*, A. Press, Ed. New York, 1983, pp. 175-231.

- [12] T. Berthoud, N. Delorme, and P. Mauchien, "Beam Geometry Optimization in Dual-Beam Thermal Lensing Spectrometry," *Anal. Chem.*, vol. 57, pp. 1216, 1985.
- [13] L. Prod'homme, "A new approach to the thermal change in the refractive index of glasses," *Phys. Chem. Glasses*, vol. 1, pp. 119, 1960.
- [14] M. Sparks, "Optical Distortion by Heated Windows in High-Power Laser Systems," *J. Appl. Phys.*, vol. 42, pp. 5029, 1971.
- [15] J. Shen, and Richard D. Snook, "A radial finite model of thermal lens spectrometry and the influence of sample radius upon the validity of the radial infinite model," *J. Appl. Phys.*, vol. 73, pp. 5286, 1993.
- [16] A. E. Sigman, *An introduction to laser and maser*. New Yourk, 1971.
- [17] H. S. Carslaw, and J. Jaeger, *Conduction of heat in solids*, 2^o ed. Oxford: Ed. Clarendon Press, 1959.
- [18] W. Koechner, *Solid-State Laser Materials*, vol. 1. Berlin, 1976.
- [19] 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 e F. Krupke, "Properties of CRLISRALF6 Crystals for Laser Operation," *Appl. Opt.*, vol. 33, pp. 5526, 1994.
- [20] M. L. Baesso, J. Shen, and R.D. Snook, "Mode-mismatched thermal lens determination of temperature coefficient of optical path length in soda-lime glass at different wavelengths," *J. Appl. Phys.*, vol. 75, pp. 3732, 1994.
- [21] R. A. Morgan, K.I. Kang. C.C. Hsu, C.L. Koliopoulos, and N. Peyhambarian, "Measurement of the Thermal-Diffusivity of Nonlinear Anisotropic Crystals using Optical Interferometry," *Appl. Opt.*, vol. 26, pp. 5266, 1987.

- [22] D. C. Tran, G.H. Sigel Jr. and B. Bendow, "Heavy-Metal Fluoride Glasses and Fibers - A Review," *J. Lightwave Tech.*, vol. 2, pp. 566, 1984.
- [23] M. G. Drexhage, in *Treatise on Materials Science and Technology*, vol. 26, A. Press, Ed. New York, 1985, pp. 151.
- [24] R. Cases, D.L. Griscom and D.C. Tran, "Radiation Effects in ZRF4 Based Glasses .1. Eletron-Spin Resonance," *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 72, pp. 51, 1985.
- [25] M. Robinson, K.C. Fuller and R.C. Pastor, "On The Origin of Optical Absorptions in Heavy-Metal Fluoride Glass.1. The Absorption at 2.9 μ m," *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 110, pp. 279, 1989.
- [26] T. M. Brow, and D. W. Seegmiller, *Proc. SPIE*, vol. 1307, pp. 463, 1990.
- [27] C. M. Baldwin, R.M. Almeida and J.D. Mackenzie, "Halide glasses," *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 43, pp. 309, 1981.
- [28] M. Poulain, "Halide glasses," *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 56, pp. 1, 1983.
- [29] C. J. Simmons, M. Sutter, J.M. Simmons, and D.C. Tran, "Aqueous corrosion studies of fluorozirconate glass," *Mat. Res. Bull.*, vol. 17, pp. 1203, 1982.
- [30] A. D. Pearson, "Sulfide, selenide and telluride glasses," in *Modern Aspects of the Vitreous State*, vol. 3, J. D. Mackenzie, Ed. Butter-worth, London, 1964, pp. 29.
- [31] J. Heo, J.S. Sanghera, and J.D. Mackenzie, "Calcohalide Glasses for Infrared Fiber Optics," *Opt. Enginnering*, vol. 30, pp. 470, 1991.
- [32] A. R. Hilton, D.J. Hayes, and M.D. Rehtin, "Infrared absorption of some high-purity chalcogenide glasses," *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 17, pp. 319, 1975.

- [33] D. S. Ma, P.S. Danielson, and C.T. Moynihan, "Multiphonon absorption in $x\text{As}_2\text{S}_3-(1-x)\text{GeS}_2$ glasses," *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 81, pp. 61, 1986.
- [34] J. Cheng, W. Chen, and D. Ye, "Novel chalcogenide glasses in the As-Ge-Ag-Se-Te-I system," *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 184, pp. 124, 1995.
- [35] Z. G. Ivanova, V.S. Vassilev, and K.G. Vassileva, "New IR-Transmitting Chalcogenide Glasses," *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 162, pp. 123, 1993.
- [36] G. Fuxi, "Structure, properties and applications of chalcogenide glasses: a review," *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 140, pp. 184, 1992.
- [37] L. S. Azechi, R.F. Costa, A.N. Medina and F.C.G. Gandra, "Projeto de um calorímetro utilizando o método de relaxação térmica," *Rev. Fis. Apl. Instrum.*, vol. 10, pp. 70, 1995.
- [38] I. Hatta, "Heat capacity measurements by means of thermal relaxation method in medium temperature range," *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 50, pp. 292, 1979.
- [39] A. J. Bruce, in *Halide Glasses for Infrared Optica Fiberoptics*, M. Nijhoff, Ed. Dordrecht: R. M. Almeida, 1987, pp. 149-162.
- [40] T. Izumitani, T. Yamashita, M. Tokida, K. Miura and H. Tajima, "New Fluoroaluminate Glasses and their Crystallization tendencies and physical-chemical properties," in *Materials Science Forum*, vol. 19-20, T. T. P. Ltd., Ed. Switzerland, 1987.
- [41] P. N. Kumta, and S.H. Risbud, "Rare-Earth Chalcogenides - An Emerging Glass of Optical-Materials," *J. Mat. Science*, vol. 29, pp. 1135, 1994.
- [42] M. L. Baesso, A.C. Bento, A.A. Andrade, J.A. Sampaio, E. Pecoraro, L.A.O. Nunes, T. Catunda, and S. Gama, "Absolute thermal lens method to determine

