Universidade de São Paulo
Instituto de Física de São Carlos
Departamento de Física e Informática

Espectroscopia de Lente Térmica e de Lente de
População em sólidos dopados com íons Terras-raras

Sandro Marcio Lima

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

Orientador: Prof. Dr. Tomaz Catunda

São Carlos, SP
2003

USP/IFSC/SBI

1500 USD SERVICO DE BIBLIOTECA

OK

Lima, Sandro Marcio

Espectroscopia de Lente Térmica e de Lente de População em sólidos dopados com íons Terras-raras/ Sandro Marcio Lima – São Carlos, 2002-01-20

Tese (Doutorado) – Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2002 – páginas: 149

Área: Física Aplicada

Prof. Dr. Tomaz Catunda

1) Sólidos dopados. 2) Técnica de Lente Térmica.
3) Técnica “Z-scan”.

I. Título

UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO

Instituto de Física de São Carlos

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

**MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE
SANDRO MARCIO LIMA, APRESENTADA AO INSTITUTO DE FÍSICA
DE SÃO CARLOS, UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 25-02-2003.**

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Tomaz Catunda (Orientador e Presidente) – IFSC-USP

Prof. Dr. Mauricio da Silva Baptista – IQ/USP

Prof. Dr. Antonio Martins Figueiredo Neto – IF/USP

Prof. Dr. Nilson Dias Vieira Junior – IPEN

Prof. Dr. Sergio Carlos Zilio – IFSC-USP

Da esquerda para a direita

Prof. Dr. Nilson Dias Vieira Júnior (IPEN)

Prof. Dr. Antônio Martins Figueiredo Neto (IF-USP)

Prof. Dr. Maurício da Silva Baptista (IQ-USP)

Prof. Dr. Sérgio Carlos Zílio (IFSC-USP)

Dr. Sandro Marcio Lima (IFSC-USP)

Prof. Dr. Tomaz Catunda (IFSC-USP)

*À minha querida esposa Edna Lima,
companheira de todas as horas.*

*Aos meus pais Odaül e Fátima Lima,
exemplos de honradez, humildade e trabalho.*

Agradecimentos

À FAPESP pelo suporte financeiro da minha pesquisa.

Ao Prof. Tomaz Catunda pela orientação e amizade durante todo este período, desde o mestrado até o doutorado.

Aos pesquisadores R. Lebullenger, D. W. Hewak, J. Smehtala que colaboraram com este trabalho nos fornecendo os materiais estudados.

Aos Profs. W. A. Clarkson e D. Hanna pela supervisão do estágio na Universidade de Southampton, Inglaterra.

Aos Profs. Luiz A. O. Nunes e Mauro L. Baesso pelas inúmeras discussões sobre o futuro da ciência e tecnologia no país.

Aos amigos Acácio, Juraci, Gláucia, Viviane, Samuel, Andréa, Dione, Jânia, Daniel, Alessandra, Ariane, Fernando, Jurandir, Ian Musgrave, André, Josimar, Carlos, Djalmir, Newton, Rui, Arnaldo e Anderson pela amizade.

Às secretárias do departamento, aos funcionários amigos da oficina mecânica e também as bibliotecárias do Instituto pelo pronto atendimento, sempre com muita simpatia e eficiência.

Índice

Lista de Figuras	i
Lista de Tabelas	vii
Lista de Símbolos	ix
Resumo	xii
Abstract	xiii
Capítulo 1 - Introdução	1
Capítulo 2 - Espectrometria de Lente Térmica (LT)	13
2.1. Introdução	13
2.2. Modelo teórico da técnica de LT	16
2.3. Arranjo experimental da técnica de LT	19
2.4. Resultados da difusividade e condutividade térmica	22
2.5. Resultados de ds/dT	26
2.6. Espectroscopia de ds/dT ou ds/dQ	28
2.7. Conclusões do capítulo	31
2.8. Referências	32
Capítulo 3 - Eficiência Quântica de Fluorescência	36
3.1. Introdução	36
3.2. Medida de η com amostra referência	38
3.3. Medida de η sem amostra referência (“multiwavelength”)	46
3.4. Estudo da forma de linha da LT	48
3.4.1. Espectroscopia ótica dos vidros calcogenetos	48
3.4.2. Espectroscopia de LT dos vidros calcogenetos	55
3.5. Conclusões do capítulo	61
3.6. Referências	62
Capítulo 4 - Técnica “Z-scan”: ótica não-linear	66
4.1. Introdução	66
4.2. Arranjo Experimental da técnica “Z-scan”	71
4.3. Tratamento teórico da técnica “Z-scan”	74

4.4. Estudo da separação dos efeitos térmico e eletrônico	78
4.5. Resultados de n_2 , $\Delta\alpha$ e $\Delta\sigma$	82
4.6. Conclusões do capítulo	88
4.7. Referências	89
Capítulo 5 - Interferômetro de Mach-Zehnder	92
5.1. Introdução	92
5.2. Arranjo experimental do interferômetro de Mach-Zehnder	97
5.3. Resultados no cristal YAP:Nd ³⁺	101
5.4. Conclusões do capítulo	104
5.5. Referências	105
Capítulo 6 - Estudo da forma de linha de n_2	107
6.1. Introdução	107
6.1.2. <i>Características espectroscópicas dos cristais dopados com Cr³⁺</i>	109
6.2. Medidas da forma de linha de n_2 com excitação ressonante	113
6.2.1. <i>Modelo teórico</i>	113
6.2.2. <i>Arranjo experimental: "Z-scan" com feixe único</i>	118
6.2.3. <i>Resultados da forma de linha de n_2</i>	119
6.3. Medidas da forma de linha de n_2 com excitação não-ressonante	126
6.3.1. <i>Modelo teórico</i>	126
6.3.2. <i>Arranjo experimental: "Z-scan" com duas cores</i>	128
6.3.3. <i>Resultados na alexandrita e rubi</i>	129
6.4. Conclusões do Capítulo	133
6.5. Referências	134
Capítulo 7 - Conclusões e Perspectivas	136
Apêndice A - Materiais estudados	139
Apêndice B - Efeito não linear em sólidos dopados	142
B.1. Excitação no nível intermediário	142
B.2. Excitação no nível metaestável	146
Apêndice C – Artigos publicados	148

Lista de Figuras

- Figura 2.1:** *Distribuição de temperatura ΔT (r) na LT em função do raio do feixe, r , para várias frações de tempo, t/t_c , onde t_c é a constante de tempo de formação da LT.* _____ 15
- Figura 2.2:** *Arranjo experimental da técnica de LT. com as letras E's representando os espelhos planos, L's as lentes biconvexas e D's os detetores.* _____ 20
- Figura 2.3:** *Quadrado do raio do feixe de HeNe em função da distância Z com relação à lente L_2 da Figura 2.2.* _____ 21
- Figura 2.4:** *Sinal característico da LT para os vidros ZBLAN (a) e calcogeneto (b). O efeito de LT no ZBLAN diverge o feixe de prova, $ds/dT < 0$, enquanto que no calcogeneto o efeito é semelhante ao de uma lente convergente, $ds/dT > 0$.* _____ 23
- Figura 2.5:** *(a) Taxa de variação do caminho ótico com o calor depositado por unidade de volume, ds/dQ , e coeficiente de absorção em função do comprimento de onda para o filtro RG-610; (b) ds/dQ e coeficiente de absorção no comprimento de onda de excitação, A_e , para o vidro calcohaleta.* _____ 30
- Figura 3.1:** *Espectro de absorção do vidro ZBLAN:0,5% Nd^{3+} (a) e o diagrama parcial de energia do Nd^{3+} neste sistema vítreo (b).* _____ 39
- Figura 3.2:** *Tempo de vida normalizado, τ/τ_0 , e eficiência quântica de fluorescência, η , como função da concentração de Nd^{3+} no vidro ZBLAN.* _____ 43
- Figura 3.3:** *Valores de Θ (bolas) em função dos comprimentos de onda de excitação λ_e para o vidro ZBLAN:0,5% molar de Nd^{3+} . A linha contínua representa o ajuste linear dos dados experimentais. Na parte de cima da figura é apresentado o espectro de absorção do vidro. As retas pontilhadas servem apenas como guia para indicar as linhas do Nd^{3+} que foram excitadas.* _____ 47

- Figura 3.4:** Valores de Θ (círculos) em função dos comprimentos de onda de excitação λ_e para o vidro aluminato de cálcio dopado com Nd^{3+} (a) e também para o cristal $\text{YAG}:\text{Nd}^{3+}$ (b). As linhas contínuas representam o ajuste linear dos dados experimentais. Na parte de cima das figuras são apresentados os espectros de absorção dos materiais. As retas pontilhadas servem apenas como guia para indicar as linhas do Nd^{3+} que foram excitadas. 48
- Figura 3.5:** Espectro de absorção próximo da banda de absorção do vidro As_2S_3 . Esta figura foi extraída da ref. [14], e mostra como seria a sobreposição da banda com os níveis de energia do íon Er^{3+} , caso esta matriz fosse dopada. 49
- Figura 3.6:** (a) Espectro de absorção do vidro GaLaS puro. (b) Luminescência do vidro GaLaS puro nas temperaturas de 5 e 300 K, com excitação na região do WAT (514 nm). 50
- Figura 3.7:** Espectro de absorção do vidro $\text{GaLaS}:1,5\% \text{Nd}^{3+}$ extraída da Ref. [24] 52
- Figura 3.8:** Espectro de luminescência dos vidros $\text{GaLaS}:0,2\% \text{molar de } \text{Nd}^{3+}$ na temperatura ambiente. A linha grossa representa o espectro com excitação em 514 nm e a linha fina o espectro com excitação em 800 nm. 53
- Figura 3.9:** Espectros de luminescência do vidro $\text{GaLaS}:0,2\% \text{molar de } \text{Nd}^{3+}$, excitando em 514 nm. A curva grossa representa o espectro na temperatura 5 K, enquanto a linha mais fina corresponde à temperatura ambiente. 54
- Figura 3.10:** Espectro de excitação em 1080 nm (linha grossa) e de absorção (linha pontilhada) do vidro $\text{GaLaS}:0,2\% \text{Nd}^{3+}$. 55
- Figura 3.11:** Forma de linha da LT, Θ/P , para o vidro $\text{GaLaS}:0,2\% \text{molar de } \text{Nd}^{3+}$. A linha representa o produto $A_e L_{\text{eff}}$, o qual é proporcional ao espectro de absorção. A figura foi dividida em duas partes para facilitar a comparação entre as curvas. 57
- Figura 3.12:** Valores de Θ e da eficiência quântica de fluorescência em função do comprimento de onda de excitação para a amostra $\text{GaLaS}:0,2\% \text{Nd}^{3+}$. Na parte de cima da figura é apresentado o espectro de absorção para

facilitar a correlação entre os valores de Θ correspondentes às linhas do Nd^{3+} . _____ 58

Figura 3.13: *Tempo de vida normalizado, τ/τ_0 , e eficiência quântica de fluorescência, η , como função da concentração de Nd^{3+} no vidro GaLaS.* _____ 60

Figura 4.1: *Diagrama de energia de um sistema genérico.* _____ 69

Figura 4.2: *Arranjo experimental da técnica “Z-scan”. Os componentes denominados pela letra E são espelhos, L são lentes, DF é um divisor de feixe e D são detetores* _____ 72

Figura 4.3: *Representação esquemática do procedimento experimental da técnica “Z-scan”. As partes (a), (b), (c) e (d) mostram as diferentes posições da amostras desde muito antes da posição focal ($z = 0$) até além dela. No lado direito da figura é esquematizado a forma da curva mostrada no osciloscópio para as diferentes posições da amostra. O princípio básico do experimento é medir e normalizar os sinais nos tempos t_i e t_f . Como resultado final da varredura o que se obtém são as curvas mostradas na parte (e). Para o exemplo descrito, o material apresenta $n_2 > 0$ (linha grossa). No caso contrário ($n_2 < 0$) a curva obtida é semelhante à linha fina da parte (e) da figura.* _____ 74

Figura 4.4: *Curva característica de “Z-scan” para o vidro GaLaS:1% de Nd^{3+} . O vidro foi excitado com uma potência de 8,2 mW em 814 nm.* _____ 83

Figura 4.5: *Simulações teóricas das contribuições dos efeitos térmico (LT) e de população (LP) nas frequências baixa (a) e alta (b) para o vidro GaLaS:1% Nd^{3+} . Na parte (b) também é mostrado a curva que representa a soma dos dois efeitos.* _____ 83

Figura 4.6: *Curvas experimentais obtidas pela razão entre as fendas fechada e aberta (S_2/S_1) e também pela fenda aberta para o vidro aluminato de cálcio dopado com Nd^{3+} (a) e também para o cristal $\text{YVO}_4:\text{Nd}^{3+}$.* _____ 86

Figura 5.1: *Esquema experimental de um interferômetro Mach-Zehnder usado para medir a distorção de fase induzida termicamente pela amostra colocada em um dos caminhos do interferômetro. As lentes são*

representadas pela letra L , os espelhos por E , os detetores por D , os divisores de feixe por DF e a cavidade Fabry-Pérot por FP ._____98

Figura 5.2: *Figura ilustrativa dos sinais detectados em D_2 e D_3 , juntamente com a curva em forma de dente de serra da tensão aplicada à base piezo-elétrica do espelho E_3 .*_____99

Figura 5.3: *Diferença de fase entre os detetores D_2 e D_3 em função da posição do detector D_3 para uma lente plano-convexa de comprimento focal $f = 25$ mm.*_____101

Figura 5.4: *Diferença de fase entre os detetores D_2 e D_3 em função da posição do detector D_3 para o cristal $YAP:Na^{3+}$ excitado com potência de 4,2 W em 810 nm. Os pontos são os dados experimentais, a linha cheia representa a curva teórica polinomial da Eq. (5.3) e a linha pontilhada representa uma curva parabólica (função polinomial de 2º ordem) sem considerar as aberrações.*_____102

Figura 6.1: *(a) Espectro de absorção em 300 K do rubi ($Al_2O_3:Cr^{3+}$), parte (a), e em destaque, na parte (c), é mostrada a absorção das linhas R 's do Cromo. Na parte (b) é mostrado o diagrama de energia para este sistema.*_____110

Figura 6.2: *(a) Espectro da seção de choque de absorção do rubi em 77 K extraído da Ref. [8]. (b) Espectro de luminescência do rubi na temperatura de 77 K. O cristal foi excitado em 514 nm, com uma potência de 380 mW.*_____111

Figura 6.3: *Espectro de excitação da linha R_{1i} da alexandrita na temperatura ambiente, extraída da Ref. [10].*_____112

Figura 6.4: *Simulação da dependência da parte real do índice de refração não-linear, n_2' , em função de δ para diferentes valores de A . Foi suposto baixa intensidade de bombeio, isto é, $s = 0$ na Eq. (6.8).*_____116

Figura 6.5: *Simulação das partes real (a) e imaginária (b) da contribuição ressonante para a susceptibilidade da linha R_1 do rubi, nos casos em que a degenerescência e a distribuição térmica de população são consideradas (Eq. (6.10)) e no caso de dois níveis de energia puros (Eq. (6.2)).*_____118

- Figura 6.6:** *Aparato experimental adaptado do modelo “Z-scan” para determinar a forma de linha de n_2 do rubi e da alexandrita, ambos dopados com Cr^{3+} . A letra L representa as lentes convergentes, E os espelhos planos, DF os divisores de feixe e D os detetores.*_____119
- Figura 6.7:** *Sinal “Z-scan” da linha R_1 ($\lambda_e = 694,3$ nm) para o rubi (a) e da linha R_{1m} ($\lambda_e = 680,4$ nm) para a alexandrita (b) obtidos com potência de excitação de 14,8 mW ($I = 769$ W/cm²) e 50,3 mW ($I = 2614$ W/cm²), respectivamente.*_____120
- Figura 6.8:** *Espectros de absorção linear do rubi obtidos com laser (normalizando o sinal transmitido pelo incidente em $t = 0$, onde não há não-linearidade), bolas pretas, e também por um espectrofotômetro comercial (círculos).*_____122
- Figura 6.9:** *Espectro de n_2 para rubi (a) e alexandrita (b) obtidos com potência de excitação de 14,1 mW e 170 mW respectivamente.*_____124
- Figura 6.10:** *Espectro de n_2 para as linhas R_1 (a) e R_2 (b) do rubi em 77 K. O cristal foi excitado com $P = 13,2$ mW.*_____126
- Figura 6.11:** *Aparato experimental da técnica de “Z-scan” com duas cores. O laser de Ar^+ foi sintonizado em 514 nm e foi usado para gerar o efeito de LP. O laser de corante teve sua frequência sintonizável em torno de 690 nm e serviu para provar o efeito formado.*_____129
- Figura 6.12:** *Transmitância normalizada das fendas aberta (S_1) e fechada (S_2) para a alexandrita. Os parâmetros de saturação para os feixes de excitação e de prova foram $s_{ex} = 2,2$ e $s_p = 0,05$, respectivamente*_____130
- Figura 6.13:** *Variação no índice de refração, $\Delta n(\nu)$, em função da frequência do feixe de prova, ν , para a alexandrita (a) e o rubi (b). As curvas foram ajustadas por duas curvas dispersivas. Na parte superior das figuras são mostrados os espectros de absorção linear e não-linear para os cristais. Os parâmetros de saturação para o feixe de excitação foram 2,2 e 83 para a alexandrita e o rubi, respectivamente.*_____122
- Figura 6.14:** *Absorção (1) e dispersão (2) da birrefringência das linhas R's do rubi extraídos da referência [15]. O eixo vertical da esquerda é proporcional à absorção linear e o eixo da direita é a diferença entre*

*os índices de refração linear dos eixos ordinário e extraordinários do cristal.*_____133

Figura B.1: *Diagrama de energia de um sistema genérico.*_____142

Lista de Tabelas

- Tabela 2.1:** *Valores da posição focal, Z_o , do comprimento confocal, Z_c , do raio do feixe na cintura, w_o , da distância entre os planos focais dos feixes de excitação e de prova, Z_l , do raio do feixe de prova na posição da amostra, w_p , e dos parâmetros m e V .*_____22
- Tabela 2.2:** *Valores da difusividade térmica, D , densidade, ρ , calor específico, C , e condutividade térmica, K , para os vidros fluoretos (PGIZCa, ISZn, InSBZnGdN, YABC e ZBLAN) calcogenetos (GaLaS e GaLaO) e calcohaletos ($PbI_2-Sb_2S_3-As_2S_3$) determinados pela técnica de LT. Os valores para os vidros óxidos (LSCAS e Silicato) foram encontrados na literatura e se encontram na tabela apenas para efeito de comparação. Os erros relativos nas medidas de ρ e C são de 0,08% e 4%, respectivamente.*_____25
- Tabela 2.3:** *Valores do sinal da LT normalizado pela potência, θ/P , do produto $A_e L_{eff}$, do desvio do caminho ótico com a temperatura, ds/dT , e do desvio do caminho ótico com o calor depositado no material por unidade de volume, ds/dQ , para os vidros fluoretos (PGIZCa, ISZn, InSBZnGdN, YABC e ZBLAN) calcogenetos (GaLaS e GaLaO) e calcohaletos ($PbI_2-Sb_2S_3-As_2S_3$). Com exceção do valor de ds/dT (ou ds/dQ) medido para o vidro calcohaletos em 760 nm, para os demais vidros este parâmetro corresponde a 632,8nm. Os valores para os vidros óxidos (LSCAS e Silicato) foram encontrados na literatura e estão na tabela apenas para efeito de comparação.*_____27
- Tabela 3.1:** *Tempo de vida, τ , Θ e η em função da concentração de dopante no vidro ZBLAN.*_____45
- Tabela 3.2:** *Tempo de vida, τ , Θ e η em função da concentração de dopante no vidro GaLaS.*_____60

Tabela 4.1: *Valores da difusividade térmica, D , do tempo de formação da lente térmica, t_c , e do tempo de formação do efeito de lente populacional (que é da ordem do tempo de vida), τ , para o Rubi, SrAlF_5 , YAG e ZBLAN. Os valores foram encontrados nas referências citadas na tabela.*_____80

Tabela 4.2: *Valores da condutividade térmica, K , do desvio do caminho ótico com a temperatura, ds/dT , e da polarizabilidade, $\Delta\alpha$ encontrados na literatura para alguns materiais importantes. Os valores da razão $\Delta\Phi_p/\Delta\Phi_t$ foram calculados pela Eq. (4.17).*_____81

Tabela 4.3: *Valores de índice de refração linear, n_o , condutividade térmica, K , desvio do caminho ótico com a temperatura, ds/dT , tempo de vida, τ , concentração total de Nd^{3+} , N_o , coeficiente de absorção no comprimento de onda de excitação, A_o , espessura do material, L , seção de choque de absorção do estado fundamental, σ_g e a intensidade de saturação, I_s , índice de refração não-linear, n_2 , diferença de polarizabilidade, $\Delta\alpha$, e seção de choque de absorção, $\Delta\sigma$, entre os estados excitado e fundamental do íon Nd^{3+} .*_____87

Tabela 5.1: *Valores obtidos na literatura para a condutividade térmica, K , difusividade térmica, D , e coeficiente térmico do índice de refração, dn/dT , para os cristais YAG:Nd^{3+} e YAP:Nd^{3+} .*_____96

Tabela 6.1: *Resumo dos resultados obtidos pela técnica “Z-scan” convencional excitando no centro das linhas de absorção do rubi e da alexandrita.*_____121

Tabela A.1: *Composição em porcentagem molar dos vidros fluoretos estudados neste trabalho.*_____140

Lista de Símbolos

D	<i>difusividade térmica</i>
K	<i>condutividade térmica</i>
ρ	<i>densidade volumétrica</i>
C	<i>calor específico</i>
η	<i>eficiência quântica de fluorescência</i>
t_c	<i>constante de tempo característica de formação da lente térmica</i>
θ	<i>amplitude do sinal da lente térmica</i>
ds/dT	<i>taxa de variação do caminho ótico com a temperatura</i>
dn/dT	<i>taxa de variação do índice de refração com a temperatura</i>
ds/dQ	<i>desvio do caminho ótico em função do calor depositado por unidade de volume</i>
n	<i>índice de refração</i>
n_o	<i>índice de refração na ausência da radiação</i>
n_2	<i>índice de refração não-linear</i>
f_L	<i>fator de Lorentz</i>
w_{oe}	<i>raio mínimo do feixe de excitação (na posição da amostra)</i>
w_p	<i>raio do feixe de prova na posição da amostra</i>
Z_c	<i>parâmetro confocal</i>
Z_{cp}	<i>parâmetro confocal do feixe de prova</i>
Z_1	<i>distância entre as cinturas dos feixes de prova e de excitação</i>
Z_2	<i>distância entre a amostra e o detetor no campo distante</i>
λ_p	<i>comprimento de onda do feixe de prova</i>
λ_e	<i>comprimento de onda do feixe de excitação</i>
$\langle \lambda_{em}^{-1} \rangle$	<i>valor médio do inverso do comprimento de onda de emissão</i>
P	<i>potência de excitação</i>
A_e	<i>coeficiente de absorção</i>
L	<i>espessura da amostra</i>
L_{eff}	<i>espessura efetiva da amostra</i>
φ	<i>fração de energia absorvida convertida em calor</i>
R	<i>refletância</i>

γ	<i>expansão térmica volumétrica</i>
α	<i>polarizabilidade eletrônica</i>
α_g	<i>polarizabilidade do estado fundamental</i>
α_{ex}	<i>polarizabilidade do estado excitado</i>
$\Delta\alpha$	<i>diferença de polarizabilidade entre os estados excitado e fundamental</i>
ν	<i>raio de Poisson</i>
E	<i>módulo de Young</i>
$q_{//}$ e $q_{\perp}$	<i>coeficientes de “stress” ótico</i>
β	<i>razão de ramificação</i>
Θ	<i>sinal da lente térmica, θ, normalizado pelo produto PA_eL_{eff}</i>
τ	<i>tempo de vida</i>
τ_0	<i>tempo de vida no limite de baixa concentração</i>
τ_{exp}	<i>tempo de vida experimental</i>
τ_{rad}	<i>tempo de vida radiativo</i>
τ_{nr}	<i>tempo de vida não-radiativo</i>
χ_m	<i>susceptibilidade elétrica da matriz</i>
χ_{ex}	<i>susceptibilidade elétrica do estado excitado</i>
χ_g	<i>susceptibilidade elétrica do estado fundamental</i>
N	<i>concentração de íon</i>
N_q	<i>concentração de “quenching”</i>
N_{ex}	<i>população do estado excitado</i>
N_g	<i>população do estado fundamental</i>
N_0	<i>população total = concentração de íon</i>
I	<i>intensidade do laser</i>
I_0	<i>intensidade do laser na posição focal</i>
I_s	<i>intensidade de saturação</i>
σ_g	<i>seção de choque de absorção do estado fundamental</i>
σ_{ex}	<i>seção de choque de absorção do estado excitado</i>
$\Delta\sigma$	<i>diferença de seção de choque de absorção entre os estados excitado e fundamental</i>
T	<i>transmitância</i>
ΔT_{pv}	<i>variação da transmitância entre o pico e o vale da curva “Z-scan”</i>

ΔZ_{pv}	<i>diferença entre a posição de pico e de vale da curva “Z-scan”</i>
$\Delta\Phi_o$	<i>variação de fase</i>
$\Delta\Phi_p$	<i>variação de fase devido ao efeito de lente de população</i>
$\Delta\Phi_t$	<i>variação de fase devido ao efeito de lente de térmica</i>
S	<i>fator de abertura da fenda (íris)</i>
s	<i>parâmetro de saturação</i>
s_e	<i>parâmetro de saturação do feixe de excitação</i>
s_p	<i>parâmetro de saturação do feixe de prova</i>
f	<i>frequência do “chopper”</i>
δ	<i>parâmetro de desintonia</i>
a_o	<i>coeficiente de atenuação no centro da linha</i>
A	<i>parâmetro que relaciona as contribuições ressonante e não ressonante para a susceptibilidade</i>

Resumo

As técnicas de lente térmica (LT) e “Z-scan” foram usadas para estudar as propriedades termo-ópticas (difusividade térmica, condutividade térmica, taxa de variação do caminho ótico em função da temperatura e eficiência quântica de fluorescência) e não-lineares (partes real e imaginária do índice de refração não-linear, diferença de polarizabilidade e da seção de choque de absorção entre os estados excitado e fundamental, respectivamente) de sólidos dopados com Neodímio e Cromo. Uma nova extensão da técnica de LT foi proposta para determinar a eficiência quântica de fluorescência sem necessitar de amostra referência, como é feito na maioria dos métodos fototérmicos. Além disso, ambas técnicas foram usadas como espectroscopia, ou seja, a LT foi usada para estudar a forma de linha do calor gerado no material quando a excitação é feita próximo da banda de absorção do material, possibilitando assim a determinação da eficiência de transferência entre a matriz e o íon dopante, e a técnica “Z-scan” foi adaptada para medir a forma de linha do índice de refração não-linear próximo das linhas de emissão laser nos cristais dopados com Cromo.

Abstract

The Thermal Lens (TL) and Z-scan technique were used to study the thermo-optical (thermal diffusivity, thermal conductivity, temperature coefficient of the optical path length change and fluorescence quantum efficiency) and nonlinear optical (parts real and imaginary of the refractive index, polarizability difference and absorption cross section between the excited and ground states, respectively) properties of Neodymium and Chromium doped solids. A new extension of the TL technique was proposed to determine the fluorescence quantum efficiency without measuring a reference sample, as done by any photothermal method. Moreover, both techniques were used as an spectroscopy one, i. e., the TL was used to study the line shape of the heat created in material when the excitation is done near at the host absorption band, allowing the determination of the energy transfer efficiency between the host and the dopant ion, and the Z-scan technique was adapted to measure the line shape of the nonlinear refractive index near the laser lines in Chromium doped crystals.

Capítulo 1

Introdução

A primeira publicação sobre a observação de um efeito fototérmica foi feita por Gordon e colaboradores¹, em 1964 [1]. Em seus estudos de espalhamento Raman em líquidos foi observado, acidentalmente, que o sinal de um laser de HeNe sofria variações no tempo quando a amostra era colocada dentro da cavidade do laser. Além disso, mudanças no modo da cavidade e oscilações na sua intensidade com constante de tempo da ordem de segundos, levou-os à hipótese da existência de um fenômeno térmico.

Posteriormente a esta observação, muitos grupos de pesquisa começaram a analisar este efeito térmico para caracterizar algumas propriedades térmicas dos materiais. Começou-se então uma grande corrida no desenvolvimento de modelos teóricos e experimentais para melhorar a sensibilidade das técnicas de medida². Hoje, estas técnicas constituem uma família de técnicas fototérmicas, baseadas na detecção do calor provocado no material, gerado no ciclo da ação laser, que podem ser usadas em análises química e física de materiais. O modelo mais geral, mais sensível e que foi usado nesta tese, foi desenvolvida por Shen e colaboradores³ em 1992 [2], sendo denominada espectrometria de lente térmica (LT).

---

¹ Entre os colaboradores desta pesquisa vale destacar a presença dos brasileiros R. C. C. Leite e S. P. S. Porto.

² Outros brasileiros também contribuíram significativamente no desenvolvimento de novas técnicas fototérmicas, como por exemplo L. C. M. Miranda, H. Vargas e A. M. Mansanares.

³ Entre eles estava o brasileiro M. L. Baesso, da Universidade Estadual de Maringá, Paraná.

No Brasil, os primeiros estudos com a espectrometria de LT em sólidos dopados foram iniciados na segunda metade da década passada, no Grupo de Fototérmica da Universidade Estadual de Maringá (UEM), juntamente com o Grupo de Espectroscopia de Sólidos do Instituto de Física de São Carlos (USP). Nestes estudos, as propriedades termo-óticas do vidro aluminato de cálcio dopado com Neodímio foram medidas, inclusive a sua eficiência quântica de fluorescência. A partir dos primeiros resultados, muitos outros materiais vítreos, cristalinos, poliméricos e líquidos foram também estudados por ambos grupos, resultando em diversas publicações nacionais e internacionais e em algumas dissertações e teses de doutorado [3-49].

As principais propriedades termo-óticas possíveis de se medir com a espectrometria de LT são: difusividade térmica (D), condutividade térmica (K), desvio do caminho ótico com a temperatura (ds/dT) e eficiência quântica de fluorescência (η) de sólidos dopados com íons. O estudo destas propriedades termo-óticas de vidros e cristais dopados com íons terras-raras e metais de transição são de extrema importância para diversas aplicações. Por exemplo, a eficiência quântica de fluorescência de materiais dopados é muito importante tanto para meio ativo laser quanto para amplificador ótico, pois este parâmetro relaciona o número de fótons absorvidos com o número de fótons emitidos. O material é considerado bom se o número de fótons emitidos for aproximadamente igual ao número de fótons absorvidos, isto é, se a eficiência quântica for próxima da unidade. Caso contrário, ou seja, baixa eficiência quântica, o que se tem é uma grande parcela da energia de bombeio sendo transformada em calor no material, resultando em perdas indesejáveis.

Além da caracterização de diversos materiais com a técnica de LT, nosso grupo, juntamente com o grupo da UEM, tem contribuído com novas extensões da técnica, otimizando os processos de medidas, tais como: estudo das propriedades termo-ópticas em materiais transparentes, próximo da temperatura de transição de fase vítrea dos materiais [7, 20, 26, 34-36, 41-46]; uso da técnica de LT como espectroscopia em sólidos, para estudar o comportamento de ds/dT próximo da banda de absorção da matriz vítrea [29]; desenvolvimento de uma nova variação da técnica de LT (método “multiwavelength”) para determinar a eficiência quântica de fluorescência de materiais dopados, sem a necessidade de medir uma amostra referência [30]; estudo nos vidros calcogenetos com o método “multiwavelength” para determinar a eficiência de transferência de energia entre a matriz e o íon dopante [32]; estudo de LT em função da intensidade de bombeio para determinação do parâmetro de conversão ascendente devido à interação de pares de íons (processo Auger) [37].

Algumas destas variações na técnica de LT fazem parte deste projeto de doutoramento e no entanto serão apresentadas nos próximos capítulos. A começar pelo Capítulo 2, onde se tem uma breve descrição teórica e experimental da configuração da técnica de LT usada nas medidas, bem como os principais resultados de D , K e ds/dT obtidos em vidros fluoretos, calcogenetos e calcohaletos. A importância do conhecimento de tais propriedades nestas famílias de vidros se deve à possibilidade de aplicações tecnológicas dos mesmos⁴. Isto foi a motivação para este trabalho, cujos resultados inéditos também se encontram nas referências [28, 29].

---

⁴ Por exemplo, no vidro calcogeneto dopado com Nd^{3+} já foi observado emissão laser, e o vidro fluoreto, devido a sua alta transparência na região do visível, pode ser usado como janela de cavidade laser.

A eficiência quântica de fluorescência de materiais dopados com íons é discutida no Capítulo 3 desta tese. Além dos resultados de η serem inéditos para os materiais estudados (vidros fluoretos e calcogenetos dopados com Nd^{3+}), a grande importância deste estudo é a apresentação de um método alternativo para determinar η , sem a necessidade de medir uma amostra referência. Este método foi testado em quatro materiais diferentes, e sua metodologia apresenta algumas vantagens sobre o modelo anterior, que usa amostra referência. A dificuldade de se estudar o parâmetro η em algumas matrizes altamente transparentes usando amostra referência, foi a motivação para o desenvolvimento desta nova metodologia da técnica de LT. Este modelo foi publicado em um *Applied Physics Letters* no ano de 2001 [30].

Ainda no Capítulo 3 é apresentado o estudo da espectroscopia térmica feito com a técnica de LT em um vidro calcogeneto dopado com Nd^{3+} . Devido algumas particularidades deste material, como por exemplo baixa energia de banda (1 – 3 eV), este estudo serviu para quantificar, pela primeira vez, os mecanismos de transferência de energia entre a matriz e o íon. Este estudo foi motivado pelo enorme interesse tecnológico de quantificar a transferência de energia entre matriz-íon e íon-matriz de semicondutores amorfos dopados com íons terras-raras⁵. Os primeiros estudos encontrados na literatura sobre este assunto mostram que a interação matriz-íon (ou íon-matriz) pode gerar perdas no sistema, resultando em geração de calor no material. Porém, este calor nunca fora medido. Este trabalho mostra tanto a geração de calor quanto a geração de luminescência resultante do acoplamento entre a matriz e o íon. Com este trabalho pode-se notar a grande importância da técnica LT no estudo entre a transferência de energia dos estados localizados e não-localizados de

---

⁵ Os vidros calcogenetos são citados na literatura como semicondutores amorfos devido a sua baixa energia de fônons (1-3)eV.

sistemas dopados com íons terras-raras. Os resultados apresentados neste capítulo também foram publicados em um Applied Physics Letters no ano de 2002 [32].

Como é discutido no Capítulo 4 desta tese, o efeito de LT recebe este nome por se assemelhar ao efeito gerado por uma lente esférica divergente ou convergente, dependendo do material, em um feixe de luz. Mas, além do efeito térmico, outros efeitos podem contribuir para a divergência ou convergência da luz, como por exemplo o efeito da distribuição de população no sistema de níveis de energia do dopante, ou simplesmente, efeito de lente de população (LP). Uma técnica muito usada para estudar o efeito de LP é conhecido como técnica “Z-scan”, que também foi usada neste trabalho para caracterizar alguns vidros e cristais dopados com Nd^{3+} e também cristais dopados com Cr^{3+} . Um dos maiores problemas neste tipo de estudo foi a separação das contribuições térmica e eletrônica (LT e LP), que ocorrem simultaneamente no material quando este sofre a incidência de uma radiação laser. No nosso grupo, A. A. Andrade e colaboradores usaram a técnica “Z-scan” resolvida no tempo para discriminar ambos efeitos simplesmente usando frequências diferentes do “chopper”. Este foi objeto de trabalho de dissertação de Andrade [10-12], e nesta tese é apresentado alguns novos resultados em outros vidros e cristais dopados.

Em quase todos os processos de medida das propriedades não lineares de materiais dopados, a distribuição de população é provocada através da excitação do sistema por um nível intermediário. Porém, no Capítulo 6 são apresentadas medidas “Z-scan” onde o sistema é excitado ressonantemente. Um modelo que considera as contribuições ressonante e não-ressonante na expressão da susceptibilidade também é apresentado [31]. Além disto, uma nova extensão da técnica “Z-scan” é proposta para medir a forma de linha do índice de refração não linear próximo da ressonância com os níveis emissores do Cr^{3+} nos cristais rubi e alexandrita [31]. Com esta nova

extensão da técnica “Z-scan”, foi possível discriminar experimentalmente, pela primeira vez, as contribuições ressonante e não-ressonante da distribuição de população sobre a variação no índice de refração não-linear. Os primeiros resultados foram publicados em um Optics Letters em 2002 [31].

Durante o doutorado, realizei um estágio na Universidade de Southampton, em Southampton, Inglaterra, sob supervisão do Dr. W. A. Clarkson. Neste período, realizei medidas do efeito térmico no cristal YAP:Nd³⁺ através de um interferômetro de Mach-Zehnder. O grupo inglês trabalha basicamente na engenharia de lasers de estado sólido bombeados com semicondutores, e um dos seus maiores problemas está na quantificação do calor gerado no material devido à forte intensidade de bombeio. Os resultados obtidos neste estágio são apresentados no Capítulo 5 desta tese.

Em suma, a grande contribuição desta tese é o aprimoramento das técnicas de LT e de “Z-scan” na completa caracterização das propriedades termo-óticas e não-lineares de materiais vítreos e cristalinos dopados com Nd³⁺ e Cr³⁺. Os resultados também validam ainda mais as técnicas, mostrando a possibilidade de novas aplicações.

Referência

- [1] J. P. Gordon, R.C.C. Leite, R.S. More, S.P.S. Porto and J.R. Whinnery, “Long-transient effects in lasers with inserted liquid samples,” *J. Appl. Phys.*, vol. 36, pp. 3-8, (1965).
- [2] J. Shen, R.D. Lowe, and R.D. Snook, “A model for cw laser induced mode-mismatched dual-beam thermal lens spectrometry,” *Chem. Phys.*, vol. 165, pp. 385-396, (1992).

- [3] T. Catunda, M. L. Baesso, Y. Messaddeq and M. Aegerter, “Time-resolved Z-scan and thermal lens measurements in Er^{3+} and Nd^{3+} doped fluoroindate glasses,” *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 213&214, pp. 225-230, (1997).
- [4] T. Catunda, M. L. Baesso, “Glasses and Rare Earth-Doped Glasses for Optical Fibres,” in *Glasses and Rare Earth-Doped Glasses for Optical Fibres*, D. W. Hewak, Ed. Southampton: cp C 14, 1998, pp. 180-185.
- [5] M. L. Baesso, A. C. Bento, A. A. Andrade, T. Catunda, J. A. Sampaio and S. Gama, “Neodymium concentration dependence of the thermo-optical properties in low silica calcium aluminate glasses,” *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 219, pp. 165-169, (1997).
- [6] M. L. Baesso, A. C. Bento, A. A. Andrade, T. Catunda, E. Pecoraro, L. A. O. Nunes, J. A. Sampaio and S. Gama, “Absolute thermal lens to determine fluorescence quantum efficiency and concentration quenching of solids,” *Phys. Rev. B.*, vol. 57, pp. 10545-10549, (1998).
- [7] M. L. Baesso, E. Pelisson, J. H. Rohling, A. N. Medina, A. C. Bento, L. C. M. Miranda, S. M. Lima, J. A. Sampaio, T. Catunda, “Temperature dependence of thermo-optical properties of optical glasses determined by Thermal Lens Spectrometry,” *Anal. Sci.*, vol. 17, pp. S106-109, (2001).
- [8] M. L. Baesso, J. R. D. Pereira, A. C. Bento, A. J. Palangana, A. M. Mansanares, L. R. Evangelista, “Thermal lens spectrometry to study complex fluids,” *Braz. J. of Phys.*, vol. 28, pp. 359-368, (1998).
- [9] M. L. Baesso, A. C. Bento, L. C. M. Miranda, D. F. de Souza, J. A. Sampaio, L. A. O. Nunes, “Rare-earth doped low silica calcium aluminosilicate glasses for near and mid infrared applications,” *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 276, pp. 8-18, (2000).
- [10] A. A. Andrade, “Dissertação de Mestrado: Estudo do Índice de Refração não-linear em Cristais e Vidros Fluoretos Dopados,” in *Instituto de Física de São Carlos - IFSC*. São Carlos: Universidade de São Paulo - USP, 1998, pp. 99.
- [11] A. A. Andrade, T. Catunda, R. Lebullenger, A. C. Hernandez and M. L. Baesso, “Time-resolved study of thermal and electronic nonlinearities in Nd^{3+} doped fluoride glasses,” *Electron. Lett.*, vol. 34, pp. 117-119, (1998).
- [12] A. A. Andrade, E. Tenório, T. Catunda, M. L. Baesso, A. Cassanho and H. P. Jenssen, “Discrimination between electronic and thermal contributions to the

- nonlinear refractive index of $\text{SrAlF}_5\text{:Cr}^{3+}$,” *J. Opt. Soc. Am B.*, vol. 16, pp. 395-400, (1999).
- [13] A. A. Andrade, T. Catunda, R. Lebullenger, A. C. Hernander, M. L. Baesso, “Electronic and thermal contributions to the non-linear refractive index of Nd^{3+} ion-doped fluoride glasses,” *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 273, pp. 257-265, (2000).
- [14] A. A. Andrade, T. Catunda, R. Lebullenger, A. C. Hernandez and M. L. Baesso, “Thermal lens measurements of fluorescence quantum efficiency in Nd^{3+} -doped fluoride glasses,” *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 284, pp. 255-260, (2001).
- [15] A. A. Andrade, S. M. Lima, V. Pilla, J. A. Sampaio, T. Catunda and M. L. Baesso, “Fluorescence quantum efficiency measurements using the thermal lens technique,” *Rev. of Sci. Instrum.*, vol. 74, pp. 857-859, (2003).
- [16] A. A. Andrade, T. Catunda, I. Bodnar, J. Mura, M. L. Baesso, “Thermal lens determination of the temperature coefficient of optical path length in optical materials,” *Rev. Sci. Instr.*, vol. 74, pp. 877-880, (2003).
- [17] T. A. S. Albuquerque, “Aplicação da espectroscopia de lente térmica na investigação das propriedades ópticas e térmicas de óleos vegetais comestíveis,” in *Dissertação de mestrado, Departamento de Física*. Maringá: Universidade Estadual de Maringá, 2002, pp. 104.
- [18] T. A. S. Albuquerque, P. R. B. Pedreira, A. N. Medina, J. R. D. Pereira, A. C. Bento, M. L. Baesso, “Time resolved thermal lens in edible oils,” *Rev. Sci. Instr.*, vol. 74, pp. 694-696, (2003).
- [19] A. R. Duarte, “Determinação das Propriedades Ópticas e Térmicas de Vidro aluminato de Cálcio Dopados com Nd_2O_3 Através da Espectroscopia de Lente Térmica,” in *Dissertação de mestrado, Departamento de Física*. Maringá: Universidade Estadual de Maringá, 1999, pp. 96.
- [20] E. A. Falção, “Espectroscopia de lente térmica e a calorimetria de relaxação térmica para o estudo de materiais eletro-óticos em função da temperatura,” in *Dissertação de mestrado, Departamento de Física*. Maringá: Universidade Estadual de Maringá, 2002, pp. 66.

- [21] A. S. Fontes, “Efeito de Lente Térmica Produzido por Laser para a Avaliação das Propriedades Ópticas e Térmicas e da Presença de Adulterantes na Bebida do Café,” in *Dissertação de mestrado, Departamento de Física*. Maringá: Universidade Estadual de Maringá, 2000, pp. 89.
- [22] A. S. Fontes, A. C. Bento, L. C. M. Miranda, M. L. Baesso, “Thermal lens evaluation of the presence of adulterants in brewed coffee,” *Anal. Sci.*, vol. 17, pp. S526-529, (2001).
- [23] S. M. Lima, “Dissertação de mestrado: Aplicações da Técnica de Lente Térmica em Materiais Ópticos,” in *Instituto de Física de São Carlos - IFSC*. São Carlos: Universidade de São Paulo - USP, 1999.
- [24] S. M. Lima, J. A. Sampaio, T. Catunda, R. Lebulleger, 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. 256&257, pp. 337-342, (1999).
- [25] S. M. Lima, T. Catunda, M. L., Baesso, L. D. Vila, Y. Messaddeq, E.B. Stucchi and S. J. L. Ribeiro, “Thermal-optical properties of Ga:La:S glasses measured by thermal lens technique,” *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 247, pp. 222-226, (1999).
- [26] S. M. Lima, T. Catunda, R. Lebullenger, A. C. Hernandez, M. L. Baesso, A. C. Bento and L. C. M. Miranda, “Temperature dependence of thermo-optical properties of fluoride glasses determined by thermal lens spectrometry,” *Phys. Rev. B*, vol. 60, pp. 15173-15178, (1999).
- [27] S. M. Lima, J.A. Sampaio, T. Catunda, A.C. Bento, L.C.M. Miranda, and M.L. Baesso, “Mode-mismatched thermal lens spectrometry for thermo-optical properties measurements in optical glasses: a review,” *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 273, pp. 215-227, (2000).
- [28] S. M. Lima, J.A. Sampaio, T. Catunda, A.S.S. de Camargo, L.A.O. Nunes, M.L. Baesso, and D.W. Hewak, “Spectroscopy, Thermal and Optical Properties of Nd³⁺ Doped Chalcogenide Glasses,” *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 284, pp. 274-281, (2001).
- [29] S. M. Lima, A. A. Andrade, T. Catunda, R. Lebullenger, F. Smektala, Y. Jestin and M. L. Baesso, “Thermal and optical properties of chalcohalide glass,” *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 284, pp. 203-209, (2001).

- [30] S. M. Lima, A. A. Andrade, R. Lebullenger, A. C. Hernandez, T. Catunda and M. L. Baesso, “Multiwavelength thermal lens determination of fluorescence quantum efficiency of solids: Application to Nd^{3+} -doped fluoride glass,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 78, pp. 3220-3222, (2001).
- [31] S. M. Lima, H. Jiao, L. A. O. Nunes and T. Catunda, “Nonlinear refraction spectroscopy in resonance with laser lines in solids,” *Opt. Lett.*, vol. 27, pp. 845-847, (2002).
- [32] S. M. Lima, A. S. S. de Camargo, L. A. O. Nunes, T. Catunda and D. W. Hewak, “Fluorescence quantum efficiency measurements of excitation and nonradiative deexcitation processes of rare earth 4f-states in chalcogenide glasses,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 81, pp. 589-591, (2002).
- [33] A. R. Nunes, “Avaliação quantitativa das propriedades ópticas e térmicas do monocristal Nd:YAG em função da temperatura,” in *Dissertação de mestrado: Departamento de Física*. Maringá: Universidade Estadual de Maringá, 2003, pp. 69.
- [34] P. R. B. Pedreira, L. Hirsch, J. R. D. Pereira, A. N. Medina, A. C. Bento, M. L. Baesso, “Temperature dependence of the thermo-optical properties of water determined by thermal lens spectrometry,” *Rev. Sci. Instr.*, vol. 74, pp. 808-810, (2003).
- [35] E. J. Peliçon, “Determinação da eficiência quântica de vidros aluminossilicato de cálcio dopados com Nd_2O_3 em função da temperatura,” in *Dissertação de mestrado, Departamento de Física*. Maringá: Universidade Estadual de Maringá, 2001, pp. 95.
- [36] E. Peliçon, J. H. Rohling, A. N. Medina, A. C. Bento, M. L. Baesso, D. F. de Souza, S. L. Oliveria, J. A. Sampaio, S. M. Lima, L. A. O. Nunes, T. Catunda, “Temperature dependence of fluorescence quantum efficiency of optical glasses determined by thermal lens spectrometry,” *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 304, pp. 244-250, (2002).
- [37] V. Pilla, T. Catunda, H. P. Jenssen, A. Cassanho, “Fluorescence quantum efficiency measurements in the presence of energy Auger upconversion by the Thermal Lens method,” *Opt. Lett.*, vol. 28, pp. 239-241, (2003).
- [38] V. Pilla, A. A. Andrade, S. M. Lima, T. Catunda, D. A. Donatti, D. R. Vollet and A. I. Ruiz, “Spectroscopic and thermal characterization in Poly (P-

- Phenylene Vinylene)/Sol-Gel silica sample,” *Optical Materials*, vol. Aceito para publicação, (2003).
- [39] V. Pilla, T. Catunda, D. T. Balogh, R. M. Faria and S. C. Zilio, “Thermal lensing in poly(vinyl alcohol)/polyaniline blends,” *J. Pol. Scien. Part B: Pol. Phys.*, vol. 40, pp. 1949-1956, (2002).
- [40] V. Pilla, “Tese de doutorado: Espectroscopia não linear em cristais fluoretos e polianilina,” in *Instituto de Física de São Carlos - IFSC*. São Carlos: Universidade de São Paulo - USP, 2001, pp. 213.
- [41] J. H. Rohling, A. M. F. Caldeira, J. R. Pereira, A. M. Medina, A. C. Bento, M. L. Baesso and L. C. M. Miranda, “Thermal lens scanning of the glass transition in polymers,” *J. Appl. Phys.*, vol. 89, pp. 2220-2226, (2001).
- [42] J. H. Rohling, A. N. Medina, A. C. Bento, J. R. D. Pereira, A. F. Rubira, M. L. Baesso and L. C. M. Miranda, “Differential thermal lens temperature scanning approach to glass transition analysis in polymers: application to polycarbonate,” *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 34, pp. 407-412, (2001).
- [43] J. H. Rohling, A. N. Medina, J. R. D. Pereira, A. F. Rubira, A. C. Bento, L. C. M. Miranda, M. L. Baesso, “Thermal lens versus DSC measurements for glass transition analysis of polymer,” *Anal. Sci.*, vol. 17, pp. S103-105, (2001).
- [44] J. H. Rohling, “Lente térmica diferencial: um novo método para a análise da transição vítrea de polímeros,” in *Dissertação de mestrado, Departamento de Física*. Maringá: Universidade Estadual de Maringá, 2001, pp. 110.
- [45] J. H. Rohling, J. Mura, J. R. D. Pereira, A. J. Palangana, A. N. Medina, A. C. Bento, M. L. Bento, L. C. M. Miranda, “Thermal lens temperature scanning for quantitative measurements in complex fluids,” *Braz. J. Phys.*, vol. 32, pp. 575-583, (2002).
- [46] J. H. Rohling, J. R. D. Pereira, A. N. Medina, A. C. Bento, M. L. Baesso, J. A. Sampaio, S. M. Lima, T. Catunda, L. C. M. Miranda, “Thermal lens temperature scanning quantitative measurements in transparent materials (invited),” *Rev. Sci. Inst.*, vol. 74, pp. 291-296, (2003).
- [47] J. A. Sampaio, “Tese de doutorado: Preparação e caracterização de vidros aluminato de cálcio com baixa concentração de sílica dopados com Nd_2O_3 e Er_2O_3 ,” in *Instituto de Física de São Carlos - IFSC*. São Carlos - SP: Universidade de São Paulo - USP, 2001.