- fluorescence quantum efficiency and concentration quenching of solids,” *Physical Review B*, vol. 57, pp. 10545, 1998.
- [43] A. Navrotsky, and I-Ching Lin, “Heat capacity of glass-forming fluorozirconates,” *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 215, pp. 125, 1997.
 - [44] J. E. Geusic, H. M. Marcos, and L. G. Van Uitert, *Appl. Phys. Letter*, vol. 4, pp. 182, 1964.
 - [45] J. H. Brannon, and D. Magde, *J. Phys. Chem.*, vol. 82, pp. 705, 1979.
 - [46] D. Jaque, J.A. Muñoz, F. Cussó and J.Garcia Solé, “Quantum efficiency of the YAl₃(BO₃)₄:Nd self-frequency-doubling laser material,” *J. Phys.: Condens. Matter.*, vol. 10, pp. 7901, 1998.
 - [47] D. L. Gavin, K. H. Chung, A.J. Bruce, C.T. Maynihan, M.G. Drexhage, and O. H. El Bayoumi, “Heat Capacities of Heavy-Metal Fluoride Glasses,” *Com. Amer. Cer. Soc.*, vol. November, pp. C-182, 1982.
 - [48] C. Kittel, *Introduction to Solids State Physics*, seventh ed. New York: John Wiley & Sons, 1996.
 - [49] T. Catunda, M. L. Baesso, Y. Messaddeq, M. A. Aegerter, “Time-resolved Z-scan and thermal lens measurements in Er⁺³ and Nd⁺³ doped glasses,” *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 213-4, pp. 225, 1997.
 - [50] A. A. Andrade, T. Catunda, R. Lebullenger, A. C. Hernandez, A. C. Bento, and M. L. Baesso, “Time-resolved Z-scan measurements in Nd⁺³ doped fluoride glasses,” *Elect. Letters*, vol. 38, pp. 17, 1998.
 - [51] S. M. Lima, J. A. Sampaio, T. Catunda, R. Lebullenger, A. C. Hernandez, M. L. Baesso, A. C. Bento, and F. C. G. Gandra, “Time-resolved Thermal Lens

- measurements of thermo-optical properties of Fluoride Glasses,” *J. Non-Cryst. Solids*, vol. accept for publication, 1999.
- [52] T. Catunda, and M. L. Baesso, “Properties, processing and applications of glasses and rare-earth doped glasses for optical fibres,” in *Halide Glass: Non-Linear Refractive Index of Halide Glass*, D. Hewak, Ed. London: United Kingdom (The Institution of Electrical Engineers, 1998.
- [53] M. L. Baesso, A. C. Bento, A. A. Andrade, T. Catunda, J. A. Sampaio, and S. Gama, “Neodymium concentration dependence on thermo-optical properties of low silica calcium aluminate glasses measured by thermal lens technique,” *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 219, pp. 165, 1997.
- [54] J. A. Sampaio, T. Catunda, S. Gama, M. L. Baesso, and A. C. Bento, “Thermal Properties of Low silica Aluminate Glasses Doped with Nd³⁺,” *J. Non-Cryst. Solids*, vol. accept for publication, 1998.
- [55] M. L. Baesso, A. C. Bento, A. R. Duarte, A. M. Neto, L. C. M. Miranda, J. A. Sampaio, T. Catunda, S. Gama, and F. C. G. Gandra, “Nd₂O₃ Doped low silica calcium aluminosilicate glasses thermomechanical properties,” *J. Appl. Phys.*, vol. accept for publication, 1998.
- [56] S. M. Lima, T. Catunda, M. L. Baesso, D. D. Vila, Y. Messaddeq, E. B. Stucchi, and S. J. L. Ribeiro, “Thermo-optical properties of Ga-La-S Glasses measured by Thermal Lens Technique,” *J. Non-Cryst. Solids*, vol. accept for publication, 1999.
- [57] A. A. Andrade, E. Tenório, T. Catunda, M. L. Baesso, A. Cassanho, and H. P. Jenssen, “The descrimition between Electronic and Thermal Contributions

to Nonlinear Refractive index of $\text{SrAlF}_5:\text{Cr}^{3+}$," *J. Opt. Soc. Am.*, vol. 6,
1999.