- [48] J. A. Sampaio, S. M. Lima, T. Catunda, A. M. Medina, A. C. Bento, M. L. Baesso, “Thermal lens versus DTA measurements for glass transition analysis of fluoride glasses,” *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 304, pp. 315-321, (2002).
- [49] J. A. Sampaio, T. Catunda, A. A. Coelho, S. Gama, A. C. Bento, L. C. M. Miranda, and M. L. Baesso, “Thermo-mechanical and optical properties of calcium aluminosilicate glasses doped with Er^{3+} and Yb^{3+} ,” *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 273, pp. 239-245, (2000).

Capítulo 2

Espectrometria de Lente Térmica (LT)

A espectrometria de Lente Térmica (LT) faz parte de uma família de técnicas fototérmicas de grande interesse em análises químicas e físicas, assim como a espectrometria fotoacústica, a radiometria optotérmica, e a “photothermal deflection spectroscopy - PDS” [1]. Em todas o princípio básico é medir o calor gerado na amostra após uma radiação luminosa ser absorvida. Analisando a resposta temporal do efeito gerado pelo aquecimento local é possível determinar as propriedades termo-ópticas dos materiais. Neste capítulo serão apresentados o modelo teórico e o arranjo experimental da técnica de LT usado neste trabalho, bem como os resultados da difusividade térmica, D , condutividade térmica, K , desvio do caminho ótico com a temperatura, ds/dT , de alguns vidros fluoretos, calcogenetos e calcohaletos.

2.1. Introdução

A primeira publicação sobre a observação de uma lente fototérmica foi feita pelos brasileiros Rogério C. C. Leite e Sérgio P. S. Porto, juntamente com outros colaboradores, em 1964 no Laboratório da Bell Telephone [2]. Eles observaram que quando a luz do laser é absorvida pelo material, a região iluminada sofre um

aquecimento local de forma que o feixe de laser ora diverge, ora converge, dependendo estritamente do material analisado. Isto os levou à hipótese de um fenômeno térmico relacionado ao coeficiente de temperatura do índice de refração, dn/dT . Devido à semelhança entre o fenômeno observado e uma lente esférica, convencionou-se chamar o efeito de lente térmica (LT). Este efeito é causado pela deposição de calor no material, gerado após a energia da radiação laser ser absorvida. No caso de excitação com um feixe gaussiano no modo fundamental, o calor se difunde radialmente de forma que no centro do feixe a variação de temperatura, $\Delta T(r, t)$, é maior que na borda, conforme pode ser visto na Figura 2.1, com K sendo a condutividade térmica, P a potência de excitação, A_e o coeficiente de absorção, w_e o raio do feixe na amostra e t_c o tempo característico de formação da LT. Nota-se que a temperatura aumenta inicialmente com o tempo, tendendo ao estado estacionário para $t \gg t_c$. Como um exemplo é possível estimar a variação de temperatura no vidro fluoreto (no centro do feixe) sabendo que $K \sim 7 \times 10^{-3}$ W/Kcm, $A_e = 1 \text{ cm}^{-1}$ (em $\lambda \sim 500 \text{ nm}$), para este vidro, e supondo uma potência de excitação de 100 mW em $t/t_c = 25$. O valor obtido é de aproximadamente $\Delta T \sim 1,1 \text{ }^\circ\text{C}$.

Inicialmente os modelos teóricos supunham que o efeito de LT tinha um perfil radial parabólico, com evolução temporal do perfil de temperatura, $\Delta T(r)$ e consequentemente o perfil do índice de refração $\Delta n(r)$ tendo a forma de uma parábola [2]. Embora esta aproximação descreva qualitativamente as principais características da LT, quantitativamente ela não é correta. Isto foi verificado por Sheldon e colaboradores em 1982 [3]. Eles então propuseram um modelo, baseado na integral de difração de Kirchhoff, para calcular o perfil do feixe de laser no campo distante, considerando todas as aberrações óticas observadas.

Figura 2.1: Distribuição de temperatura $\Delta T(r)$ na LT em função do raio do feixe, r , para várias frações de tempo, t/t_c , onde t_c é a constante de tempo de formação da LT.

A partir deste modelo, muitos outros surgiram com o intuito de otimizar a sensibilidade do experimento para detectar pequenas absorções [3-7], e em 1992, Shen e colaboradores [7] generalizaram um modelo quantitativo para um arranjo experimental com dois feixes no modo “descasado”, o qual demonstrou ser mais sensível que os demais¹.

As principais propriedades termo-ópticas possíveis de se medir com a técnica de LT são: difusividade térmica (D), condutividade térmica (K), taxa de variação do caminho ótico com a temperatura (ds/dT) e, no caso de amostras luminescentes, a eficiência quântica de fluorescência (η). Tanto D quanto K medem essencialmente o tempo de termalização do material, e estas propriedades são bastante dependentes das variáveis micro-estrutural e composicional, bem como das condições térmicas de fabricação do material [8]. Por outro lado, ds/dT descreve a distorção induzida termicamente em um feixe de laser quando este passa pelo meio material [9].

¹ Como será discutido, a forma “descasada” dos feixes de lasers significa que os planos focais dos feixes de excitação e de prova não coincidem.

Finalmente, a eficiência quântica de fluorescência, definida pela razão entre o número de fótons absorvidos com o número de fótons emitidos, é uma das mais importantes propriedades óticas de materiais luminescentes.

Entre os materiais estudados nesta tese, e que serão apresentados neste capítulo, estão os vidros fluoretos (PGIZCa, ISZn, InSBZnGdN, YABC e ZBLAN), calcogenetos (GaLaS e GaLaO) e calcohaletos ($\text{PbI}_2 - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{As}_2\text{S}_3$). Os vidros fluoretos, devido a sua baixa energia de fônons ($\sim 500 \text{ cm}^{-1}$) e alta transparência no visível e infravermelho, são candidatos potenciais para janelas de laser no infravermelho [10-12]. Por outro lado, os vidros calcogenetos e calcohaletos são considerados materiais fotônicos promissores, particularmente para o infravermelho médio [13]. Suas principais diferenças com os vidros silicatos são sua transparência na região espectral entre 0,5 e 10 μm e sua baixa taxa de decaimento não radiativo dos níveis de energia do íon terra-rara devido a sua baixa energia de fônons ($\sim 400 \text{ cm}^{-1}$). No Apêndice A desta tese são apresentadas as composições dos vidros estudados bem como suas procedências. Os métodos de preparação destes materiais são encontrados nas Refs. [14-16].

2.2. Modelo teórico da técnica de LT

O modelo apresentado por Shen e colaboradores [7] considera que o efeito de LT é criado quando um feixe de laser (laser de excitação) passa pela amostra e sua energia é absorvida e convertida em calor. A propagação de um segundo feixe de laser (laser de prova) através da LT formada é afetado, resultando em uma alteração (convergência ou divergência, dependendo do material) no feixe de laser. Medindo-

se a variação temporal da intensidade no centro do feixe de prova no campo distante, as propriedades termo-ópticas de materiais transparentes podem ser determinadas.

O desenvolvimento teórico do modelo de Shen segue três passos básicos: i) através da equação de difusão de calor em um meio isotrópico obtém-se uma expressão para a distribuição radial de temperatura no material; ii) em seguida escreve-se uma expressão para o índice de refração, a qual considera a distribuição radial de temperatura; iii) finalmente, calcula-se a sua distribuição de intensidade em um anteparo no campo distante, após este ter passado pela amostra aquecida, através da integral de difração de Fresnel-Kirchhoff².

Segundo o modelo, a variação na intensidade no centro do feixe de prova no campo distante causado pela LT pode ser escrito, segundo a teoria de difração de Fresnel, da seguinte forma [7]

$$I(t) = I(0) \left\{ 1 - \frac{\theta}{2} \tan^{-1} \left[\frac{2mV}{\left[(1+2m)^2 + V^2 \right]^{1/2} t_c / 2t + 1 + 2m + V^2} \right] \right\}^2 \quad (2.1)$$

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

$$m = \left(\frac{w_p}{w_{oe}} \right)^2 \quad ; \quad V = \frac{Z_1}{Z_{cp}} \quad \text{com } Z_{cp} \ll Z_2 \quad (2.2)$$

² Nesta tese não será apresentado o desenvolvimento matemático deste modelo, pois isto já foi objeto de trabalho na dissertação [17] e não é relevante para a discussão dos resultados.

com w_p sendo o raio do feixe de prova na posição da amostra, Z_l a distância entre as cinturas dos feixes de excitação e de prova (forma “descasada”), $Z_{cp} = \pi w_{op}^2 / \lambda_p$ o comprimento confocal³ do feixe de prova, λ_p o comprimento de onda do laser de prova e Z_2 a distância da amostra ao detetor que fará a leitura do sinal transiente. A Eq. (2.1) está escrita na sua forma generalizada e pode ser aplicada para outras configurações, como por exemplo no caso de uma configuração com feixe único onde o mesmo feixe que excitada a amostra é usado para provar a LT formada (Neste caso, $m=1$).

O parâmetro θ que aparece na Eq. (2.1) é proporcional à diferença de fase induzida pela LT entre $r = 0$ e $r = \sqrt{2} w_{oe}$ e pode ser expressa por

$$\theta = - \frac{PA_e L_{eff}}{K\lambda_p} \varphi \frac{ds}{dT} \quad (2.3)$$

com P sendo a potência do laser de excitação, A_e o coeficiente de absorção no comprimento de onda do laser de excitação, $L_{eff} = (1 - e^{-A_e L}) / A_e$ com L sendo a espessura efetiva da amostra, $K = \rho CD$ a condutividade térmica, ρ a densidade e C o calor específico da amostra, ds/dT a taxa de variação do caminho ótico com a temperatura e φ a fração de energia absorvida convertida em calor pela amostra.

Para materiais que não apresentam luminescência, podemos esperar que toda energia incidente é convertida em calor ($\varphi = 1$). Caso contrário, $\varphi = 1 - \eta(\lambda_e \times \langle \lambda_{em}^{-1} \rangle)$, com η sendo a eficiência quântica de fluorescência, λ_e

---

³ Z_{cp} também é conhecido como comprimento de Rayleigh.

comprimento de onda do feixe de excitação e $\langle \lambda_{em}^{-1} \rangle$ o inverso do comprimento de onda de emissão. As amostras estudadas neste capítulo não apresentam luminescência ($\eta = 0$), de forma que pode-se considerar $\varphi = 1$. Isto porque os materiais não são dopados com íons luminescentes. No caso particular dos vidros fluoretos, como veremos nos próximos capítulos, eles foram preparados com baixa concentração de Cobalto simplesmente para que a cor azulada característica do Co aumentasse o coeficiente de absorção do vidro, e consequentemente, o efeito de LT. Estes vidros são conhecidos pela sua alta transparência na região do visível do espectro eletromagnético, e por isso apresentam muito baixo efeito térmico. Medidas de luminescência nestes materiais mostraram que, para baixa concentração de Co, pode-se afirmar que toda fração de energia absorvida é convertida em calor ($\varphi = 1$).

2.3. Arranjo experimental da técnica de LT

O arranjo experimental da técnica de LT com feixe duplo na configuração “descasada” utilizado nesta tese pode ser visto na Figura 2.2. Como feixe de excitação foram usados ora um laser de Ar^+ , ora os lasers sintonizáveis de corante e de Ti:safira. Desta forma foi possível trabalhar no intervalo de 360 a 900 nm⁴. A lente L_1 na configuração experimental serve para focar o feixe de excitação na posição onde se encontra a amostra, e a exposição do bombeio é controlada por um “chopper” ou um “shutter” (similar a um diafragma de máquina fotográfica). Após passar pela amostra e criar a LT, o sinal transmitido do feixe de excitação é coletado

---

⁴ O laser de Ar^+ pode ser usado em 360, 457, 476, 488, 496, 501, 514 e 528 nm. Dependendo do corante (Rhodamine ou DCM especial) o laser pode emitir desde 570 até 700 nm. Com o laser de Ti:safira é possível trabalhar desde 700 até 1100 nm. Desta forma, com os lasers disponíveis no laboratório foi possível trabalhar desde o ultravioleta até o infravermelho próximo.

no detector D_1 e usado como referência ao sistema de aquisição. Como feixe de prova foi usado neste trabalho um laser de HeNe de baixa intensidade com emissão em 632,8 nm. A lente L_2 serve para focar o feixe de prova em uma determinada posição, de forma que seu plano focal esteja deslocado de uma distância Z_1 da posição focal do feixe de excitação. O feixe de prova é ajustado fazendo um pequeno ângulo $\alpha < 1,5^\circ$ com respeito ao feixe de excitação, tal que os dois feixes se cruzem na posição da amostra. O espelho ajustável E_3 serve para maximizar o sinal do feixe de prova no detector D_2 . A distância entre a amostra e o detector de D_2 foi definido por Z_2 , e neste trabalho foi ajustado em aproximadamente 2 metros. Uma íris com diâmetro de 4 mm é colocada em frente ao detector D_2 para que apenas a parte central do feixe de prova seja detectado. O osciloscópio digital usado no experimento é um Tektronix modelo TDS 210.

Figura 2.2: Arranjo experimental da técnica de LT. com as letras E's representando os espelhos planos, L's as lentes biconvexas e D's os detectores.

As posições exatas das lentes L_1 e L_2 são encontradas medindo os raios dos feixes dos lasers em várias posições ao longo da sua direção de propagação, com um medidor de diâmetro de feixe Thorlabs Omega modelo WM100. A Figura 2.3 mostra, por exemplo, o raio ao quadrado do feixe de HeNe em função da distância Z com relação à lente L_2 . A posição de raio mínimo que corresponde a $Z = 0$, indica a posição focal, Z_o , da lente L_2 . Pelo ajuste obtém-se o valor do raio na cintura do feixe, w_o . Usando a relação $Z_c = \pi w_o^2 / \lambda$, pode-se encontrar também o intervalo de Rayleigh do feixe, Z_c . Na Tabela 2.1 são apresentados os valores de Z_o , Z_c , e w_o dos feixes de excitação (Ar^+ , corante e Ti:safira) e de prova (HeNe) utilizados neste trabalho⁵. Os valores para Z_l mostrados na tabela correspondem aos valores usados com os 3 diferentes feixes de excitação. Os parâmetros m e V foram calculados através da Eq. (2.2) e o valor do raio do feixe de prova na posição da amostra, w_p , foi calculado pela relação $w_p^2(Z_1) = w_{op}^2 [1 + (Z_1/Z_{cp})^2]$ ⁶.

Figura 2.3: Quadrado do raio do feixe de HeNe em função da distância Z com relação à lente L_2 da Figura 2.2.

⁵ Naturalmente que estes valores não foram usados em todas as medidas, mas esta tabela serve para dar noção da ordem de grandeza dos parâmetros utilizados.

⁶ Os índices p e e indicam que os parâmetros correspondem aos feixes de prova e excitação, respectivamente.

Pode-se usar a Figura 2.2 para entender a configuração experimental da técnica de LT com feixe único, isto é, um mesmo feixe de laser para criar e simultaneamente provar a LT formada. Para isto, basta substituir o feixe de prova de baixa intensidade (HeNe) pelos de maior intensidade, como os lasers de Ar⁺, corante ou Ti:safira. Neste caso, a amostra se posiciona a uma distância Z_I da posição focal do feixe de laser ⁷.

	Excitação			Prova
	Ar ⁺	Corante	Ti:safira	HeNe
	($\lambda_e = 514\text{ nm}$)	($\lambda_e = 580\text{ nm}$)	($\lambda_e = 814\text{ nm}$)	($\lambda_p = 632\text{ nm}$)
$Z_o\text{ (cm)}$	$19,9 \pm 0,1$	$18,50 \pm 0,09$	$20,3 \pm 0,1$	$21,6 \pm 0,1$
$Z_c\text{ (cm)}$	$0,740 \pm 0,008$	$0,91 \pm 0,01$	$0,455 \pm 0,005$	$3,93 \pm 0,04$
$w_o\text{ (}10^{-3}\text{ cm)}$	$3,49 \pm 0,05$	$4,08 \pm 0,06$	$4,95 \pm 0,09$	$8,8 \pm 0,1$
$Z_I\text{ (cm)}$	$6,80 \pm 0,01$	$6,80 \pm 0,01$	$6,10 \pm 0,01$	
$w_p\text{ (}10^{-3}\text{ cm)}$	$17,6 \pm 0,3$	$17,6 \pm 0,3$	$16,2 \pm 0,3$	
$m = (w_p/w_{oe})^2$	25 ± 2	18 ± 1	$10,7 \pm 0,8$	
$V = Z_I/Z_{cp}$	$1,73 \pm 0,02$	$1,73 \pm 0,02$	$1,55 \pm 0,02$	

Tabela 2.1: Valores da posição focal, Z_o , do comprimento confocal, Z_c , do raio do feixe na cintura, w_o , da distância entre os planos focais dos feixes de excitação e de prova, Z_I , do raio do feixe de prova na posição da amostra, w_p , e dos parâmetros m e V .

2.4. Resultados da difusividade e condutividade térmica

Devido à grande transparência dos vidros fluoretos na região do visível e infravermelho próximo, eles foram preparados com uma pequena concentração do dopante Cobalto. Com isto, o material tornou-se azulado de forma que o

⁷ Outra forma de entender a configuração de feixe único é excluir o laser de HeNe da Figura 2.2, deixando apenas o feixe de bombeio, e deslocar a amostra para a posição Z_I de maior sensibilidade (próximo à posição confocal).

comprimento de onda do feixe de excitação passou a ser absorvido, e consequentemente a LT foi gerada. O sinal característico de formação da LT medido para o vidro ZBLAN dopado com 0,1% molar de Cobalto e para o vidro calcogeneto GaLaS não dopado podem ser vistos na Figura 2.4 nas partes (a) e (b), respectivamente. A linha preta representa a curva teórica da Eq. (2.1). Estes vidros foram excitados com o laser de Ar^+ sintonizado em 514 nm, com potência de bombeio $P = 12,1$ mW no caso do fluoreto e $P = 1,96$ mW no calcogeneto. Inicialmente, em $t = 0$, o sinal para ambos vidros está normalizado em 1, mas quando o feixe de bombeio incide no material formando a LT, a intensidade no centro do feixe de prova no detetor D_2 diminui para o vidro fluoreto e aumenta para o vidro calcogeneto (ver Figura 2.4). Este comportamento mostra que no caso do vidro fluoreto, $ds/dT < 0$, e para o vidro calcogeneto $ds/dT > 0$ ⁸.

Figura 2.4: Sinal característico da LT para os vidros ZBLAN (a) e calcogeneto (b). O efeito de LT no ZBLAN diverge o feixe de prova, $ds/dT < 0$, enquanto que no calcogeneto o efeito é semelhante ao de uma lente convergente, $ds/dT > 0$.

⁸ Os valores absolutos de ds/dT para os vidros ZBLAN e GaLaS, juntamente com os demais vidros estudados serão apresentados e discutidos na próxima seção.

Através do ajuste das curvas experimentais com a Eq. (2.1) os valores de $\theta = (0,0412 \pm 0.0001)$ rad e $t_c = (1,17 \pm 0,01)$ ms foram obtidos para o vidro ZBLAN, e para o vidro GaLaS, $\theta = - (0,1027 \pm 0.0002)$ rad e $t_c = (1,13 \pm 0,01)$ ms. Desde que o tempo característico de formação da LT, t_c , está relacionado com o raio do feixe de excitação pela equação $t_c = w_{oe}^2 / 4D$, a difusividade térmica dos vidros foi calculada, tendo-se encontrado $D = (2,6 \pm 0,1) \times 10^{-3}$ cm²/s para o ZBLAN e $(2,7 \pm 0,1) \times 10^{-3}$ cm²/s para o GaLaS. A partir deste valor de D e sendo conhecida a densidade e o calor específico do material pode-se calcular sua condutividade térmica pela relação $K = \rho CD$. Como exemplo, sendo a densidade do vidro ZBLAN igual a 4,445 g/cm³ e seu calor específico $C = 0,67$ J/gK, a condutividade térmica calculada foi $K = (7,7 \pm 0,7) \times 10^{-3}$ W/Kcm. Este procedimento para determinar D e K foi usado nos demais vidros estudados e os valores encontrados são apresentados na Tabela 2.2, juntamente com os valores da densidade, ρ , e do calor específico, C , dos materiais⁹. Na tabela foram incluídos os valores encontrados na literatura dos vidros LSCAS e silicato somente para simples comparação.

Pela tabela nota-se que o vidro aluminato de cálcio (LSCAS) apresenta maior valor de condutividade térmica que os demais. Já o vidro calcohaeto (PbI₂ – Sb₂S₃ – As₂S₃) tem o menor valor. Os vidros fluoroindatos (PGIZCa, ISZn e InSBZnGdN) têm praticamente a mesma condutividade térmica que o vidro silicato ($\sim 10^{-2}$ W/Kcm). O valor de K do vidro calcogeneto GaLaS corresponde aproximadamente a 1/3 do valor medido para o vidro LSCAS. Embora a difusividade térmica dos vidros

⁹ As densidades dos materiais foram fornecidas pelos próprios fabricantes. Já os valores do calor específico foram medidos, usando o método de relaxação térmica [18], pelo Dr. J. A. Sampaio e pelo Prof. Dr. A. N. Medina da Universidade Estadual de Maringá.

ZBLAN e GaLaS sejam praticamente idênticas dentro do erro experimental, nota-se que seus valores de condutividade térmica diferem praticamente 25%. Isto se deve aos baixos valores de densidade e de calor específico do vidro GaLaS.

Amostras	D (10^{-3} cm ² /s)	ρ (g/cm ³)	C (J/gK)	K (10^{-3} W/Kcm)	Ref.
PGIZCa	2,9 ± 0,1	5,359	0,67	10,4 ± 0,9	[15]
ISZn	3,1 ± 0,1	4,761	0,67	9,9 ± 0,8	[15]
InSBZnGdN	3,2 ± 0,1	4,753	0,67	10,2 ± 0,8	[15]
YABC	3,3 ± 0,1	3,704	0,67	8,2 ± 0,7	[15]
ZBLAN	2,6 ± 0,1	4,445	0,67	7,7 ± 0,7	[15]
GaLaS	2,7 ± 0,1	4,019	0,54	5,9 ± 0,6	[19]
GaLaO	2,7 ± 0,1	4,180	- * -	- * -	
PbI ₂ -Sb ₂ S ₃ -As ₂ S ₃	1,32 ± 0,08	4,777	0,38	2,4 ± 0,2	[16]
LSCAS	5,7 ± 0,3	2,936	0,93	15 ± 1	[20]
Silicato	4,9 ± 0,2	2,499	0,82	10 ± 1	[9]

Tabela 2.2: Valores da difusividade térmica, D , densidade, ρ , calor específico, C , e condutividade térmica, K , para os vidros fluoretos (PGIZCa, ISZn, InSBZnGdN, YABC e ZBLAN) calcogenetos (GaLaS e GaLaO) e calcohaleta (PbI₂-Sb₂S₃-As₂S₃) determinados pela técnica de LT. Os valores para os vidros óxidos (LSCAS e Silicato) foram encontrados na literatura e se encontram na tabela apenas para efeito de comparação. Os erros relativos nas medidas de ρ e C são de 0,08% e 4%, respectivamente.

Comparando os valores de D e K entre os vidro fluoretos nota-se que a presença do elemento Índio nos vidros fluoroindatos PGIZCa, ISZn e InSBZnGdN resulta em uma melhora nas suas propriedades térmicas, sem afetar suas boas propriedades óticas. A difusividade térmica e a condutividade térmica dos fluoroindatos são aproximadamente 25 e 35% maiores que as do vidro fluorozirconato ZBLAN. Para aplicações em laser, isto representa um considerável ganho em termos de dissipação de calor, especialmente para o caso de lasers de alta

potência. Vale destacar que os valores de condutividade térmica dos vidros estudados são muito baixos quando comparados com o cristal de YAG:Nd³⁺, por exemplo, que tem $K = 0,14 \text{ W/Kcm}$. Este cristal é tido como um dos melhores meio ativo de laser devido a suas excelentes propriedades termo-ópticas e mecânicas.

2.5. Resultados de ds/dT

Na seção anterior não foi discutido sobre o valor do parâmetro θ obtido pelo ajuste da curva transiente da LT. Agora este parâmetro será discutido, bem como os passos utilizados para determinar ds/dT , pois pela Eq. (2.3) nota-se que ambos estão diretamente relacionados. Pode-se supor que as amostras não dopadas estudadas neste trabalho ou não apresentam luminescência ou apresentam muito pouca luminescência, de forma que $\varphi \sim 1$ na Eq. (2.3). Assim, lembrando que $K = \rho CD$, a Eq. (2.3) pode ser rescrita da seguinte forma

$$\theta = \left(\frac{PA_e L_{eff}}{D\lambda_p} \right) \left(-\frac{ds}{dQ} \right) ; \quad \frac{ds}{dQ} = \frac{1}{\rho C} \frac{ds}{dT} \quad (2.4)$$

tal que o primeiro termo do lado direito da equação corresponde à energia depositada pelo laser dentro de um volume característico, consistindo de um cilindro de área unitária e comprimento igual ao comprimento de onda do feixe de laser. Já o parâmetro ds/dQ é definido como o desvio do caminho ótico com o calor depositado no material por unidade de volume.

Uma vez que θ e D são obtidos pelo ajuste da curva característica da LT e sendo conhecido os demais parâmetros, tais como, coeficiente de absorção, A_e ¹⁰,

---

¹⁰ O coeficiente de absorção é obtido fazendo a razão entre as potências transmitida e incidente, normalizando pelas reflexões nas faces do vidro: $P = P_o (1 - R)^2 e^{-A_e L}$.

potência de excitação, P , e a espessura efetiva da amostra, L_{eff} , o parâmetro ds/dQ é calculado, e consequentemente ds/dT , se a densidade e o calor específico do material forem conhecidos. Este procedimento foi utilizado para calcular ds/dT e ds/dQ para os vidros estudados, e os valores obtidos estão listados na Tabela 2.3, juntamente com os valores de θ/P e A_eL_{eff} . Os valores das espessuras dos materiais variam entre 1 e 3 mm, com formas geométricas variadas.

Amostras	θ/P (W^{-1})	A_eL_{eff}	$ds/dT \pm 10\%$ ($10^{-6} K^{-1}$)	$ds/dQ \pm 10\%$ ($10^{-6} cm^3/J$)	Ref.
PGIZCa	$1,200 \pm 0,002$	$0,28 \pm 0,01$	-2,4	-0,67	[15]
ISZn	$0,700 \pm 0,001$	$0,28 \pm 0,01$	-1,3	-0,41	[15]
InSBZnGdN	$0,700 \pm 0,001$	$0,190 \pm 0,005$	-2,1	-0,66	[15]
YABC	$1,500 \pm 0,002$	$0,317 \pm 0,006$	-2,0	-0,81	[15]
ZBLAN	$1,500 \pm 0,003$	$0,117 \pm 0,008$	-5,9	-2,0	[15]
GaLaS	-160 ± 1	$0,81 \pm 0,01$	74,7	32,2	
GaLaO	-45 ± 3	$0,164 \pm 0,008$	- * -	45,4	
PbI ₂ -Sb ₂ S ₃ -As ₂ S ₃	$-15,61 \pm 0,06$	$0,317 \pm 0,009$	7,4	4,1	[16]
LSCAS	$0,144 \pm 0,001$	$0,022 \pm 0,001$	6,2	2,3	[20]
Silicato	- * -	- * -	2,1	1,3	[9]

Tabela 2.3: Valores do sinal da LT normalizado pela potência, θ/P , do produto A_eL_{eff} , do desvio do caminho ótico com a temperatura, ds/dT , e do desvio do caminho ótico com o calor depositado no material por unidade de volume, ds/dQ , para os vidros fluoretos (PGIZCa, ISZn, InSBZnGdN, YABC e ZBLAN) calcogenetos (GaLaS e GaLaO) e calcohaleta (PbI₂-Sb₂S₃-As₂S₃). Com exceção do valor de ds/dT (ou ds/dQ) medido para o vidro calcohaleta em 760 nm, para os demais vidros este parâmetro corresponde a 632,8nm. Os valores para os vidros óxidos (LSCAS e Silicato) foram encontrados na literatura e estão na tabela apenas para efeito de comparação.

A dependência do índice de refração com a temperatura em um material surge por dois motivos: i) um aumento no volume específico devido à expansão térmica, γ , causa um decréscimo no índice de refração devido ao maior espaço entre as

moléculas; ii) um aumento na polarizabilidade eletrônica, α , provoca um aumento no índice de refração com a estrutura tendendo a um estado mais dissociado. Logo, sendo $ds/dT \propto dn/dT \propto (\alpha - \gamma)$, onde dn/dT é a taxa de variação do índice de refração com a temperatura, o que determina o sinal positivo ou negativo de ds/dT é exatamente a diferença $(\alpha - \gamma)$ [21]. Como em diversas aplicações os materiais são submetidos a variações de temperatura, deseja-se que ds/dT seja muito pequeno. Logo, os vidros com negativo ds/dT , como os vidros fluoretos por exemplo, são desejados para estudos microestrutural e composicional para minimizar ds/dT [15, 22].

Pela Tabela 2.3 nota-se que os vidros fluoretos apresentam $ds/dT < 0$, enquanto que os calcogenetos, calcohaletos e óxidos apresentam ds/dT positivo. Isto pode ser explicado pelo fato de os vidros fluoretos apresentarem grandes valores de coeficiente de expansão térmica, que ao serem combinados com os pequenos valores de polarizabilidade dos íons fluoretos, resultam em valores de ds/dT e dn/dT negativos [23, 24]. Comparando os valores de ds/dT dos vidros fluorindatos (PGIZCa, ISZn e InSBZnGdN) e fluoroaluminato (YABC) com o valor de ds/dT do fluorozirconato (ZBLAN) observa-se uma diferença de aproximadamente 50%. Esta grande diferença adicionada com os maiores valores de difusividade e condutividade térmicas dos fluorindatos e fluoroaluminato indicam realmente que eles apresentam melhores propriedades termo-ópticas que o ZBLAN.

2.6. Espectroscopia de ds/dT ou ds/dQ

A configuração experimental da técnica de LT no modo “descasado” foi alterada para que fosse possível estudar o comportamento de ds/dQ ou ds/dT em

função do comprimento de onda do laser. Os materiais usados foram um vidro calcohaleta e um filtro comercial RG-610. No caso do vidro calcohaleta foi usada a configuração com feixe único, com o laser de Ti:safira fazendo o papel de excitação e prova simultaneamente, e no caso do filtro RG-610 foi usada a mesma configuração com feixe duplo mas com feixe de prova sendo o laser de corante (DCM especial) e como feixe de bombeio o laser de Ar^+ com comprimento de onda fixo em 514 nm. O objetivo principal foi estudar o comportamento de ds/dT próximo da região de Urbach¹¹ da banda de absorção destes materiais, que foram escolhidos por terem bandas de absorção bem distintas, como será visto a seguir.

As curvas características da LT para os dois materiais foram obtidas de forma semelhante à descrita anteriormente. O comportamento de ambas foi similar à curva característica de LT do vidro calcogeneto (ver Figura 2.4), isto é, com $ds/dT > 0$. As curvas transientes obtidas para os diferentes λ_e 's no caso do vidro calcohaleta e diferentes λ_p 's no caso do filtro foram ajustadas pela Eq. (2.1) da mesma forma que a discutida acima, e os valores obtidos de θ foram então normalizados pela fração de potência absorvida, $PA_e L_{eff}$, para finalmente obter-se ds/dT e/ou ds/dQ . A difusividade térmica do filtro medido foi $3,5 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$. A Figura 2.5 mostra o resultado de ds/dQ obtido no filtro RG-610, juntamente com o intervalo do espectro de absorção (parte (a)) e no vidro calcohaleta (parte (b)), juntamente com os valores medidos para o coeficiente de absorção, A_e .

---

¹¹ Região do espectro onde o coeficiente de absorção aumenta exponencialmente com o aumento da energia [25].

Figura 2.5: (a) Taxa de variação do caminho ótico com o calor depositado por unidade de volume, ds/dQ , e coeficiente de absorção em função do comprimento de onda para o filtro RG-610; (b) ds/dQ e coeficiente de absorção no comprimento de onda de excitação, A_e , para o vidro calcohaleta.

O comportamento das curvas na proximidade das bandas de absorção dos dois materiais é muito similar, isto é, apresentam um forte aumento de ds/dQ quando o comprimento de onda do laser diminui. Como exemplo, no intervalo de comprimento de onda estudado (de 840 a 730 nm) o vidro calcohaleta sofre um aumento em ds/dQ de 9,3 vezes, enquanto o seu coeficiente de absorção aumenta por

um fator de 1,7. Esta forte diferença entre o comportamento de A_e e ds/dQ próximo da banda de absorção do material já era esperado, pois pela equação

$$\frac{ds}{dT} = \rho C \frac{ds}{dQ} = \frac{dn}{dT} + (n-1)(1+\nu)\gamma + \frac{n^3}{4}\gamma E(q_{||} + q_{\perp}) \quad (2.5)$$

com ν o raio de Poisson, E o módulo de Young e $q_{||}$ e $q_{\perp}$ sendo os coeficientes de “stress” ótico. Tanto o primeiro termo do lado direito da equação (dn/dT) quanto o segundo e o terceiro termos (n e q) são escritos pelas equações de Sellmeier [26], isto é, são dependentes do comprimento de onda. Portanto, nota-se pela Eq. (2.5) uma forte dependência de ds/dQ com o comprimento de onda.

A forma como foi medido ds/dQ do filtro RG-610, isto é, mantendo fixo o comprimento de onda de bombeio em 514 nm (laser de Ar^+) e variando o comprimento de onda de prova, é mais interessante por que não exige que o coeficiente de absorção seja medido para cada λ_p , pois na Eq. (2.3), A_e corresponde ao feixe de excitação e não ao de prova. Já com a configuração usada no vidro calcohaleta, isto é, LT com feixe único, faz-se necessário medir o coeficiente de absorção para cada comprimento de onda de excitação.

2.7. Conclusões do capítulo

Neste capítulo foi apresentada a espectrometria de Lente Térmica, bem como o seu uso para medir a difusividade térmica, condutividade térmica e o desvio do caminho ótico com a temperatura de vidros fluoretos, calcogenetos e calcohaletos. Os resultados mostram que dentro da família dos vidros fluoretos, os fluorindatos (PGIZCa, ISZn, InSBZnGdN) e o fluoroaluminato (YABC) apresentam melhores propriedades termo-ópticas que o fluorozirconato (ZBLAN). Como um exemplo, os

fluoroindatos apresentam ds/dT aproximadamente 50% menor que o ZBLAN. Isto indica que para aplicação em janela de laser na região do visível os vidros fluoroindatos são melhores por apresentarem menor desvio do caminho ótico com a temperatura.

Das medidas de LT observou-se também que os vidros fluoretos apresentam $ds/dT < 0$, enquanto que os calcogenetos, calcohaletos e óxidos apresentam $ds/dT > 0$. De forma geral, os vidros com ds/dT , e consequentemente dn/dT , negativos são interessantes por que possibilitam o estudo composicional para alterar algumas de suas propriedades fazendo com que ds/dT seja minimizado. Como por exemplo, pela Eq. (2.5) pode-se notar que conseguindo aumentar o coeficiente de expansão térmica de um material com $dn/dT < 0$ é possível minimizar ds/dT .

A polarizabilidade eletrônica depende do comprimento de onda do laser, enquanto que o coeficiente de expansão e de “stress” térmicos não dependem. Deste ponto de vista, pode-se concluir que o estudo espectroscópico de ds/dQ apresentado neste capítulo é muito interessante por que ajuda distinguir as diferentes contribuições para ds/dT .

2.8. Referências

- [1] R. D. Snook, and R.D. Lowe, “Thermal lens spectrometry - a review,” *Analyst*, vol. 120, pp. 2051-2068, (1995).
- [2] J. P. Gordon, R.C.C. Leite, R.S. More, S.P.S. Porto and J.R. Whinnery, “Long-transient effects in lasers with inserted liquid samples,” *J. Appl. Phys.*, vol. 36, pp. 3-8, (1965).
- [3] S. J. Sheldon, L. V. Knight and J. M. Thorne, “Laser-induced thermal lens effect: a new theoretical model,” *Appl. Opt.*, vol. 21, pp. 1663-1669, (1982).

- [4] J. Shen, R. 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. 5286-5288, (1993).
- [5] C. Hu, and J. R. Whinnery, "New thermooptical measurement method and a comparison with other methods," *Appl. Opt.*, vol. 12, pp. 72-79, (1973).
- [6] T. Berthoud, N. Delorme, and P. Mauchien, "Beam geometry optimization in dual-beam thermal lensing spectrometry," *Anal. Chem.*, vol. 57, pp. 1216-1219, (1985).
- [7] J. Shen, R.D. Lowe, and R.D. Snook, "A model for cw laser induced mode-mismatched dual-beam thermal lens spectrometry," *Chem. Phys.*, vol. 165, pp. 385-396, (1992).
- [8] Y. S. Touloukian, R.W. Powell, Y.C. Ho, M.C. Nicalasu, *Thermal Diffusivity*. New York: Plenum Press, (1973).
- [9] 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. 3733, (1994).
- [10] M. G. Drexhage, *Treatise on Materials Science Technology*, vol. 26. New York: Academic Press, (1985).
- [11] J. M. Jewell, and I.D. Aggarwal, "Thermal lensing in heavy metal fluoride glasses," *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 142, pp. 260-268, (1992).
- [12] D. C. Tran, G.H. Siger Jr. and B. Bendow, "Heavy-metal fluoride glasses and fibers - a review," *J. Lightwave Technol.*, vol. 2, pp. 566-586, (1984).
- [13] P. N. Kumpta, and S.H. Risbud, "Review: Rare-earth chalcogenides - an emerging class of optical materials," *J. Mater. Sci.*, vol. 29, pp. 1135-1158, (1994).
- [14] T. Schweizer, "Glasses and Rare Earth-Doped Glasses for Optical Fibres," in *Properties, Processing and Applications of Glass and Rare Earth-Doped Glasses for Optical Fibres*, D. Hewak, Ed. Southampton: INSPEC, 1998, pp. 320 - 325.
- [15] S. M. Lima, T. Catunda, R. Lebullenger, A. C. Hernandez, M. L. Baesso, A. C. Bento and L. C. M. Miranda, "Temperature dependence of thermo-optical

- properties of fluoride glasses determined by thermal lens spectrometry,” *Phys. Rev. B*, vol. 60, pp. 15173-15178, (1999).
- [16] S. M. Lima, A. A. Andrade, T. Catunda, R. Lebullenger, F. Smektala, Y. Jestin and M. L. Baesso, “Thermal and optical properties of chalcogenide glass,” *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 284, pp. 203-209, (2001).
- [17] S. M. Lima, “Dissertação de mestrado: Aplicações da Técnica de Lente Térmica em Materiais Ópticos,” in *Instituto de Física de São Carlos - IFSC*. São Carlos: Universidade de São Paulo - USP, 1999.
- [18] A. N. Medina, A. M. F. Caldeira, A. C. Bento, M. L. Baesso, J. A. Sampaio, T. Catunda, and F. G. Gandra, “Thermal relaxation method to determine the specific heat of optical glasses,” *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 304, pp. 299-305, (2002).
- [19] S. M. Lima, J.A. Sampaio, T. Catunda, A.S.S. de Camargo, L.A.O. Nunes, M.L. Baesso, and D.W. Hewak, “Spectroscopy, Thermal and Optical Properties of Nd^{3+} Doped Chalcogenide Glasses,” *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 284, pp. 274-281, (2001).
- [20] M. L. Baesso, A. C. Bento, A. A. Andrade, T. Catunda, J. A. Sampaio and S. Gama, “Neodymium concentration dependence of the thermo-optical properties in low silica calcium aluminate glasses,” *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 219, pp. 165-169, (1997).
- [21] L. Prod'homme, “A new approach to the thermal change in the refractive index of glasses,” *Chem. Glasses*, vol. 1, pp. 119, (1960).
- [22] S. M. Lima, T. Catunda, M. L., Baesso, L. D. Vila, Y. Messaddeq, E.B. Stucchi and S. J. L. Ribeiro, “Thermal-optical properties of Ga:La:S glasses measured by thermal lens technique,” *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 247, pp. 222-226, (1999).
- [23] T. Izumitani, T. Yamashita, M. Tokida, K. Minura and H. Tajima, “New fluoroaluminate glasses and their crystallization tendencies and physical-chemical properties,” *Mater. Sci. Forum*, vol. 19-20, pp. 19-26, (1987).
- [24] J. M. Jewell, C. Apkins and I.D. Aggarwal, “Interferometric method for concurrent measurement of thermo-optic and thermal expansion coefficient,” *Appl. Opt.*, vol. 30, pp. 3656-3660, (1991).

- [25] S. G. Bishop, D.A. Turnbull and B.G. Aitken, "Excitation of rare earth emission in chalcogenide glasses by broadband Urbach edge absorption," *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 266-269, pp. 876-883, (2000).
- [26] H. Hoffmann, in *The Properties of Optical Glass*, H. Bach, and N. Neuroth, Ed. Heidelberg - Berlin: Springer - Verlag, 1995.

Capítulo 3

Eficiência Quântica de Fluorescência

Um estudo detalhado das propriedades espectroscópicas, tais como, tempo de vida e eficiência quântica de fluorescência, são extremamente importantes na caracterização de materiais vítreos dopados com íons luminescentes. Neste capítulo serão apresentados os resultados da eficiência quântica de fluorescência, η , obtidos com a espectrometria de Lente Térmica (LT) em vidros dopados com diferentes concentrações do íon Nd^{3+} . Um novo método para medir η sem precisar de amostra referência será proposto e os resultados serão comparados com o método convencional, isto é, o que usa amostra referência. Além disso, medidas espectroscópicas de LT foram desenvolvidas para determinar quantitativamente a eficiência quântica de fluorescência de diferentes mecanismos luminescentes no vidro calcogeneto dopado com Nd^{3+} .

3.1. Introdução

A eficiência quântica de fluorescência, η , definida como a razão entre o número de fótons absorvidos pelo número de fótons emitidos, é uma das mais importantes propriedades óticas de materiais fluorescentes. É bem sabido que em

diversas aplicações, como por exemplo laser de estado sólido, o meio ativo, usualmente vidro ou cristal dopados com íons terras-raras¹, precisa apresentar alta taxa de emissão de radiação, o que significa que ambos, luz absorvida e η precisam ser máximos. Além de meio ativo, para outras aplicações, como amplificador ótico por exemplo, o valor de η também precisa ser próximo da unidade. Portanto, a determinação absoluta do valor de η para materiais luminescentes é muito importante e indispensável para diversas aplicações.

O íon terra-rara neodímio (Nd) tem importantes características que o distingue de outros íons opticamente ativos, principalmente porque os seus comprimentos de onda das transições de absorção e emissão são praticamente insensíveis à matriz hospedeira. O tempo de vida do estado metaestável $^4F_{3/2}$ é relativamente longo (por exemplo, entre 300 e 1200 μ s para os vidros silicatos dopados com Nd^{3+} [1]), o que facilita o processo de inversão de população em um sistema laser, por exemplo. Por causa desta e de outras qualidades, o íon Nd^{3+} tem sido bastante estudado como dopante em diferentes matrizes vítreas e cristalinas.

Recentemente, a espectrometria de lente térmica foi utilizada pela primeira vez para medir o valor absoluto de η do vidro aluminato de cálcio (LSCAS) dopado com Nd^{3+} [2]. Depois disto a técnica foi aplicada a outros materiais dopados com Nd^{3+} , tais como os vidros ZBLAN e GaLaS, cujos resultados serão apresentados neste capítulo [3]. Como será visto nas próximas seções, os valores de η destes materiais foram determinados medindo também uma amostra referência, isto é, uma amostra não dopada com íon e que não apresenta luminescência. Este método nem sempre é útil devido à baixa absorção da amostra referência na região do espectro em

---

¹ Terras-raras é a definição espectroscópica apresentada para a série dos Lantanídeos da tabela periódica.

que o sistema é excitado. Consequentemente, o efeito de LT é muito difícil de ser detectado. Assim, um novo método foi proposto para medir o valor absoluto de η sem a necessidade de medir uma amostra referência [4]. Este método foi aplicado em alguns materiais dopados com Nd^{3+} e os resultados obtidos nos vidros ZBLAN e GaLaS também serão apresentados neste capítulo. Para finalizar, a espectrometria de LT foi usada como espectroscopia para determinar, quantitativamente, a eficiência quântica de fluorescência dos diferentes mecanismos de luminescência do íon Nd^{3+} no vidro calcogeneto (GaLaS)².

3.2. Medida de η com amostra referência

Para se ter noção do processo de luminescência em sólidos dopados com Nd^{3+} é apresentado na Figura 3.1 o espectro de absorção do vidro ZBLAN:0,5% Nd^{3+} (parte (a)), bem como o diagrama parcial dos níveis de energia do íon Nd^{3+} (parte (b)). É sabido que, independente da excitação do material nos níveis intermediários $^4\text{G}_{7/2} + ^4\text{G}_{5/2}$ ou $^4\text{F}_{5/2}$ (conforme indicado na figura), o nível de onde se origina a luminescência no Nd^{3+} é o $^4\text{F}_{3/2}$. Isto porque os níveis intermediários apresentam tempos de vida muito curtos (da ordem de nanosegundos) de forma que a probabilidade de relaxarem não radiativamente para o nível metaestável $^4\text{F}_{3/2}$ é muito grande. Este estado por sua vez apresenta tempo de vida muito maior que os demais (da ordem de centenas de microsegundos), propiciando a permanência de um número maior de íons excitados. A partir do nível $^4\text{F}_{3/2}$ o sistema pode retornar aos estados de menor energia $^4\text{I}_J$ ($J = 13/2, 11/2$ e $9/2$) emitindo em três comprimentos de onda

² Todos os materiais aqui estudados foram fornecidos pelos mesmos grupos citados no Apêndice A.

possíveis (λ_1 , λ_2 e λ_3), com suas razões de ramificação³ β_1 , β_2 e β_3 , conforme ilustrado na da parte (b) da Figura 3.1.

A diferença de energia entre os fótons de excitação e de emissão corresponde à fração de energia que é absorvida e convertida em calor pelo material⁴. Para se ter uma idéia, quando o ZBLAN:Nd³⁺ é excitado em 514 nm (19455 cm⁻¹), a diferença de energia entre este fóton de excitação e a energia do fóton de emissão 9398 cm⁻¹ (1064 nm) é de 10057 cm⁻¹ indicando que ~ 48% da energia de excitação é convertida em calor. Por outro lado, se o vidro for excitado no nível intermediário ⁴F_{5/2}, isto é, em 796 nm (12560 cm⁻¹), apenas 7% da energia de excitação será convertido em calor. Esta redução significativa na fração de calor é desejada para diversas aplicações de materiais sólidos, principalmente para laser de estado sólido dopados com Nd³⁺. Este é um dos motivos porque atualmente a maioria destes lasers são bombeados com lasers de diodo em torno de 800 nm.

Figura 3.1: Espectro de absorção do vidro ZBLAN:0,5% Nd³⁺ (a) e o diagrama parcial de energia do Nd³⁺ neste sistema vítreo (b).

³ Razão de ramificação é a tradução da definição em inglês encontrada na literatura: “branching ratio”. Este parâmetro pode ser determinado pela teoria de Judd Ofelt [5, 6] ou através da proporcionalidade das áreas de cada luminescência do espectro.

⁴ Na literatura, este calor gerado devido à diferença de energia entre os fótons absorvido e emitido é definido como “defeito quântico”.

No capítulo anterior foi apresentado o procedimento experimental da espectrometria de LT para se determinar a difusividade térmica, D , a condutividade térmica, K , e o desvio de caminho ótico com a temperatura, ds/dT , de diversos materiais vítreos. Na ocasião, foi admitido que os materiais em questão não apresentavam luminescência pois não eram dopados com íons luminescentes. Assim, toda a energia do laser de excitação absorvida pelo material era convertida em calor, ou seja, $\varphi = 1$ na Eq. (2.3). Neste capítulo porém, esta consideração não será mais válida uma vez que os materiais aqui estudados foram dopados com o íon Nd^{3+} , e portanto, apresentam luminescência ($\varphi \neq 1$). Logo, os valores de φ para os diferentes vidros serão determinados pela espectrometria de LT e conseqüentemente a eficiência quântica de fluorescência (η) será calculada, pois $\varphi = 1 - \eta(\lambda_e \times \lambda_{em}^{-1})$. A determinação de η através da medida da fração de calor absorvida e convertida em calor pelo material é o princípio básico de qualquer método fototérmico.

A Eq. (2.3) do capítulo anterior pode ser reescrita normalizando a amplitude do sinal de LT, θ , pela potência absorvida no material, $PA_e L_{eff}$, de forma que o parâmetro Θ seja definido da seguinte forma

$$\Theta = \frac{\theta}{PA_e L_{eff}} = -\frac{1}{K\lambda_p} \varphi \frac{ds}{dT}. \quad (3.1)$$

Para se determinar φ , e conseqüentemente η , dos vidros dopados, através do método convencional, isto é, através do método que usa amostra referência, o parâmetro Θ deve ser medido para ambas amostras não dopada e dopada. Assim, normalizando Θ_{dop} da amostra dopada pelo valor Θ_{ref} medido para a amostra referência (não dopada) e lembrando que o produto $K^{-1} \times ds/dT$ independe do íon dopante no caso de baixas concentrações [7], obtém-se

$$\frac{\Theta_{dop}}{\Theta_{ref}} = \frac{\varphi_{dop}}{\varphi_{ref}} = 1 - \eta(\lambda_e \times \langle \lambda_{em}^{-1} \rangle), \quad (3.2)$$

que é a fração de energia convertida em calor da amostra dopada, φ_{dop} , pois para a amostra referência $\eta = 0$ e $\varphi_{ref} = 1$. Para finalmente determinar η é necessário calcular o comprimento de onda médio de emissão por que, como visto pela Figura 3.1, a partir do nível $^4F_{3/2}$ o sistema pode emitir por três caminhos diferentes. Assim, sendo as probabilidades de transição de cada uma das possíveis emissões dadas por suas razões de ramificação β_i (com $i = 1, 2$ e 3), o inverso do comprimento de onda de emissão médio é definido pela relação

$$\langle \lambda_{em}^{-1} \rangle = \sum_i \frac{\beta_i}{\lambda_i} \quad (3.3)$$

tal que λ_i 's sejam os respectivos comprimentos de onda de emissão das transições⁵.

O vidro fluoreto ZBLAN foi preparado com cinco diferentes concentrações de Nd^{3+} , a saber: 0,5, 1, 2, 3 e 3,5% molar, de forma que a dependência de η com a concentração pudesse ser determinado. Como mencionado, a família dos vidros fluoretos são muito transparentes na região do visível e infravermelho próximo, de forma que o metal de transição cobalto foi escolhido como dopante apenas para aumentar o coeficiente de absorção do material na região do visível. Desta forma, a LT também foi aumentada. Vale destacar que a influência do metal de transição nas propriedades termo-ópticas do vidro ZBLAN foram estudadas recentemente, de onde concluiu-se que para baixas concentrações o sistema vítreo não é afetado [8]. Assim,

---

⁵ No início, o comprimento de onda de emissão médio foi calculado fazendo a soma do produto $\beta_i \lambda_i$. Porém, foi observado posteriores que é mais exato calcular $\langle \lambda_{em}^{-1} \rangle$ fazendo a soma em frequência, isto é, β_i / λ_i ou $\beta_i \nu_i$.

como amostra referência para o ZBLAN foi usado um vidro com a mesma matriz mas com 0,1% molar de Cobalto.

Os vidros dopados com Nd^{3+} foram bombeados com o laser de Ar^+ sintonizado em 514 nm, ressonante com o nível $^4\text{G}_{7/2} + ^4\text{G}_{5/2}$, e também com o laser de Ti:safira sintonizado em 796 nm, exatamente no centro da linha $^4\text{F}_{5/2}$. Como feixe de prova foi usado o laser de HeNe em 632,8 nm. A idéia inicial foi determinar as curvas de LT para cada amostra e calcular seus respectivos Θ s, como comentado acima. Com isso, a eficiência quântica de fluorescência pôde ser determinada, em função da concentração de Nd^{3+} , nos dois comprimentos de onda de excitação.

As medidas de luminescência do vidro ZBLAN:Nd^{3+} mostraram que as três fortes linhas de emissão no infravermelho próximo são praticamente independentes do comprimento de onda de excitação. Calculando as razões de ramificação pela integração de cada uma das linhas de emissão do espectro foi possível estimar o comprimento de onda médio de emissão como sendo $\langle \lambda_{em}^{-1} \rangle = 9300 \text{ cm}^{-1}$ (1075 nm). Este valor está em bom acordo com o calculado pelo método de Judd Ofelt para um vidro ZBLAN semelhante ao estudado nesta tese $\langle \lambda_{em}^{-1} \rangle = 9709 \text{ cm}^{-1}$ (1030 nm)[9].

Os valores obtidos pela LT excitando os vidros fluoretos dopado e não dopado em 514 nm foram: vidro referência dopado com cobalto, $\Theta_{ref} = (13,3 \pm 0,5) \text{ W}^{-1}$, e amostra com 0,5 % molar de Nd^{3+} , $\Theta_{dop} = (7,1 \pm 0,4) \text{ W}^{-1}$. Logo, pela Eq. (3.2), facilmente obtém-se a fração de energia convertida em calor na amostra dopada $\phi_{dop} = (0,53 \pm 0,05)$. Usando na Eq. (3.2) o valor $\langle \lambda_{em}^{-1} \rangle = 9709 \text{ cm}^{-1}$ encontrado na literatura para o vidro ZBLAN:Nd^{3+} , juntamente com $\lambda_e = 514 \text{ nm}$, pode-se determinar a eficiência quântica de fluorescência $\eta = (0,94 \pm 0,09)$. Este mesmo procedimento foi usado nos demais vidros fluoretos, e os resultados obtidos

para ambos são mostrados tanto na Figura 3.2, quanto na Tabela 3.1. Na figura, as “bolas” pretas representam os dados de η obtidos com $\lambda_e = 514$ nm, e os triângulos representam os resultados em $\lambda_e = 796$ nm. A linha representa a curva empírica do tempo de vida (τ) normalizado pelo tempo de vida da amostra com baixa concentração do íon (τ_o), definida por Miniscalco como [1]

$$\frac{\tau}{\tau_o} = \frac{1}{1 - (N/N_q)^p}, \quad (3.4)$$

com N sendo a concentração de íon, N_q a concentração de “quenching”⁶ e p indica o número de íons envolvidos no processo de interação.

Figura 3.2: Tempo de vida normalizado, τ/τ_o , e eficiência quântica de fluorescência, η , como função da concentração de Nd^{3+} no vidro ZBLAN.

Pela Figura 3.2 nota-se que a eficiência quântica de fluorescência se aproxima de 1 para baixas concentrações de Nd^{3+} , independente do comprimento de onda de excitação, e o seu comportamento com a concentração de dopante é similar ao

⁶ Concentração na qual o tempo de vida se reduz à metade.

comportamento do tempo de vida de fluorescência. Para interpretar este comportamento, basta lembrar que em sólidos dopados com íons terras-raras, a taxa de decaimento exponencial observada experimentalmente, τ_{exp}^{-1} , é dado pela soma das contribuições das taxas radiativa, τ_{rad}^{-1} , e não radiativa, τ_{nr}^{-1} , isto é, $\tau_{\text{exp}}^{-1} = \tau_{\text{rad}}^{-1} + \tau_{\text{nr}}^{-1}$. Desta definição pode-se calcular η através da relação: $\eta = \tau_{\text{exp}} / \tau_{\text{rad}}$ [1]. O decaimento não radiativo é usualmente atribuído à presença de água, decaimento multifônon e interação entre os íons dopantes [1]. O vidro fluoreto foi preparado em câmara seca e nenhuma evidência da presença de água foi observado no espectro de absorção na região do infravermelho. Estes vidros também apresentam baixa energia de fônons ($\sim 500 \text{ cm}^{-1}$) de forma que a probabilidade de decaírem por multifônon a partir do $^4F_{3/2}$ para o nível logo abaixo $^4I_{15/2}$ ($\sim 5500 \text{ cm}^{-1}$) é muito pequena, indicando que para baixas concentrações de Nd^{3+} , η é próximo da unidade. Diante destas evidências, pode-se atribuir o comportamento de η e τ com a concentração de Nd^{3+} , ao processo de interação entre os íons dopantes⁷, o qual é freqüentemente observado na maioria dos sólidos dopados com Nd^{3+} [9, 10]. Neste caso, um íon que se encontra excitado no nível $^4F_{3/2}$ transfere parte de sua energia para um íon vizinho que se encontra inicialmente no estado fundamental. Com isto, ambos íons saltam até o nível intermediário $^4I_{15/2}$ de onde rapidamente decaem não radiativamente ao estado fundamental. O resultado é a conversão de parte da energia de excitação em calor, conforme foi observado com o aumento do parâmetro θ com a concentração.

Da curva de ajuste do tempo de vida da Figura 3.2 (linha preta) foi encontrado que a concentração de “quenching” para o vidro fluoreto dopado com

---

⁷ Este mecanismo também é conhecido como processo não radiativo de relaxação cruzada.

Nd^{3+} é aproximadamente 6×10^{20} íons/cm³. Ajustando os dados de tempo de vida encontrados na literatura para outros vidros fluoretos [9], nota-se que a concentração de “quenching” varia entre 5,7 e $7,9 \times 10^{20}$ íons/cm³ dependendo da matriz hospedeira. Assim, o valor encontrado neste trabalho está em bom acordo com os valores da literatura.

ZBLAN (% molar)	τ (μs)	$\lambda_e = 514 \text{ nm}$		$\lambda_e = 796 \text{ nm}$	
		$\Theta (\text{W}^{-1})$	η	$\Theta (\text{W}^{-1})$	η
0,1 CoF	-	$13,3 \pm 0,5$	-	-	-
0,5 NdF ₃	520	$7,1 \pm 0,4$	$0,94 \pm 0,09$	$3,1 \pm 0,1$	$0,99 \pm 0,02$
1,0 NdF ₃	500	$7,7 \pm 0,4$	$0,8 \pm 0,1$	$5,1 \pm 0,2$	$0,80 \pm 0,04$
2,0 NdF ₃	432	$8,9 \pm 0,4$	$0,7 \pm 0,1$	$6,7 \pm 0,2$	$0,65 \pm 0,04$
3,0 NdF ₃	329	$9,4 \pm 0,3$	$0,59 \pm 0,09$	$8,3 \pm 0,3$	$0,49 \pm 0,05$
3,5 NdF ₃	273	$9,9 \pm 0,3$	$0,51 \pm 0,09$	$9,2 \pm 0,3$	$0,40 \pm 0,05$

Tabela 3.1: Tempo de vida, τ , Θ e η em função da concentração de dopante nos vidros ZBLAN e GaLaS.

Usando o método de Judd Ofelt (JO) [5, 6], Balda e colaboradores [9] calcularam o tempo de vida radiativo para vários vidros fluoretos dopados com Nd^{3+} .⁸ Para um vidro ZBLAN com 0,1% molar de Nd^{3+} eles obtiveram $\eta = 0,89$, o que difere muito pouco do valor medido pela LT para a amostra menos dopada (valor médio de $\sim 0,96 \pm 0,09$). Provavelmente esta pequena diferença entre os resultados de JO e da LT se deva à incerteza do método de JO, que é da ordem de 20%.

⁸ O cálculo do tempo de vida radiativo pelo método de Judd-Ofelt é feito através das forças de oscilador obtidas a partir da integração das diversas linhas de absorção do espectro.

3.3. Medida de η sem amostra referência (“multiwavelength”)

Nesta seção é apresentado um método alternativo para a técnica de LT que permite a determinação da eficiência quântica de fluorescência de materiais dopados com íons, sem a necessidade de medir uma amostra referência. Isto é possível pelo fato do sinal de LT normalizado, Θ , ser linearmente dependente do comprimento de onda de excitação, conforme pode ser visto reescrevendo a Eq. (3.1) da forma

$$\Theta = \left(-\frac{1}{\lambda_p K} \frac{ds}{dT} \right) \left[1 - \eta(\lambda_e \times <\lambda_{em}^{-1}>) \right]. \quad (3.5)$$

Assim, o princípio básico deste método é medir Θ das amostras dopadas excitando nos diferentes comprimentos de onda correspondentes aos centros das linhas de absorção do íon⁹.

O material usado para validar o método foi o mesmo vidro fluoreto apresentado anteriormente, isto é, o ZBLAN:0,5% Nd³⁺. O vidro foi excitado com o laser Ti³⁺:safira em 867, 796 e 741 nm (níveis ⁴F_{3/2}, ⁴F_{5/2} e ⁴F_{7/2} respectivamente); com o laser de corante em 576 nm (nível ⁴F_{9/2}); e com o laser de Ar⁺ em 514 nm (nível ⁴G_{7/2} + ⁴G_{5/2}). A configuração experimental da técnica de LT foi sempre a mesma descrita anteriormente, com laser de prova sendo um de HeNe em 632,8 nm.

A Figura 3.3 mostra os resultados de Θ em função do comprimento de onda de excitação para o vidro fluoreto. As linhas pontilhadas servem para indicar a qual nível do Nd³⁺ o valor experimental de Θ corresponde. Ajustando os dados experimentais pela Eq. (3.5) (linha preta), os valores de $(\lambda_p K)^{-1} ds/dT = (13,7 \pm 0,9)W^{-1}$ e também $\eta = (0,99 \pm 0,03)$ foram obtidos. Comparando o valor de η com o

⁹ Este método foi apresentado na literatura como método “multiwavelength” por usar diversos comprimentos de onda de excitação.

medido na seção anterior (vide Tabela 3.1) com amostra referência, nota-se muito bom acordo. Outro detalhe interessante deste tipo de medida é que o produto $(\lambda_p K)^{-1} ds/dT$ obtido pelo ajuste equivale ao valor medido para a amostra referência. Por exemplo, o valor obtido para Θ do vidro fluoreto dopado com cobalto (amostra referência) na Tabela 3.1 foi $\Theta = (\lambda_p K)^{-1} ds/dT = (13,3 \pm 0,5) W^{-1}$, o que está muito próximo do valor medido pelo novo método.

Figura 3.3: Valores de Θ (círculos cheios) em função dos comprimentos de onda de excitação λ_e para o vidro ZBLAN:0,5% molar de Nd^{3+} . A linha contínua representa o ajuste linear dos dados experimentais. Na parte de cima da figura é apresentado o espectro de absorção do vidro. As retas pontilhadas servem apenas como guia para indicar as linhas do Nd^{3+} que foram excitadas.

Além do vidro fluoreto, outros materiais dopados com neodímio foram medidos pelo grupo. Os estudantes de doutorado A. A. Andrade e J. A. Sampaio mediram o vidro aluminato de cálcio dopado com 2% de Nd^{3+} e o cristal YAG:0,75% Nd^{3+} [11]. O resultado para a eficiência quântica de fluorescência do vidro aluminato obtido pelo método “multiwavelength” (0,93) diferiu aproximadamente 10 % do valor encontrado pelo método com amostra referência

(0,83), estando em bom acordo para um erro experimental de 10 %. Já o cristal de YAG:Nd³⁺ não teve seus resultados comparados com os do outro método por que não foi possível medir um YAG não dopado. Mas o valor encontrado para η ($0,95 \pm 0,09$) foi muito próximo do valor encontrado na literatura ($0,97 \pm 0,02$) [12]. Desta forma, o método aqui apresentado foi muito útil para determinar a eficiência quântica de fluorescência deste cristal. Este método também foi usado para medir o vidro calcogeneto GaLaS:0,2% Nd³⁺ e por questões didáticas o resultado será discutido na próxima seção deste capítulo.

Figura 3.4: Valores de Θ (círculos) em função dos comprimentos de onda de excitação λ_e para o vidro aluminato de cálcio dopado com 2% de Nd³⁺ (a) e também para o cristal YAG:0,75% Nd³⁺ (b). As linhas contínuas representam o ajuste linear dos dados experimentais. Na parte de cima das figuras são apresentados os espectros de absorção dos materiais. As retas pontilhadas servem apenas como guia para indicar as linhas do Nd³⁺ que foram excitadas.

3.4. Estudo da forma de linha da LT

3.4.1. Espectroscopia ótica dos vidros calcogenetos

Os vidros calcogenetos podem ser classificados como semicondutores por apresentarem bandas de energia em torno de 1-3 eV [13]. Isto pode ser observado na Figura 3.5, por exemplo, a qual mostra o espectro de absorção do vidro As₂S₃ extraída da Ref. [14]. A região da figura entre 10^2 e 10^3 cm⁻¹ é chamada de região de

Urbach (repare que a escala da absorção é logarítmica). Para menores energias, isto é, a região indicada pela sigla WAT (“weak absorption tail”) na figura, o espectro de absorção apresenta um diferente decréscimo exponencial. Na década de 60, muitos estudos em semicondutores foram realizados para entender a absorção desta região do espectro. Alguns resultados mostraram que quando a região WAT era excitada, uma forte luminescência (com energia igual à metade da energia de excitação) surgia, indicando a presença de defeitos e ou impurezas no material. Por volta de 1975, Mott, David e Street explicaram que a excitação no WAT cria na banda de valência os “buraco” devido à perda dos elétrons que se deslocam para a banda de condução [15]. Segundo este modelo (modelo MDS, como ficou conhecido posteriormente), os “buracos” são captados pelos defeitos dos materiais, que com os seus estados de energia alterados, se deslocam para o centro da banda. Com isto, ocorre o acoplamento elétron-buraco de forma radiativa, gerando luminescência no material.

Figura 3.5: Espectro de absorção próximo da banda de absorção do vidro As_2S_3 . Esta figura foi extraída da ref. [14], e mostra como seria a sobreposição da banda com os níveis de energia do íon Er^{3+} , caso esta matriz fosse dopada.

Estudos espectroscópicos realizados em vidros calcogenetos não dopados mostraram que quando a região do WAT é excitada, esta mesma banda larga de emissão é observada, indicando a presença de defeitos também nestes vidros [14, 16-23]. Portanto, os autores destes estudos usaram a mesma explicação apresentada no modelo MDS para os semicondutores, para justificar tal fenômeno. No caso do vidro calcogeneto GaLaS puro, por exemplo, cujo espectro de absorção é mostrado na parte (a) da Figura 3.6, excitando-o na região do WAT (514 nm) também se observa uma banda larga de emissão centrada em $\sim 1000 \text{ nm}$ ¹⁰, conforme mostrado na parte (b) da Figura 3.6. Os espectros foram feitos em duas temperaturas distintas: 5 e 300 K. A amplitude do sinal luminescente do vidro puro sofre um forte decréscimo (~ 40 vezes) quando a temperatura é aumentada de 5 para 300 K, de forma que pode-se desprezar a emissão radiativa da matriz na temperatura ambiente. Em outras palavras, pode-se dizer que a eficiência quântica de fluorescência da matriz, em 300 K, é aproximadamente zero.

Figura 3.6: (a) Espectro de absorção do vidro GaLaS puro. (b) Luminescência do vidro GaLaS puro nas temperatura de 5 e 300 K, com excitação na região do WAT (514 nm).

¹⁰ Estas medidas foram feitas pela estudante de doutorado Andréa S. S. de Camargo do Laboratório de Laser e Aplicações do Instituto de Física de São Carlos.

Como se sabe, a estrutura eletrônica dos íons terras-raras é dominada pelas interações elétron-elétron e spin-órbita entre seus próprios níveis. Devido à blindagem dos elétrons 4f pelas camadas mais externas, a matriz hospedeira normalmente não influencia no terra-rara, mudando somente a posição relativa dos níveis de energia [1, 13]. No entanto, no caso dos vidros calcogenetos e outros semicondutores, as transições entre os níveis do íon terra-rara sofrem influência do material hospedeiro devido ao entrelaçamento entre a banda e os níveis do íon.

Bishop e colaboradores começaram a estudar recentemente a interação entre matrizes calcogenetos e alguns íons terras-raras (Er^{3+} , Pr^{3+} e Dy^{3+}), através de estudos espectroscópicos de luminescência e luminescência de excitação [14, 16-23]. Eles observaram que excitando a banda de absorção do material na região do WAT, tanto a matriz quanto o íon podem emitir. Baseado no modelo MDS, os autores explicaram que a recombinação entre o elétron excitado e o “buraco” da banda de valência pode ocorrer por três mecanismos: i) primeiro, recombinação radiativa do par elétron-buraco, gerando luminescência da matriz; ii) segundo, recombinação não-radiativa em forma de troca de energia entre a matriz e o íon, isto é, a energia despendida pela recombinação é transferida para um íon que se encontra no seu estado fundamental, promovendo-o para um nível excitado de maior energia, de onde decai radiativamente; iii) terceiro, a recombinação é não-radiativa, gerando calor no material (suposição não observada pelos autores).

A sobreposição entre o íon e a matriz também pode ser notada no espectro de absorção do vidro GaLaS dopado com 1,5% molar de Nd^{3+} mostrado na Figura 3.7. O diagrama dos níveis de energia mostra todas as possíveis transições do Nd^{3+} nesta matriz. Repare que, devido a baixa energia de fônon deste vidro ($\sim 425 \text{ cm}^{-1}$), algumas transições no infravermelho (2,55 e 5,1 μm) e no visível (540, 600 e 670

13/2, 11/2 e 9/2). Da mesma forma descrito acima, facilmente obtém-se que o inverso do comprimento de onda médio de emissão é 15504 cm^{-1} (645 nm) para a excitação em 514 nm.

Figura 3.8: Espectro de luminescência do vidro GaLaS:0,2% molar de Nd³⁺ na temperatura ambiente. A linha grossa representa o espectro com excitação em 514 nm e a linha fina o espectro com excitação em 800 nm.

A Figura 3.9 mostra os espectros de emissão do vidro GaLaS:0,2% Nd³⁺, excitando em 514 nm, nas temperaturas de 5 e 300 K. Repare que em 5 K há uma sobreposição entre as linhas de emissão do íon e a emissão da matriz. A área correspondente à emissão do vidro é de aproximadamente 50% da área total de luminescência, indicando que nesta temperatura as luminescências da matriz e do íon são equivalentes. Porém, na temperatura ambiente, pode-se afirmar que somente o íon luminesce, pois a emissão da matriz vítrea é muito pequena. Isto já fora previamente considerado no caso do vidro GaLaS não dopado. Pelo espectro de absorção do vidro GaLaS:0,2% Nd³⁺, é possível supor que em 514 nm o coeficiente de absorção do vidro é duas ordens de grandeza maior que a absorção do íon. Assim, supondo que em 514 nm uma grande parte dos fótons de excitação são absorvidos

pela matriz vítrea, esta observação indica que há uma forte transferência de energia entre a matriz e o íon dopante, na temperatura de 300 K.

Figura 3.9: Espectros de luminescência do vidro GaLaS:0,2% de Nd^{3+} , excitando em 514 nm. A curva grossa representa o espectro na temperatura 5 K, enquanto a linha mais fina corresponde à temperatura ambiente.

A Figura 3.10 mostra os espectros de excitação em 1080 nm (linha grossa) e de absorção (linha pontilhada) obtidos para o vidro GaLaS dopado com 0,2 % de Nd^{3+} . Entre 900 e 596 nm aproximadamente, o espectro de excitação reproduz muito bem o espectro de absorção do vidro. Porém, para maiores energias (< 596 nm) a eficiência quântica de fluorescência diminui, com valor mínimo em torno de 560 nm. Além disso, uma forte luminescência é observada no espectro de excitação em torno de 500 nm, semelhante ao já observado em outros vidros calcogenetos [14]. Este processo pode ser um importante mecanismo de perda para lasers e amplificadores com comprimento de onda de excitação próximo da banda do vidro.

Figura 3.10: Espectro de excitação em 1080 nm (linha grossa) e de absorção (linha pontilhada) do vidro GaLaS:0,2% Nd^{3+} .

3.4.2. Espectroscopia de LT nos vidros calcogenetos

Diante destas observações espectroscópicas, o entendimento dos processos de transferência de energia entre o íon terra-rara e a matriz hospedeira é muito importante para os sistemas com baixa energia de “gap”, como os vidros calcogenetos. De acordo com alguns autores, a recombinação elétron-buraco também pode gerar calor no material. Porém, todos os trabalhos reportados na literatura usam somente a espectroscopia ótica para entender os mecanismos de recombinação, nunca medindo o calor no material. Assim, o estudo da forma de linha da LT pode ser uma grande ferramenta para entender os processos de transferência de energia entre a matriz e o íon destes materiais.

O mesmo procedimento experimental da técnica de LT descrito nas seções 3.2 e 3.3 foi usado neste estudo, e também as mesmas fontes de excitação, a saber: lasers de Ti:safira, corante e Ar^+ . Como laser de prova foi usado o mesmo laser de HeNe em 632,8 nm. Os comprimentos de onda de excitação foram selecionados em ressonância com as linhas do íon Nd^{3+} e com a borda de absorção da matriz (região

de Urbach em torno de 550 nm). Os lasers sintonizáveis permitiram o estudo do sinal da LT desde o visível até o infravermelho próximo, de forma que o resultado pôde ser comparado ao espectro de absorção.

As medidas de LT foram desenvolvidas como uma técnica espectroscópica para obter o espectro de θ/P , a qual é proporcional à fração de energia absorvida convertida em calor, φ , e também ao produto $A_e L_{eff}$, conforme mostra a Eq. (3.1). Na Figura 3.11 as formas de linha de $\theta/P(\lambda_e)$ e $A_e L_{eff}(\lambda_e)$ são comparadas para o vidro GaLaS:Nd³⁺ nas regiões visível (a) e infravermelho próximo (b). Na parte (b) nota-se que o espectro de $\theta/P(\lambda_e)$ acompanha muito bem a forma de linha do produto $A_e L_{eff}(\lambda_e)$ sobre as três linhas do Nd³⁺ centradas em 760, 814 e 890 nm, indicando que φ é constante neste intervalo de comprimento de onda. No entanto, uma considerável discrepância entre as formas de linha de $\theta/P(\lambda_e)$ e $A_e L_{eff}(\lambda_e)$ é observado para $\lambda_e < 596$ nm (parte (a)). Este comportamento indica que na excitação próxima da região do WAT (maiores energias) há um aumento na fração de energia absorvida convertida em calor, e consequentemente um decréscimo na eficiência quântica de fluorescência, η . Esta observação está de acordo com o resultado observado no espectro de excitação apresentado na Figura 3.10.

Para ajudar a interpretação deste resultado, um gráfico dos dados de θ em função do comprimento de onda de excitação foi feito e está mostrado na Figura 3.12. Desde que $\theta/P(\lambda_e)$ basicamente segue o espectro de absorção na região do infravermelho e em 596 nm, é mais correto tomar os valores de $\theta(\lambda_e)$ no centro das linhas do Nd³⁺, onde tanto θ quanto os coeficientes de absorção são maiores. Portanto, na Figura 3.12, os valores de $\theta(\lambda_e)$ nos picos do Nd³⁺ entre 596 e 900 nm são mostrados e um decréscimo linear é observado, como no caso do vidro

ZBLAN:Nd³⁺ discutido na seção 3.3. Este resultado indica que todos os níveis de energia entre $^2G_{7/2} + ^4G_{5/2}$ e $^4F_{3/2}$ decaem não-radiativamente, em cascata, até o nível metaestável $^4F_{3/2}$, conforme ocorre na maioria dos materiais dopados com Nd³⁺. Qualquer que seja a excitação nestes níveis, o espectro de luminescência será sempre o mesmo com emissões no infravermelho. Neste caso considera-se que a absorção da matriz no centro das linhas do Nd³⁺ é desprezível comparado à absorção do íon.

Figura 3.11: Forma de linha da LT, θ/P , para o vidro GaLaS:0,2% molar de Nd³⁺. A linha representa o produto $A_e L_{eff}$, o qual é proporcional ao espectro de absorção. A figura foi dividida em duas partes para facilitar a comparação entre as curvas.

Ajustando a parte linear de $\Theta(\lambda_e)$ da Figura 3.12, os valores de $(\lambda_p K)^{-1} ds/dT = (202 \pm 13) \text{ W}^{-1}$ e também $\eta = (0,94 \pm 0,06)$ foram obtidos, com $\langle \lambda_{em}^{-1} \rangle = 10060 \text{ cm}^{-1}$ (994 nm). Usando o valor da constante $(\lambda_p K)^{-1} ds/dT$ obtida acima foi possível determinar o valor de η em função do comprimento de onda de excitação. O resultado também está representado na Figura 3.12 pelas bolas vazias. Para as três linhas no verde (501, 514 e 528 nm) foi usado $\langle \lambda_{em}^{-1} \rangle = 15503 \text{ cm}^{-1}$ (645 nm). Nota-se pela figura que o aumento abrupto em Θ para $\lambda_e < 596 \text{ nm}$ resulta em um decréscimo na eficiência quântica de fluorescência, com valor mínimo de 0,2 em 572 nm, como previamente considerado.

Figura 3.12: Valores de Θ e da eficiência quântica de fluorescência em função do comprimento de onda de excitação para a amostra GaLaS:0,2% Nd^{3+} . Na parte de cima da figura é apresentado o espectro de absorção para facilitar a correlação entre os valores de Θ correspondentes às linhas do Nd^{3+} .

A eficiência quântica de fluorescência pode ser dividida em duas contribuições:

$\eta = p_m \eta_m + p_{\text{Nd}} \eta_{\text{Nd}}$, com p_m sendo a probabilidade do sistema luminescer direto do vidro, com eficiência quântica η_m , e analogamente para a contribuição do Nd^{3+} . Da

discussão precedente $\eta_{Nd} \sim 1$ e $\eta_m \sim 0$ na temperatura ambiente e portanto $\eta \sim p_{Nd}$, independente do comprimento de onda de excitação. Logo, para excitação no centro das quatro linhas do Nd^{3+} entre 596 e 890 nm, $p_{Nd} \sim 1$, tanto no vidro calcogeneto quanto nos vidros fluoreto [3] e aluminato de cálcio [11] dopados com Nd^{3+} , e também no cristal YAG: Nd^{3+} . Para $570 < \lambda_e < 596$ nm, o decréscimo de η pode ser atribuído à transferência de energia do Nd^{3+} para a matriz, o tão chamado processo de transferência de energia de volta¹¹ [18-20, 25]. Lembrando que no caso de excitação direta na região do WAT (ou na região de Urbach) a absorção do íon é desprezível, pode-se supor que a eficiência quântica $\eta = 0,38$ obtida em $\lambda_e = 514$ nm corresponde à probabilidade de transferência de energia da matriz para o íon Nd^{3+} . Estes resultados estão em muito bom acordo com o espectro de excitação da Figura 3.10. Lembrando que no caso do calcogeneto a excitação em 514 nm é feita na banda de absorção da matriz vítrea, pode-se dizer que neste caso o que se mede é a eficiência do processo de transferência de energia de um estado não-localizado para o íon Nd^{3+} (um estado localizado). Desta maneira, o valor $\eta \sim 0,4$ obtido para a amostra com menor concentração de Nd^{3+} , por exemplo, indica que a probabilidade de transferência de energia da matriz para o íon é $\sim 40\%$.

O vidro GaLaS puro também foi medido com a técnica de LT, e o resultado obtido para o produto $\Theta = (\lambda_p K)^{-1} ds/dT = (220 \pm 10)W^{-1}$ está em muito bom acordo com o valor medido pelo novo método, $(202 \pm 13)W^{-1}$. Normalizando o valor de Θ obtido para o vidro GaLaS:0,2% Nd^{3+} em 814 nm, por exemplo, pelo valor obtido para a amostra referência, obtém-se ($\eta = 0,94 \pm 0,02$), o qual é igual, dentro do erro

¹¹ Este nome foi traduzido da definição inglesa “back energy transfer process”.

experimental, ao valor medido pelo método “multiwavelength”. Este valor de η está dentro do valor calculado pelo método de JO [26].

Também foi estudado o comportamento da eficiência quântica com a concentrações de Nd^{3+} e os resultados para as excitações em 514 e 814 nm podem ser vistos na Figura 3.13, juntamente com a curva do tempo de vida normalizado. A dependência com a concentração, independente do comprimento de onda de excitação, é similar ao encontrado para o vidro ZBLAN: Nd^{3+} . Os resultados estão todos resumidos na Tabela 3.2.

Figura 3.13: Tempo de vida normalizado, τ/τ_0 , e eficiência quântica de fluorescência, η , como função da concentração de Nd^{3+} no vidro GaLaS.

GaLaS (% molar)	τ (μ s)	$\lambda_e = 514$ nm		$\lambda_e = 814$ nm	
		Θ (W^{-1})	η	Θ (W^{-1})	η
0	-	220 ± 10	-	-	-
0,05 Nd ₂ S ₃	75	157 ± 9	0,37 ± 0,09	39 ± 2	0,92 ± 0,02
0,2 Nd ₂ S ₃	76	155 ± 9	0,38 ± 0,09	34 ± 2	0,94 ± 0,02
1,0 Nd ₂ S ₃	70	160 ± 10	0,35 ± 0,09	42 ± 2	0,90 ± 0,03
2,0 Nd ₂ S ₃	52	176 ± 10	0,25 ± 0,09	68 ± 4	0,77 ± 0,04

Tabela 3.2: Tempo de vida, τ , Θ e η em função da concentração de dopante no vidro GaLaS.

3.5. Conclusões do capítulo

Neste Capítulo foram apresentados dois métodos distintos para determinar a eficiência quântica de fluorescência de materiais dopados com Nd^{3+} : o método convencional, que usa amostra referência, e o método “multiwavelength” que não necessita de amostra referência. Os dois métodos foram aplicados nos vidros calcogenetos (GaLaS:Nd^{3+}), fluoreto (ZBLAN:Nd^{3+}) e aluminato de cálcio, e também no cristal YAG:Nd^{3+} . O confronto dos resultados da eficiência quântica mostrou uma boa concordância. Pode-se concluir que o fato do método “multiwavelength” não necessitar de amostra referência o coloca em vantagem diante do método convencional, pois um maior número de amostras altamente transparentes tornam possíveis de serem estudadas pela espectrometria de LT. Vale destacar que o método “multiwavelength” é uma boa ferramenta para estudar o Nd^{3+} pelo fato de que, independente do comprimento de onda da excitação, o sistema sempre tende a decair a partir do nível metaestável $^4\text{F}_{3/2}$. Infelizmente isto não ocorre em todos os íons, como por exemplo o Tm^{3+} e o Er^{3+} , que apresentam luminescência partindo de diferentes níveis de energia.

Os resultados da eficiência quântica de fluorescência dos vidros foram comparados com os valores calculados pelo método Judd Ofelt, os quais estão em bom acordo dentro do erro experimental. Para baixas concentrações de Nd^{3+} , a eficiência quântica é ~ 1 e decresce com o aumento da concentração devido ao processo de relação cruzada, muito comum na maioria de sólidos dopados com íons terras-raras.

O estudo da forma de linha da LT mostrou informações quantitativas sobre os mecanismos de fluorescência no vidro $\text{GaLaS:0,2 \% Nd}^{3+}$. O espectro da LT se

assemelhou muito ao espectro de absorção para $\lambda_e > 596$ nm, onde a absorção do vidro é tipicamente menor que 1 cm^{-1} . Neste intervalo, a eficiência quântica de fluorescência é aproximadamente igual a unidade. Portanto, para energias maiores ($\lambda_e > 596$ nm) a eficiência quântica decresce para um valor mínimo de 0,2 e depois se estabiliza em $\sim 0,4$ para excitações na região de Urbach (501, 514 e 528 nm). Este último valor de η nada mais é que a probabilidade de transferência da matriz para o íon, pois nestes comprimentos de onda a absorção do íon é muito pequena. Assim, pode-se dizer que a espectrometria de LT é uma técnica muito interessante para estudar transições localizadas e não localizadas em semicondutores dopados com terras-raras.

3.6. Referências

- [1] W. J. Miniscalco, "Optical and Electronic Properties of Rare Earth ions in Glasses," in *Rare Earth doped fiber lasers and amplifiers*, M. J. F. Digonnet, Ed. Stanford, California: Stanford University, 1993, pp. 19-133.
- [2] M. L. Baesso, A. C. Bento, A. A. Andrade, T. Catunda, E. Pecoraro, L. A. O. Nunes, J. A. Sampaio and S. Gama, "Absolute thermal lens to determine fluorescence quantum efficiency and concentration quenching of solids," *Phys. Rev. B.*, vol. 57, pp. 10545-10549, (1998).
- [3] S. M. Lima, A. A. Andrade, R. Lebullenger, A. C. Hernandez, T. Catunda and M. L. Baesso, "Multiwavelength thermal lens determination of fluorescence quantum efficiency of solids: Application to Nd^{3+} -doped fluoride glass," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 78, pp. 3220-3222, (2001).
- [4] S. M. Lima, A. S. S. de Camargo, L. A. O. Nunes, T. Catunda and D. W. Hewak, "Fluorescence quantum efficiency measurements of excitation and nonradiative deexcitation processes of rare earth 4f-states in chalcogenide glasses," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 81, pp. 589-591, (2002).

- [5] B. R. Judd, "Optical absorption intensities of rare-earth ions," *Phys. Rev.*, vol. 127, pp. 750, (1962).
- [6] G. S. Ofelt, "Intensities of crystal spectra of rare-earth ions," *J. Chem. Phys.*, vol. 37, pp. 511, (1962).
- [7] S. M. Lima, J.A. Sampaio, T. Catunda, A.C. Bento, L.C.M. Miranda, and M.L. Baesso, "Mode-mismatched thermal lens spectrometry for thermo-optical properties measurements in optical glasses: a review," *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 273, pp. 215-227, (2000).
- [8] S. M. Lima, T. Catunda, R. Lebullenger, A. C. Hernandez, M. L. Baesso, A. C. Bento and L. C. M. Miranda, "Temperature dependence of thermo-optical properties of fluoride glasses determined by thermal lens spectrometry," *Phys. Rev. B*, vol. 60, pp. 15173-15178, (1999).
- [9] R. Balda, J. Fernández, A. Mendioroz, J. I. Adam and B. Boulard, "Temperature-dependence concentration quenching of Nd^{3+} fluorescence in fluoride glasses," *J. Phys. Condens. Mater.*, vol. 6, pp. 913-924, (1994).
- [10] W. M. Yen, and M. D. Levenson, *Lasers, Spectroscopy and New Ideas*, vol. 54. New York: Springer-Verlag, (1987).
- [11] A. A. Andrade, S. M. Lima, V. Pilla, J. A. Sampaio, T. Catunda and M. L. Baesso, "Fluorescence quantum efficiency measurements using the thermal lens technique," *Rev. of Sci. Instrum.*, vol. 74, pp. 857-859, (2003).
- [12] A. Rosencwaig, and E.A. Hildum, " Nd^{3+} fluorescence quantum efficiency measurements with photo-acoustics," *Phys. Rev. B*, vol. 23, pp. 3301-3307, (1981).
- [13] T. Schweizer, P. E.-A. Möbert, J. R. Hector, D. W. Hewak, W. S. Brocklesby, D. N. Payne, and G. Huber, "Optical measurement of Narrow Band Rare-Earth 4f Levels with Energies Greater than the Band Gap of the Host," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 80, pp. 1537-1540, (1998).
- [14] S. G. Bishop, D.A. Turnbull and B.G. Aitken, "Excitation of rare earth emission in chalcogenide glasses by broadband Urbach edge absorption," *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 266-269, pp. 876-883, (2000).
- [15] N. F. Mott, E.A. Davids and R.A. Street, *Philos. Mag.*, vol. 32, pp. 961, (1975).

- [16] S. Q. Gu, D. A. Turnbull, and S. G. Bishop, "Broad-band excitation of Pr^{3+} luminescence by localized gap state absorption in $\text{Pr}:\text{As}_{12}\text{Ge}_{33}\text{Se}_{55}$ glass," *IEEE Phot. Technol. Lett.*, vol. 8, pp. 260-262, (1996).
- [17] S. Q. Gu, S. Ramachandran, E. E. Reuter, D. A. Turnbull, J. T. Verdeyen, and S. G. Bishop, "Photoluminescence and excitation spectroscopy of Er-doped As_2S_3 glass: Novel broad band excitation mechanism," *J. Appl. Phys.*, vol. 77, pp. 3365-3371, (1995).
- [18] A. Taguchi, H. Nakagome, and K. Takahei, "Thermal quenching mechanism of Yb intra-4f-shell luminescence in InP," *J. Appl. Phys.*, vol. 70, pp. 5604-5607, (1991).
- [19] A. Taguchi, M. Taniguchi, and K. Takahei, "Direct verification of energy back transfer from Yb 4f-shell to InP host," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 60, pp. 965-967, (1992).
- [20] A. Taguchi, and K. Takahei, "Band-edge-related luminescence due to the energy backtransfer in Yb-doped InP," *J. Appl. Phys.*, vol. 79, pp. 3261-3266, (1996).
- [21] D. A. Turnbull, S.Q. Gu and S.G. Bishop, "Photoluminescence studies of broadband excitation mechanisms for Dy^{3+} emission in $\text{Dy}:\text{As}_{12}\text{Ge}_{33}\text{Se}_{55}$ glass," *J. Appl. Phys.*, vol. 80, pp. 2436-2441, (1996).
- [22] D. A. Turnbull, and S. G. Bishop, "Effect of transition metal co-doping on broad band luminescence excitation mechanism in rare earth-doped chalcogenide glasses," *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 213&214, pp. 288-294, (1997).
- [23] D. A. Turnbull, and S. G. Bishop, "Rare earth dopants as probes of localized states in chalcogenide glasses," *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 223, pp. 105-113, (1998).
- [24] T. Schweizer, "Glasses and Rare Earth-Doped Glasses for Optical Fibres," in *Properties, Processing and Applications of Glass and Rare Earth-Doped Glasses for Optical Fibres*, D. Hewak, Ed. Southampton: INSPEC, 1998, pp. 320 - 325.
- [25] R. S. Quimby, and W. M. Yen, "Photoacoustic measurement of absolute quantum efficiencies in solids," *Opt. Lett.*, vol. 3, pp. 181-183, (1978).

- [26] S. M. Lima, J.A. Sampaio, T. Catunda, A.S.S. de Camargo, L.A.O. Nunes, M.L. Baesso, and D.W. Hewak, "Spectroscopy, Thermal and Optical Properties of Nd³⁺ Doped Chalcogenide Glasses," *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 284, pp. 274-281, (2001).

Capítulo 4

Técnica “Z-scan”: ótica não-linear

A caracterização das propriedades óticas não-lineares dos materiais é muito importante porque pode informar sobre suas operações em diversas aplicações. Por exemplo, em sólidos dopados usados como meio ativo em uma cavidade laser as ondas aprisionadas produzem redes de interferência que causam auto-focalização, efeitos de modulação de fase temporal e espacial que afetam o funcionamento do laser. Pensando nisto, algumas propriedades óticas não-lineares de vidros e cristais dopados com Nd^{3+} foram estudados com a técnica “Z-scan” e os resultados obtidos são apresentados neste capítulo.

4.1. Introdução

Na ótica linear se estuda como as propriedades óticas da matéria variam com a frequência (ou comprimento de onda) da luz, mas não com sua intensidade. Por outro lado, na ótica não-linear se estuda os fenômenos que ocorrem quando uma radiação luminosa intensa incide em um material alterando suas propriedades óticas. Tipicamente, somente um laser tem intensidade suficiente para modificar as propriedades óticas dos materiais. Portanto, este campo de pesquisa só ganhou impulso com o aparecimento do laser.

Para descrever como uma radiação laser pode alterar as propriedades óticas de um material é preciso analisar como o momento de dipolo por unidade de volume (polarização) de um material depende do campo elétrico aplicado. No caso da ótica convencional (ótica linear), a polarização, P , depende linearmente do campo, E , de forma que

$$\vec{P}(t) = \chi^{(1)} \vec{E}(t) \quad (4.1)$$

com a constante de proporcionalidade $\chi^{(1)}$ sendo conhecida como a susceptibilidade elétrica linear do material. Em ótica não-linear portanto, termos de mais alta ordem na susceptibilidade $\chi(\vec{E})$ precisa ser considerados, de forma que [1]

$$\chi(\vec{E}) = \chi^{(1)} + \chi^{(2)} \vec{E} + \chi^{(3)} \vec{E} \vec{E} + \dots \quad (4.2)$$

As quantidades $\chi^{(2)}$ e $\chi^{(3)}$ são conhecidas como as susceptibilidades óticas não-lineares de segunda e terceira ordem, respectivamente. Assim, a polarização que descreve a resposta ótica dada pelo sistema pode ser generalizada por uma série de potência com o campo elétrico, ou seja

$$\vec{P}(t) = \chi^{(1)} \vec{E}(t) + \chi^{(2)} \vec{E}(t) \vec{E}(t) + \chi^{(3)} \vec{E}(t) \vec{E}(t) \vec{E}(t) + \dots \quad (4.3)$$

Em muitos meios não-lineares $\chi^{(2)} = 0$ por razões de simetria. Logo, em casos onde $\chi^{(2)} = 0$ e $\chi^{(3)} \neq 0$ pode-se perceber pela Eq. (4.2) que a susceptibilidade é linearmente dependente com E^2 , ou com a intensidade de luz, I , pois $I \propto E^2$. Assim, uma vez que a susceptibilidade elétrica é proporcional ao índice de refração, pode-se esperar que a presença de ordens superiores na susceptibilidade devido ao campo altera também o índice de refração do meio. Devido a isso, é comum encontrar na literatura uma

definição para o índice de refração não-linear em um meio tipo Kerr como $n = n_o + n_2 I$, sendo $n_o \gg \Delta n$ o índice de refração do material na ausência do campo de radiação e $\Delta n = n_2 I$ a variação do índice de refração com a intensidade de luz. O índice de refração não-linear, $n_2 = n_2' - i n_2''$, com n_2' e n_2'' sendo as partes real e imaginária, as quais estão diretamente relacionadas às partes real e imaginária da susceptibilidade do meio.

A Figura 4.1 mostra como exemplo, um sistema parcial de níveis de energia para facilitar o entendimento do efeito não-linear eletrônico em sólidos dopados. O nível representado pela letra “g” indica o estado fundamental ou de menor energia do sistema, enquanto que as letras “i” e “ex” indicam os níveis de maior energia denominados intermediário e metaestável, respectivamente. Inicialmente, quando o sistema é excitado com uma radiação laser $h\nu = E_i - E_g$, rapidamente o estado fundamental sofre uma “depopulação” e consequentemente o nível intermediário *i* sofre um aumento momentâneo de população¹. Como o tempo de vida deste nível é muito curto (em geral da ordem de nanossegundos), rapidamente o sistema relaxa não-radiativamente para o nível metaestável *ex*. A diferença de energia entre os estados *i* e *ex* é convertida ao material em forma de energia vibracional, ou seja, energia térmica. Como o estado metaestável apresenta um tempo de vida relativamente longo², o sistema então tende a permanecer excitado por um intervalo de tempo maior, provocando assim um aumento na sua densidade de população. A partir do nível metaestável o sistema pode retornar ao estado fundamental emitindo fótons (transição radiativa) ou via fônons (emissão não-radiativa).

¹ Vale destacar que esta depopulação do nível fundamental e a conseqüente população dos níveis intermediário e metaestável são dependentes da intensidade da radiação incidente.

² No caso de materiais dopados com Nd^{3+} , o nível metaestável apresenta tempo de vida de algumas centenas de microsegundos, e no caso do Cr^{3+} , o tempo de vida pode chegar a alguns milissegundos.

Figura 4.1: Diagrama de energia de um sistema genérico.

Percebe-se então que na presença de uma radiação luminosa há uma redistribuição de população entre os estados excitado ex e fundamental g , de forma que a susceptibilidade elétrica do meio passa a ser escrita como³

$$\chi = \chi_m + \chi_g + (\chi_{ex} - \chi_g) \frac{N_{ex}}{N_o} \quad (4.4)$$

com χ_m , χ_g e χ_{ex} sendo as susceptibilidades da matriz hospedeira do dopante, do estado fundamental e do estado metaestável excitado, respectivamente. N_o é a população total e N_{ex} a população do estado excitado, que foi calculado no Apêndice B resolvendo as equações de taxa para o sistema apresentado na Figura 4.1, dando

$$N_{ex} = N_o \frac{I/I_s}{1 + I/I_s} (1 - e^{-t/\tau}) \quad (4.5)$$

com $I_s = hc/\lambda\sigma_g\tau$ sendo a intensidade de saturação, h a constante de Planck, c a velocidade da luz no vácuo, σ_g a seção de choque de absorção do estado fundamental, λ o comprimento de onda da radiação laser incidente e

³ Devido ao campo elétrico, a susceptibilidade pode ser escrita como $\chi = \chi_o + \Delta\chi$, tal que pela Eq. (4.4) $\chi_o = \chi_m + \chi_g$ e $\Delta\chi = (\chi_{ex} - \chi_g)N_{ex}/N_o$.

$\tau = \tau_o / (1 + I/I_s)$ a dependência do tempo de vida com a intensidade da radiação, I , com τ_o sendo o valor do tempo de vida no limite de baixas intensidades.

Ao substituir (4.5) em (4.4) é possível escrever as partes real (n_2') e imaginária (n_2'') do índice de refração não-linear n_2 como⁴

$$n_2' = \frac{2\pi}{n_o} f_L^2 \frac{N_o \Delta\alpha}{I_s} \quad (4.6)$$

e

$$n_2'' = \frac{\lambda}{4\pi} \frac{N_o \Delta\sigma}{I_s} \quad (4.7)$$

com $f_L = (n_o^2 + 2)/3$ sendo conhecido como fator de Lorenz de correção do campo local, $\Delta\alpha = \alpha_{ex} - \alpha_g$ a diferença de polarizabilidade entre os estado excitado e fundamental e $\Delta\sigma = \sigma_{ex} - \sigma_g$ a diferença de seção de choque de absorção entre os estados excitado e fundamental.

Em resumo, foi visto que a redistribuição das populações nos estados fundamental, N_g , e excitado, N_{ex} , provoca uma alteração no índice de refração do meio, assim como no seu coeficiente de absorção A , o qual pode ser escrito como $A = N_g \sigma_g + N_{ex} \sigma_{ex}$. As expressões derivadas acima são muito importantes no estudo das propriedades óticas não-lineares dos materiais, pois elas relacionam as quantidades microscópicas ($\Delta\alpha$ e $\Delta\sigma$) com o parâmetro macroscópico n_2 , que podem ser medidos por diversos métodos, inclusive pelo método “Z-scan”, que foi utilizado neste trabalho de doutoramento. Nas próximas seções serão apresentados o arranjo experimental e o modelo teórico da técnica, bem como os resultados obtidos nos

---

⁴ Todo desenvolvimento matemático para se chegar a estas equações pode ser visto no Apêndice B desta tese ou nas Ref. [2-5]

vidros aluminato de cálcio (LSCAS) e calcogeneto (GaLaS) dopados com Nd^{3+} , e também no cristal comercial $\text{YVO}_4:\text{Nd}^{3+}$.⁵

4.2. Arranjo Experimental da técnica “Z-scan”

Na Figura 4.2 é apresentado o aparato experimental da técnica “Z-scan” usado neste trabalho. Como fonte de excitação no meio não-linear foi usado um laser sintonizável de Ti:safira. Alguns centímetros (~ 60 cm) depois da amostra é colocado o divisor de feixe para que o sinal da luz transmitida possa ser coletado nos dois detetores (D_1 e D_2). Em frente ao detetor D_2 é colocada uma íris de abertura ajustável para que apenas parte da radiação seja coletada. Desta forma, no detetor D_2 o que se mede é a variação de fase devido à distribuição de população. Já no detetor D_1 , toda a radiação laser transmitida é coletada indicando que tanto a contribuição da população quanto a do processo de absorção do estado excitado estão presentes. Assim, em uma medida “Z-scan” convencional o sinal detectado em D_1 (fenda aberta, $S_1 = 100\%$) é proporcional à parte imaginária n_2'' do índice de refração não-linear, enquanto que no detetor D_2 (fenda fechada, $S_2 = 50\%$) o sinal medido contém as contribuições real e imaginária (n_2' e n_2'') do índice de refração não-linear⁶. Desta forma, normalizando o sinal da fenda fechada pelo da fenda aberta (S_2/S_1) é possível separar as duas contribuições.

O que difere os experimentos de “Z-scan” e de lente térmica (LT) apresentado no Capítulo 2, é que neste último a amostra permanece fixa na posição

⁵ A procedência dos vidros estudados, bem como suas completas composições podem ser encontradas no Apêndice A.

⁶ Os sinais detectados nos detetores com e sem a íris são citados na literatura como fendas fechada (S_2) e aberta (S_1), respectivamente. Geralmente a íris é ajustada para que 50% do sinal seja detectado.

focal do feixe de excitação, enquanto que no “Z-scan”, como o próprio nome diz, a amostra se desloca ao longo do feixe passando pela posição focal da lente L_1 .

Figura 4.2: Aparato experimental da técnica “Z-scan”. Os componentes denominados pela letra *E* são espelhos, *L* são lentes, *DF* é um divisor de feixe e *D* são detetores.

Como discutido na seção anterior, a excitação de um meio não-linear por uma radiação laser redistribui a população dos estados de energia do material, de forma que a sua susceptibilidade é alterada e consequentemente o seu índice de refração. A consequência é uma variação na fase similar a de uma lente esférica, ou seja, dependendo do material pode convergir ou divergir o feixe⁷. A Figura 4.3 serve para ajudar no entendimento do procedimento experimental da técnica “Z-scan”. O esquema representa o caso particular da medida com a fenda fechada ($S_2 = 50\%$). Na parte (a) da figura, quando a amostra se encontra em uma posição $z \ll 0$, isto é, bem afastada da posição focal do feixe de laser, a normalização dos sinais detectados nos tempos final e inicial $I(t_f)/I(t_i)$ é aproximadamente 1 pois neste ponto nenhum sinal é

⁷ Este efeito é semelhante ao da LT apresentado anteriormente, isto é, o feixe propagado ora diverge, ora converge, dependendo do material. Na LT a variação do índice de refração se deve ao calor gerado no material pela radiação laser; no caso do experimento atual, a variação no índice de refração se deve à distribuição de população no sistema, e por isso é chamado de efeito de “Lente de População” (LP).

gerado no material⁸. Ao passo que a amostra vai se aproximando da posição focal (parte (b)), a normalização $I(t_f)/I(t_i)$ é menor que 1 (para este exemplo particular). Em $z = 0$ porém (parte (c)), a normalização dos sinais novamente é igual a 1 por que, como se sabe, neste ponto a divergência ou convergência do feixe é muito difícil de ser detectada. Para $z > 0$ (parte (d)) o sinal se inverte, ou seja, a intensidade no tempo final $I(t_f)$ é maior que a intensidade no tempo inicial $I(t_i)$ de forma que a razão $I(t_f)/I(t_i)$ é maior que 1. Como resultado final desta varredura o que se obtém é uma curva “Z-scan” semelhante à mostrada na parte (e) da Figura 4.3 para o caso de $n_2 > 0$ (linha grossa). Ela representa a variação da transmitância ΔT ao longo da direção de propagação do feixe. No caso de amostras com $n_2 < 0$ o sinal detectado é o inverso do descrito neste procedimento, semelhante ao mostrado pela linha fina na parte (e) da Figura 4.3.

A variação de transmitância $\Delta T = I(t_f)/I(t_i)$ do sinal medido com a fenda aberta ($S_1 = 100\%$) é proporcional à seção de choque de absorção do estado excitado, σ_M . Logo, quando a amostra passa pela posição focal do feixe de laser a população do estado excitado atinge seu valor máximo⁹. Assim, em uma varredura Z, a variação da transmitância tem comportamento de um meio absorvedor¹⁰. Por outro lado, vale lembrar que nem todos materiais dopados apresentam absorção do estado excitado. Neste caso, independente da variação na população do estado excitado quando a amostra passar pela posição focal, nenhuma variação da transmitância será detectado na fenda aberta.

⁸ A aquisição dos sinais das fendas aberta e fechada nos tempos final (t_f) e inicial (t_i), bem como a normalização $I(t_f)/I(t_i)$, é feita por um programa desenvolvido no próprio grupo.

⁹ Na posição focal do feixe laser o raio é mínimo e consequentemente a intensidade é máxima.

¹⁰ A curva ΔT vs Z obtida com a fenda aberta para materiais com absorção do estado excitado são semelhantes a curvas Lorentzianas. Isto por que na fenda aberta todo o sinal está sendo detectado e não mais 50% como no caso da fenda fechada.

Figura 4.3: Representação esquemática do procedimento experimental da técnica “Z-scan”. As partes (a), (b), (c) e (d) mostram as diferentes posições da amostras desde muito antes da posição focal ($z = 0$) até além dela. No lado direito da figura é esquematizado a forma da curva mostrada no osciloscópio para as diferentes posições da amostra. O princípio básico do experimento é medir e normalizar os sinais nos tempos t_i e t_f . Como resultado final da varredura o que se obtém são as curvas mostradas na parte (e). Para o exemplo descrito, o material apresenta $n_2 > 0$ (linha grossa). No caso contrário ($n_2 < 0$) a curva obtida é semelhante à linha fina da parte (e) da figura.

4.3. Tratamento teórico da técnica “Z-scan”

O modelo teórico da técnica “Z-scan” que será apresentado foi primeiramente publicado por Sheik-Bahae e colaboradores no início da década passada [6-8]. A idéia geral do modelo é escrever uma equação para a variação de transmitância no

campo distante, devido à diferença de fase induzida no feixe de laser após este passar pelo meio não-linear. Sendo o perfil de intensidade radial de um feixe gaussiano escrito como $I = I(r, z)$, com r sendo o raio e z a distância da amostra ao ponto de máxima intensidade axial, é esperado que quando ele incidir em um meio não-linear haverá a criação de um perfil de índice de refração no meio que também será gaussiano, dado por $\Delta n(r, z) = n_2 I(r, z)$, com $I(r, z) \propto |E(r, z)|^2$. Por conveniência, o perfil de fase $\Delta\phi$ pode ser escrito em termos das variáveis adimensionais $x = Z/Z_c$ e $y = r/w$ ao invés de Z e r , com Z_c sendo o parâmetro confocal e w o raio do feixe gaussiano¹¹. Logo,

$$\Delta\phi(y) = \Delta\phi_o(x)e^{-2y^2} \quad (4.8)$$

com

$$\Delta\phi_o(x) = \frac{\Delta\Phi_o}{(1+x^2)}. \quad (4.9)$$

Uma vez que

$$\Delta\phi_o(x) = kL_{eff}n_2 \left(\frac{2P}{\pi w^2(x)} \right), \quad (4.10)$$

e sendo $w^2(x) = w_o^2(1+x^2)$, é fácil observar que em $x = 0$, $\Delta\phi_o = \Delta\Phi_o$, ou seja,

$$\Delta\Phi_o = kL_{eff}n_2 \frac{2P}{\pi w_o^2}. \quad (4.11)$$

Nestas equações, k é vetor de onda da luz ($k = 2\pi/\lambda$).

---

¹¹ A variável adimensional $x = Z/Z_c$ é igual à variável V definida no modelo de lente térmica. Por conveniência, aqui será representado pela letra x .

Sheik-Bahae e colaboradores usaram a teoria baseada no método da decomposição gaussiana para escrever a expressão geral utilizada no modelo de “Z-scan” como [9]

$$T(x, \Delta\Phi_o) = 1 - \frac{4\Delta\Phi_o x}{(x^2 + 9)(x^2 + 1)}. \quad (4.12)$$

Esta equação tem a forma característica (dispersiva) mostrada na Figura 4.3 (parte e), com dois extremos: um máximo, chamado de posição de pico, e um mínimo, posição de vale, dados por $Z = \pm 0,858 Z_c$, de forma que a separação entre o pico e o vale é $\Delta Z_{pv} \sim 1,7 Z_c$. Lembrando que a curva “Z-scan” na Figura 4.3 é obtida colocando uma íris com orifício circular de raio r_a na frente do detetor (fenda fechada, $S_2 = 50\%$), pode-se dizer então que o sinal medido é a integral do perfil de intensidade em toda a área do orifício. Logo, sendo w_l o valor do raio do feixe na posição do detetor, a transmissão linear da abertura é dada por $S = 1 - \exp(-2r_a^2 / w_l^2)$. Cálculos numéricos indicam que quando o tamanho da abertura é levado em consideração, a Eq. (4.12) precisa ser corrigida por um fator de abertura dado por $(1 - S)^{0,25}$ [7]. Neste caso, a variação de transmissão entre o pico e o vale, ΔT_{pv} , da curva mostrada na Figura 4.3 fica dada por [7]

$$\Delta T_{pv} \sim 0,406(1 - S)^{0,25} \Delta\Phi_o. \quad (4.13)$$

Através da curva obtida no experimento de “Z-scan” (Figura 4.3), pode-se determinar o valor do parâmetro ΔT_{pv} e também da distância em z entre o pico e o vale, Δz_{pv} . Como $\Delta z_{pv} \sim 1,7 z_o$, pode-se determinar o valor do raio do feixe na cintura mínima, w_o , pois $w_o^2 = \lambda z_o / \pi$. Substituindo o valor de ΔT_{pv} na Eq. (4.13) encontra-se o valor de $\Delta\Phi_o$, que ao ser substituído na Eq. (4.11) juntamente com o valor obtido

de w_o , corrobora para que a parte real do índice de refração complexo, n_2' , seja determinada.

A curva obtida para meios não-lineares com absorção saturável, isto é, o sinal medido pela fenda aberta ($S_1 = 100\%$), apresenta um caracter absortivo, dependendo do material, que pode ser ajustado pela equação

$$T = 1 + \frac{\Delta A_o}{(x^2 + 1)} \quad (4.14)$$

com $\Delta A_o = (2\pi/\lambda)n_2''I_oL_{eff}$.

Toda teoria aqui apresentada é válida para intensidades de bombeio I muito menores que a intensidade de saturação I_s , ou seja $I \ll I_s$. Neste caso, se o feixe de laser apresenta um modo gaussiano, o perfil de fase provocado pelo meio não-linear também é gaussiano. Em ótica não-linear é muito importante o caso de não-linearidade saturável, onde o perfil de índice de refração deixa de ser gaussiano e passa a ser escrito como $n = n_o + n_2I/(1+I/I_s)$. Neste caso, algumas considerações precisaram ser feitas no modelo de Sheik-Bahae. Pensando nisto, no início da década passada foi desenvolvido um trabalho sobre Modulação Transversal de Fase, o qual mostrou que o efeito de saturação da não-linearidade precisa ser levado em conta para se explicar a formação de anéis e distorções no feixe do laser no campo distante [10]. Deste trabalho foi encontrado a seguinte relação empírica entre ΔT_{pv} , $\Delta\Phi_o$ e I_o/I_s :

$$\Delta T_{pv} \sim 0.406(1 - S)^{0.25} \left(1 + \frac{I_o}{I_s}\right)^{(1+S)} \frac{\Delta\Phi_o}{\left(1 + \frac{I_o}{I_s}\right)^{0.525}} \quad (4.15)$$

com $\Delta\Phi_0$ sendo o valor máximo do perfil de fase no caso não saturado. A equação acima pode ser considerada uma extensão da Eq. (4.13) para o caso de meios saturáveis.

4.4. Estudo da separação dos efeitos térmico e eletrônico

No caso da medida “Z-scan”, é sabido que quando o feixe de laser de intensidade I se propaga através do meio ótico não-linear, seu índice de refração n_0 sofre uma variação de forma que $n = n_0 + \Delta n$, com $\Delta n = n_2 I$. A contribuição da matriz (cristal ou vidro) para n_2 é rápida ($< 10^{-12}$ s) e relativamente pequena ($n_2 \sim 10^{-16}$ cm²/W), de forma que normalmente pode ser desprezada em experimentos no regime contínuo¹² (cw). Além da contribuição da matriz para n_2 , há outra contribuição devido a população do nível metaestável [11]. Esta última pode alterar o índice de refração de duas formas:

- i) termicamente (Δn_t): devido à variação térmica de n , ao “stress” induzido termicamente e à expansão térmica [12] (chamado efeito de lente térmica, LT, conforme discutido no Cap. 2);
- ii) e devido à diferença de população (Δn_p), o qual está relacionado com a diferença de polarizabilidade, $\Delta\alpha$, entre os níveis fundamental e excitado do íon ativo [13] (chamado efeito de lente populacional, LP).

Muitas vezes os sólidos dopados com íons apresentam simultaneamente os dois efeitos: LT e LP. Assim, o sinal medido pela técnica “Z-scan”, que é proporcional à diferença de fase sofrida pelo feixe transmitido na amostra, se deve às duas contribuições. Logo, para determinar o valor exato de $\Delta\alpha$ (que é proporcional a

¹² Neste trabalho foi usado como fonte de bombeio um laser cw modulado com “chopper”.

LP) de um dado material, é preciso discriminar estas contribuições. Diante disto, a técnica “Z-scan” resolvida no tempo foi usada pela primeira vez para discriminar a contribuição dos efeitos de LT e LP em sólidos dopados com Cr^{3+} e Nd^{3+} , durante o trabalho de mestrado do estudante A. A. Andrade, em 1997 [2, 14, 15]. Em seu trabalho, Andrade mostrou que é possível discriminar os dois efeitos (LT e LP) temporalmente, usando um “chopper”. Isto foi possível por que as respostas temporais dos efeitos de LT e LP são diferentes: para o efeito de LT o tempo de resposta é o tempo característico de formação da lente térmica, t_c , e para o efeito de LP o tempo de resposta é da ordem do tempo de vida, τ , do nível metaestável¹³. Assim, se para um certo material o valor de t_c for longo (por exemplo, alguns milissegundos) e τ for curto (alguns microsegundos), é possível medir os efeitos de LT e LP variando a frequência do “chopper”: na frequência baixa tem-se o sinal da LT e na alta o de LP. Mas nem sempre é fácil discriminar estes efeitos, conforme será discutido a seguir.

Para se ter idéia dos diferentes tempos de formação dos efeitos, na Tabela 4.1 são listados os valores da difusividade térmica D , t_c e τ para alguns materiais dopados com Nd^{3+} e Cr^{3+} encontrados na literatura. Para calcular t_c foi usado a relação $t_c = w_o^2/4D$ com $w_o = 20 \mu\text{m}$, que é próximo do valor experimental. Pela tabela nota-se que para um mesmo íon (Cr^{3+} , por exemplo) o tempo de formação da LT e da LP são fortemente dependentes da matriz. No rubi, o tempo de formação da LT é muito mais rápido que o tempo de formação da LP ($t_c \ll \tau$), enquanto que no $\text{SrAlF}_5:\text{Cr}^{3+}$, $t_c > \tau$. Tomando ainda como exemplo o rubi, embora t_c seja muito

¹³ Vale lembrar que o primeiro trabalho mostrando que o tempo de resposta da LP é da ordem de τ foi feito por Eichler em 1967 [1]. Neste trabalho o autor fez a primeira demonstração experimental do “fenômeno de grade” no rubi, a qual mostrou que a variação no índice de refração era devido à população do estado excitado do íon, logo, devido à LP.

diferente de τ , não é possível discriminar temporalmente os efeitos devido ao seu alto valor de D (0,13 cm²/s), implicando em baixo efeito de LT. No caso do ZBLAN:Nd³⁺ tem-se o contrário, ou seja, muito baixo valor de difusividade térmica, implicando em um valor muito alto para o efeito de LT.

Amostras	D (cm ² /s)	t_c (μs)	τ (μs)	Ref.
Rubi	0,13	7,7	3800	[16]
(Al ₂ O ₃ :Cr ³⁺)				
SrAlF ₅ :Cr ³⁺	0,0065	154	93	[2]
YAG:Nd ³⁺	0,046	21,7	210	[11]
ZBLAN:Nd ³⁺	0,003	333	520	[17]

Tabela 4.1: Valores da difusividade térmica, D , do tempo de formação da lente térmica, t_c , e do tempo de formação do efeito de lente populacional (que é da ordem do tempo de vida), τ , para o rubi, SrAlF₅, YAG e ZBLAN. Os valores foram encontrados nas referências citadas na tabela.

É possível escrever uma equação que relaciona as diferenças de fase devido ao efeito térmico, $\Delta\Phi_t$, e devido ao efeito populacional, $\Delta\Phi_p$, para se ter uma idéia da ordem de grandeza das contribuições. Esta equação, no estado estacionário ($t \gg t_c$ ou τ) e no regime de baixa intensidade ($I \ll I_s$) tem a forma [2, 14]

$$\frac{\Delta\Phi_p}{\Delta\Phi_t} = \left(\frac{7,85\pi\lambda_e}{\varphi w_o^2 hc} \right) \left(\frac{f_L^2 \tau \Delta\alpha}{n_o} \right) \left(\frac{K}{ds/dT} \right)$$

(4.16)

com λ_e sendo o comprimento de onda do laser de excitação, $\varphi = 1 - \eta(\lambda_e \times \langle \lambda_{em}^{-1} \rangle)$ a fração da energia absorvida e convertida em calor, η a eficiência quântica de fluorescência, $\langle \lambda_{em} \rangle$ o comprimento de onda médio de emissão, w_o é o raio do feixe na amostra, h a constante de Plank, c a velocidade da luz no vácuo, $f_L = (n_o^2 + 2)/3$ o

fator de correção do campo local de Lorenz, n_o é o índice de refração linear, τ é o tempo de vida do nível metaestável, $\Delta\alpha$ é a diferença de polarizabilidade entre os estados excitado e fundamental, K é a condutividade térmica e ds/dT é a taxa de variação do caminho ótico com a temperatura. Pode-se interpretar a Eq. (4.16) da seguinte forma: todos os termos do lado direito da igualdade dependem da matriz hospedeira, no entanto, o segundo termo é proporcional ao efeito LP, pois depende de $\Delta\alpha$ e de τ , e o terceiro termo é inversamente proporcional ao efeito LT, que está diretamente relacionado com ds/dT . Na Tabela 4.2 estão listados os valores de K , ds/dT , $\Delta\alpha$ e o valor calculado para a razão $\Delta\Phi_p/\Delta\Phi_t$ de alguns importantes materiais encontrados na literatura. No caso do rubi, o valor da razão $\Delta\Phi_p/\Delta\Phi_t$ mostra que o efeito de LT é totalmente desprezível. Por outro lado, o valor encontrado para o vidro ZBLAN:Nd³⁺ (<0,03) mostra o quanto é difícil medir o efeito de LP e, consequentemente, determinar $\Delta\alpha$ deste material. No caso dos cristais SrAlF₅:Cr³⁺ [18] e YAG:Nd³⁺ porém, a discriminação dos dois efeitos foi possível por terem a mesma ordem de grandeza.

Amostras	K (W/Kcm)	ds/dT 10^{-6} (K ⁻¹)	$\Delta\alpha$ 10^{-25} (cm ³)	$\Delta\Phi_p/\Delta\Phi_t$	Ref.
Rubi (Al ₂ O ₃ :Cr ³⁺)	0,42	18,3	1,7	995	[16]
SrAlF ₅ :Cr ³⁺	0,017	-1,0	0,3	1,9	[2]
YAG:Nd ³⁺	0,13	15,3	0,5	8,3	[11]
ZBLAN:Nd ³⁺	0,004	-6,1	<0,02	<0,03	[17]

Tabela 4.2: Valores da condutividade térmica, K , do desvio do caminho ótico com a temperatura, ds/dT , e da polarizabilidade, $\Delta\alpha$ encontrados na literatura para alguns materiais importantes. Os valores da razão $\Delta\Phi_p/\Delta\Phi_t$ foram calculados pela Eq. (4.16).

Nos casos dos materiais onde a contribuição térmica é muito grande, mesmo na alta frequência do “chopper”, é possível estimar a contribuição dos efeitos. Para isto, uma expressão matemática correspondente à soma das variações da transmitância no caso LP e LT foi escrita como [2]

$$\Delta T = \left\{ \frac{4\Delta\Phi_o x [1 - e^{-t/\tau}]}{(1 + x^2)(9 + x^2)} \right\} + \left\{ \theta \tan^{-1} \left[\frac{2x}{(9 + x^2)t_c / 2t + 3 + x^2} \right] \right\}. \quad (4.17)$$

O primeiro termo do lado direito desta equação corresponde à contribuição da LP e o segundo termo à contribuição da LT¹⁴. O parâmetro θ é proporcional à diferença de fase sofrida pelo feixe do laser devido à LT. Na próxima seção esta equação será usada para estimar as contribuições dos efeitos nos vidros aluminato de cálcio e calcogeneto dopados com Nd³⁺ e também no cristal YVO₄:Nd³⁺.

4.5. Resultados de n_2 , $\Delta\alpha$ e $\Delta\sigma$

A Figura 4.4 apresenta as curvas “Z-scan” obtidas para o vidro GaLaS:1% de Nd³⁺ nas frequências alta ($f = 810$ Hz) e baixa ($f = 21$ Hz), excitando-o com o laser de Ti:safira em 814 nm¹⁵ e com potência de bombeio $P = 8,2$ mW. Os tempos inicial e final da medida em 21 Hz foram 2 e 20 ms, respectivamente, e na frequência alta foram 40 e 440 μ s.

¹⁴ O primeiro termo do lado direito da equação foi apresentada na seção anterior deste capítulo e foi definida por Sheik-Bahae *et al* [7]. Já o termo da LT foi definido por Shen *et al* [9] e descreve o comportamento do efeito térmico, conforme visto anteriormente. Aqui, o parâmetro m da técnica de LT que correspondente à razão entre os raios dos feixes de prova e de excitação na posição da amostra, foi definido como 1 por se tratar de um experimento com feixe único. Além disso, o parâmetro V da equação da LT foi redefinido como x .

¹⁵ Este comprimento de onda corresponde à excitação no nível $^4F_{5/2}$ do íon Nd³⁺.

Figura 4.4: Curva característica de “Z-scan” para o vidro GaLaS:1% de Nd^{3+} . O vidro foi excitado com uma potência de 8,2 mW em 814 nm.

Tomando os valores de ΔT_{pv} das curvas acima e sendo conhecido o valor do tempo característico de formação da lente térmica, t_c , neste vidro, foi possível estimar as curvas da LP e da LT através da Eq.(4.17). A curva da LT é obtida fazendo $\Delta\Phi_o = 0$ na Eq. (4.17) e a da LP o contrário, isto é, $\theta = 0$. Os resultados são mostrados na Figura 4.5, onde na parte (a) têm-se as curvas para baixa frequência e em (b) para alta frequência. Para a frequência alta a curva que considera a contribuição dos dois efeitos (LT + LP) também foi obtida.

Figura 4.5: Simulações teóricas das contribuições dos efeitos térmico (LT) e de população (LP) nas frequências baixa (a) e alta (b) para o vidro GaLaS:1% Nd^{3+} . Na parte (b) também é mostrado a curva que representa a soma dos dois efeitos.

Observa-se então que em $f = 21$ Hz (a), o sinal da LP é muito pequeno e por isso foi multiplicado por $\sim 10^{12}$ para facilitar a comparação visual. Neste caso o sinal de LT é muito maior que o da LP, de forma que o efeito não linear devido à distribuição de população do sistema pode ser desprezado. Na frequência alta porém, observa-se que o sinal ΔT_{pv} da curva da LP corresponde a aproximadamente 14% do sinal total (LT + LP). Assim, mesmo na frequência alta, a curva obtida experimentalmente tem grande contribuição do efeito térmico ($\sim 86\%$), diferentemente do que foi obtido por Andrade no vidro fluoreto InSBZnGdN:Nd³⁺ [2, 14, 15], onde foi observado que medindo nas frequências alta e baixa do “chopper” era possível discriminar completamente as duas contribuições. Considerando então que a contribuição do efeito de LP é de apenas 14% do valor de ΔT_{pv} medido para a frequência alta, o que corresponde a $2,07 \times 10^{-3}$ unid. arb., e sendo $I_o = 190,4$ W/cm², $S = 0,5$ e $I_s = 57$ KW/cm², pôde-se calcular $\Delta \Phi_o = 6,08 \times 10^{-3}$ unid. arb. pela Eq. (4.15). Substituindo este valor na Eq. (4.11), juntamente com $L_{eff} = 0,074$ cm é possível determinar a parte real do índice de refração não-linear, $n_2' = 9,4 \times 10^{-9}$ cm²/W. Sendo o fator de Lorentz deste vidro igual a 2,75 e a concentração total de íons igual a $N_o = 1,74 \times 10^{20}$ cm⁻³, pode-se substituir ambos valores na Eq. (4.6) para obter a diferença de polarizabilidade entre os níveis excitado e fundamental, $\Delta \alpha = 1,6 \times 10^{-25}$ cm³. Comparando este valor de $\Delta \alpha$ com os valores de diversos vidros medidos por Powell em 1990, observa-se que este é, consideravelmente, muito maior [13]. Provavelmente, isto se deve ao fato de os calcogenetos apresentarem bandas de absorção no visível, conforme mostrado no espectro de absorção deste vidro no Capítulos 3. A proximidade da banda com o

nível metaestável $^4F_{3/2}$ do Nd^{3+} faz com que a força de oscilador entre a banda e o nível do íon seja muito grande, e consequentemente, $\Delta\alpha$.

Para o vidro GaLaS: Nd^{3+} não foi obtido nenhum sinal na fenda aberta. Isto não implica dizer que o vidro não apresenta absorção do estado excitado, mas sim, que a potência usada neste experimento para excitar o vidro foi muito baixa (8,2 mW) e portanto poucos íons foram excitados ao nível metaestável $^4F_{3/2}$ do Nd^{3+} . Além disso, o tempo de vida deste nível é muito curto ($\sim 70 \mu s$) indicando que é muito difícil aumentar consideravelmente a população do nível metaestável. O valor de potência usado foi limitado pela amplitude do sinal da LT, o qual não pode ser muito grande. Por exemplo, para esta potência o sinal de LT calculado foi $\theta = 0,25$ rad, o que já é um valor muito alto¹⁶. Uma alternativa seria medir outra amostra com menor concentração de Nd^{3+} , de forma que a absorção em 814 nm seja menor e consequentemente o sinal θ ¹⁷.

Medidas “Z-scan” foram também realizadas no vidro aluminato de cálcio (LSCAS) dopado com Nd^{3+} e no cristal $YVO_4:Nd^{3+}$. O aluminato foi excitado com o laser de Ti:safira em 810 nm e com potência de excitação de $P = 256$ mW. Já o cristal $YVO_4:Nd^{3+}$ foi excitado em 808 nm com $P = 125$ mW. Estes comprimentos de onda foram sintonizados de forma que o nível intermediário $^4F_{5/2}$ fosse excitado. Na baixa frequência o sinal da fenda aberta não foi observado para ambos materiais, porém, o sinal da fenda fechada foi observado e as formas das curvas são muito semelhantes à do vidro GaLaS: Nd^{3+} na baixa frequência. Fazendo a simulação

¹⁶ Costuma-se usar valores de θ menores que 0,20, pois segundo o modelo teórico da LT para $\theta > 0,20$ outros efeitos começam a influenciar no calor gerado no material tornando o sistema mais complexo para ser analisado pelo modelo de Shen [9].

¹⁷ O sinal da LT, θ , é proporcional à potência incidente, P , ao coeficiente de absorção linear, A_e , e à espessura da amostra, L .

matemática para o caso da fenda fechada foi constatado que o efeito da LT também é bem maior que o de LP, como o observado para o calcogeneto: Nd^{3+} , de forma que para baixas frequências do “chopper” somente a LT é observada em ambos materiais.

Na Figura 4.6 são apresentadas as curvas experimentais obtidas pela razão entre as fendas fechada e aberta (S_2/S_1) e também pela fenda aberta (S_1) para o vidro aluminato: Nd^{3+} (a) e também para o cristal $\text{YVO}_4:\text{Nd}^{3+}$ (b). As frequências usadas foram: no vidro, $f = 320$ Hz e no cristal, $f = 760$ Hz. As mesmas potências e comprimentos de onda descritos acima foram também usados nestas medidas.

Figura 4.6: Curvas experimentais obtidas pela razão entre as fendas fechada e aberta (S_2/S_1) e também pela fenda aberta para o vidro aluminato de cálcio dopado com Nd^{3+} (a) e também para o cristal $\text{YVO}_4:\text{Nd}^{3+}$ (b).

Observa-se pelas figuras que ambos materiais apresentam absorção saturada (fenda aberta). Logo, a parte imaginária do índice de refração não-linear, n_2'' , pode ser calculada tomando a amplitude do sinal transmitido, ΔA_o , e substituindo-o na Eq. (4.14). Consequentemente, a diferença de seção de choque de absorção entre os estados excitado e fundamental, $\Delta\sigma$, dos materiais foram também calculados substituindo n_2'' na Eq. (4.7).

As simulações para o aluminato e o YVO₄ na alta frequência mostraram que a contribuição da LT ainda é grande, mas mesmo assim é possível estimar que no aluminato 32% do sinal se deve a LP e no YVO₄:Nd³⁺, 41%. Usando o mesmo procedimento mostrado acima para se determinar n_2' e $\Delta\alpha$ para o vidro calcogeneto foi possível calcular estes parâmetros para os dois materiais, cujos resultados obtidos estão resumidos na Tabela 4.3. Alguns dados da tabela foram tirados das Refs. [19-21].

Material	Calcogeneto:Nd ³⁺ ($\lambda_e = 814$ nm)	Aluminato:Nd ³⁺ ($\lambda_e = 810,2$ nm)	YVO ₄ :Nd ³⁺ ($\lambda_e = 808,3$ nm)
n_o	2,5	1,65	2,0
K (10^{-3} W/cmK)	5,9	15,5	51,5
ds/dT (10^{-6} K ⁻¹)	76	8,6	15,4
τ (μ s)	70	325	100
N_o (10^{20} cm ⁻³)	1,74	0,26	0,62
A_e (cm ⁻¹)	9,6	1,0	12,3
L (cm)	0,129	0,162	0,1
σ_g (10^{-20} cm ²)	5,5	4,1	20
I_s (KW/cm ²)	63,2	18,3	12,4
n_2' (10^{-9} cm ² /W)	9,4	0,4	5,4
n_2'' (10^{-10} cm ² /W)	- * -	-0,86	-16,6
$\Delta\alpha$ (10^{-25} cm ³)	1,6	0,46	1,0
$\Delta\sigma$ (10^{-20} cm ²)	- * -	-0,94	-5,1

Tabela 4.3: Valores de índice de refração linear, n_o , condutividade térmica, K , desvio do caminho ótico com a temperatura, ds/dT , tempo de vida, τ , concentração total de Nd³⁺, N_o , coeficiente de absorção no comprimento de onda de excitação, A_e , espessura do material, L , seção de choque de absorção do estado fundamental, σ_g e a intensidade de saturação, I_s , índice de refração não-linear, n_2 , diferença de polarizabilidade, $\Delta\alpha$, e seção de choque de absorção, $\Delta\sigma$, entre os estados excitado e fundamental do íon Nd³⁺.

O resultado de $\Delta\alpha$ obtido para o cristal $\text{YVO}_4:\text{Nd}^{3+}$ está em bom acordo com o valor encontrado na literatura, que é de $0,96 \times 10^{-25} \text{ cm}^3$ [13]. Este resultado da literatura foi obtido pelo método de mistura de ondas degeneradas¹⁸. Com o resultado de $\Delta\sigma$ é possível estimar a seção de choque de absorção do estado excitado $\sigma_{ex} = 1,5 \times 10^{-19} \text{ cm}^2$, pois $\Delta\sigma = \sigma_{ex} - \sigma_g$. Vale lembrar que o cristal $\text{YVO}_4:\text{Nd}^{3+}$ apresenta dois eixos de polarização: σ e π . O coeficiente de absorção é fortemente dependente da polarização de forma que na polarização π não foi possível realizar o experimento “Z-scan”, pois a luz transmitida era muito fraca, devido ao alto coeficiente de absorção em 808 nm.

As propriedades não-lineares do vidro aluminato de cálcio dopado com Nd^{3+} nunca foram estudadas e portanto nada foi encontrado na literatura para comparação. Porém, Powell e colaboradores [13] estudaram uma série de vidros silicatos dopados com Nd^{3+} , e os valores encontrados para $\Delta\alpha$ estão entre $0,39$ e $0,48 \times 10^{-25} \text{ cm}^3$. Assim, comparando estes valores com o valor obtido para o aluminato ($0,46 \times 10^{-25} \text{ cm}^3$) observa-se um excelente acordo¹⁹. De forma semelhante ao desenvolvido no $\text{YVO}_4:\text{Nd}^{3+}$, a seção de choque de absorção do estado excitado foi calculado para o vidro aluminato: Nd^{3+} , dando $\sigma_{ex} = 3,2 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$.

4.6. Conclusões do capítulo

A comprovação dos resultados medidos de $\Delta\alpha$ com os valores encontrados na literatura para o vidro aluminato e para o cristal $\text{YVO}_4:\text{Nd}^{3+}$ ajuda validar o processo

¹⁸ O princípio básico deste método é gerar uma rede de interferência em um meio não-linear com dois feixes contra-propagantes de alta intensidade. A grade formada é então provada por um terceiro feixe (feixe de prova) que incide nesta grade e é difratado.

¹⁹ O vidro aluminato de cálcio apresenta em sua composição baixa concentração de sílica e por isso pode ser comparado com os vidros silicatos da literatura.

utilizado neste trabalho para discriminar a contribuição dos efeitos LT e LP. Vale destacar que estas são as primeiras medidas do índice de refração não-linear nos vidros calcogeneto e aluminato de cálcio dopados com Nd^{3+} . Além disso, o cristal $\text{YVO}_4:\text{Nd}^{3+}$ só havia sido estudado por outros métodos, não pela técnica “Z-scan”.

4.7. Referências

- [1] H. Boersch, and Eichler, H., “Beugung and einem mit stehnden lichtwellen gepumpten Rubin,” *Z. Angew Phys*, vol. 22, pp. 378, (1967).
- [2] A. A. Andrade, “Dissertação de Mestrado: Estudo do Índice de Refração não-linear em Cristais e Vidros Fluoretos Dopados,” in *Instituto de Física de São Carlos - IFSC*. São Carlos: Universidade de São Paulo - USP, 1998, pp. 99.
- [3] T. Catunda, “Estudo de índice de refração não-linear e efeitos fototérmicos em sólidos dopados,” in *Tese apresentada ao IFSC*. São Carlos: USP, 1989.
- [4] V. Pilla, “Dissertação de Mestrado: Medidas de intensidades de saturação por refração não-linear transiente,” in *Instituto de Física de São Carlos - IFSC*. São Carlos: Universidade de São Paulo - USP, 1996.
- [5] E. Tenório, “Dissertação de Mestrado: Estudo de Efeitos de Saturação no Índice de Refração não-linear de Sólidos Dopados,” IFSC - USP, São Carlos 1999.
- [6] M. Sheik-Bahae, A. A. Said and E. W. V. Stryland, “High sensitivity single beam n_2 measurement,” *Opt. Lett.*, vol. 14, pp. 955-957, (1989).
- [7] M. Sheik-Bahae, A. A. Said, T. Wei, D. Hagan and E. W. V. Etryland, “Sensitive Measurement of Optical Nonlinearities Using a Single Beam,” *IEEE J. Quantum Electron.*, vol. 26, pp. 760-769, (1990).
- [8] H. J. Yuan, L. Li and P. Palffy-Muhoray, *SPIE Proc.*, pp. 1307, (1990).
- [9] J. Shen, R.D. Lowe, and R.D. Snook, “A model for cw laser induced mode-mismatched dual-beam thermal lens spectrometry,” *Chem. Phys.*, vol. 165, pp. 385-396, (1992).
- [10] L. C. Oliveira, T. Catunda and S. C. Zílio, “Saturation effects in Z-scan measurements,” *Jnp. J. appl. Phys.*, vol. 35, pp. 25-28, (1996).

- [11] R. C. Powell, S. A. Payne, L. L. Chase and G. D. Wilke, “Index of Refraction Change in Optically Pumped Solid Laser Materials,” *Opt. Lett.*, vol. 14, pp. 1204 -1207, (1989).
- [12] S. M. Lima, J.A. Sampaio, T. Catunda, A.C. Bento, L.C.M. Miranda, and M.L. Baesso, “Mode-mismatched thermal lens spectrometry for thermo-optical properties measurements in optical glasses: a review,” *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 273, pp. 215-227, (2000).
- [13] R. C. Powell, S. Payne, L. Chase and G. Wilke, “Four-wave mixing of Nd^{3+} doped crystals and glasses,” *Phys. Rev. B*, vol. 41, pp. 8593-8602, (1990).
- [14] A. A. Andrade, E.Tenório, T. Catunda, M. L. Baesso, A. Cassanho and H. P. Jenssen, “Discrimination between electronic and thermal contributions to the nonlinear refractive index of $\text{SrAlF}_5\text{:Cr}^{3+}$,” *J. Opt. Soc. Am B.*, vol. 16, pp. 395-400, (1999).
- [15] A. A. Andrade, T. Catunda, R. Lebullenger, A. C. Hernander, M. L. Baesso, “Electronic and thermal contributions to the non-linear refractive index of Nd^{3+} ion-doped fluoride glasses,” *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 273, pp. 257-265, (2000).
- [16] W. Koechner, *Solide-State Laser engineering*, vol. 01. New York: Spring - Verbag, (1988).
- [17] T. Izumitani, T. Yamashita, M. Tokida, K. Minura and H. Tajima, “New fluoroaluminate glasses and their crystallization tendencies and physical-chemical properties,” *Mater. Sci. Forum*, vol. 19-20, pp. 19-26, (1987).
- [18] A. A. Andrade, T. Catunda, R. Lebullenger, A. C. Hernandez and M. L. Baesso, “Time-resolved study of thermal and electronic nonlinearities in Nd^{3+} doped fluoride glasses,” *Electron. Lett.*, vol. 34, pp. 117-119, (1998).
- [19] M. L. Baesso, A. C. Bento, A. A. Andrade, T. Catunda, E. Pecoraro, L. A. O. Nunes, J. A. Sampaio and S. Gama, “Absolute thermal lens to determine fluorescence quantum efficiency and concentration quenching of solids,” *Phys. Rev. B.*, vol. 57, pp. 10545-10549, (1998).
- [20] S. M. Lima, J.A. Sampaio, T. Catunda, A.S.S. de Camargo, L.A.O. Nunes, M.L. Baesso, and D.W. Hewak, “Spectroscopy, Thermal and Optical

Properties of Nd³⁺ Doped Chalcogenide Glasses,” *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 284, pp. 274-281, (2001).

[21] VOLOC, <http://www.vloc.com/ncatalog/vloccat.pdf>.

Capítulo 5

Interferômetro de Mach-Zehnder

Os projetos de lasers de estado sólido mudaram bastante nesta última década com o aparecimento dos lasers bombeados com semicondutores de alta potência. Junto com o avanço tecnológico também vieram alguns problemas, como por exemplo, o alto aquecimento do meio ativo devido à alta densidade de bombeio. Isto tem preocupado os grupos de pesquisa em engenharia de lasers, em especial o grupo da Universidade de Southampton, em Southampton, na Inglaterra. Neste grupo realizei um estágio de três meses sob supervisão do Dr. W. A. Clarkson, com o objetivo de medir a distorção da frente de onda em um cristal YAP:Nd³⁺ devido ao bombeamento com um laser de diodo de alta potência. Este estudo, baseado no Interferômetro de Mach-Zehnder, se somou aos trabalhos realizados pelo grupo nos cristais YAG:Nd³⁺ [1] e YVO₄:Nd³⁺. Os resultados obtidos serão apresentados neste capítulo.

5.1. Introdução

O efeito de autofocalização foi um dos primeiros efeitos não-lineares observados com o aparecimento do laser. No final da década de 60 percebeu-se que o efeito de LT deveria ser considerado no projeto de lasers. Nos primeiros lasers de

estado sólido excitados por lâmpada "flash", foi suposto que o calor gerado no material é distribuído uniformemente no volume do bastão, dando origem a um perfil parabólico de temperatura [2]. Os projetos de lasers de estado sólido mudaram bastante nesta última década com o aparecimento dos lasers bombeados com semicondutores de alta potência. Por exemplo, pode-se excitar o YAG:Nd³⁺ eficientemente com um laser de diodo em 808 nm. Na maioria dos lasers de estado sólido a excitação com o diodo é longitudinal, isto é, com o cristal num dos extremos da cavidade¹. Este tipo de laser tem alta eficiência porque o perfil de intensidade do bombeio é espacialmente restrito à região ativa do laser. Consequentemente, tanto o perfil de população do estado excitado quanto o perfil de calor depositado, ficam concentrados num diâmetro de $\sim 100 \mu\text{m}$ ou menos. Esta alta densidade de potência de bombeamento viabilizou o aparecimento de lasers muito pequenos, onde o comprimento do meio ativo é muito curto, conhecidos como lasers "microships". Geralmente, os lasers de YAG excitados por lâmpadas são longos ($L \sim 10 \text{ cm}$) e consequentemente podem trabalhar no regime de baixo ganho $g \text{ (cm}^{-1}\text{)}$ mantendo um ganho por passagem no meio ativo dado por $G = e^{gL}$. Como exemplo típico, consideramos o caso de um bastão de YAG:Nd³⁺ com $L = 7,5 \text{ cm}$, população limite de oscilação (população de "threshold") $N_{th} = 5,7 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, $g_{th} = \sigma_e N_{th} = 0,016 \text{ cm}^{-1}$ (para este cristal, $\sigma_e = 2,8 \times 10^{-19} \text{ cm}^2$) e $G = 1,13$. Considerando a concentração típica de um cristal de YAG:Nd³⁺ como sendo $N_o \sim 1.4 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ($\sim 1 \%$ atômico), neste exemplo a fração de íons no estado excitado é muito pequena, $N_{th}/N_o \sim 0,0004$. No caso de excitação por lasers de diodo, a população no estado excitado pode ser até duas ordens de grandeza maior.

¹ Esta configuração é denominada na literatura como "end-pumped solid-state laser"

Recentemente, vários métodos foram propostos para representar o efeito de LT em lasers de estado sólido bombeados por lasers de diodo [1, 3, 4]. Por exemplo, Ozygus *et al* mediram o comprimento focal da LT, f , através do batimento de frequências [3]. Jaque e Solé mediram o aumento de temperatura de um laser de $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4:\text{Nd}^{3+}$ (borato de alumínio e ítrio) em função da potência de bombeio. Eles observaram um aumento linear da temperatura com a potência de bombeio até a potência de limiar de oscilação (P_{th} , “threshold”). Para $P > P_{th}$ a temperatura continuava a subir, porém com uma declividade mais baixa. Se a cavidade fosse interrompida a temperatura do cristal subia. Por exemplo, para potência de bombeio absorvida de 146 mW (a potência de “threshold” era de 20 mW) a temperatura aumentava de 13°C (de 38 para 51°C) quando a cavidade era interrompida.

O modelamento do efeito de LT para configuração “end-pumped” foi proposto em 1990 por Innocenzi *et al.* [5]. Eles usaram o perfil de temperatura para o caso de um feixe de bombeio com perfil de intensidade gaussiano do tipo $I = I_0 \exp(-2r^2/w_e^2)$, com w_e sendo o raio da cintura do feixe de excitação na posição da amostra. No estado estacionário, a temperatura axial, $\Delta T(r = 0, t \rightarrow \infty)$, é proporcional a potência absorvida, P_{abs} , e inversamente proporcional a condutividade térmica do material, K . A distância focal da lente térmica, f , é obtida fazendo a distribuição radial de $\Delta T(r, t \rightarrow \infty)$ e tomando seu termo quadrático, tal como proposto inicialmente por Gordon *et al.* [6], isto é

$$f = \frac{K w_e^2}{P_{abs} \varphi (dn/dT)} \quad (5.1)$$

com φ sendo a fração de energia absorvida convertida em calor pelo meio ativo. Este modelo aparentemente não está completo, pois não considera as contribuições dos

efeitos de “stress” e fotoelástico, na distorção do feixe de laser. Para alguns materiais laser por exemplo, o termo de “stress” é aproximadamente da mesma ordem de grandeza que dn/dT : no YAG:Nd³⁺, $dn/dT = 7,3 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ e o termo de “stress” é igual a $6,1 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ [2]. Já o termo fotoelástico é uma ou duas ordens de grandeza menor que dn/dT . Desta forma, considerando apenas as contribuições de dn/dT e do termo de “stress” no comprimento focal da LT, a Eq. (5.1) passa a ter a seguinte forma

$$f = \frac{Kw_e^2}{P_{abs}\phi} \left[(n_o - 1)\alpha + \frac{dn}{dT} \right]^{-1} \quad (5.2)$$

com α sendo o coeficiente de expansão térmica linear e n_o o índice de refração do material.

O problema da geração de calor dentro da cavidade de laser de estado sólido bombeado com diodo tem preocupado alguns pesquisadores que trabalham em tecnologia de lasers. Como por exemplo o Prof. D. Hanna, diretor do Centro de Pesquisa em Optoeletrônica da Universidade de Southampton, na Inglaterra, e em particular o Dr. W. A. Clarkson, que desenvolve pesquisa em lasers de estado sólido bombeados com diodo de alta intensidade. Assim, sendo o efeito não-linear térmico também objeto de interesse neste trabalho de doutorado, foi decidido realizar um estágio de três meses na Inglaterra, sob supervisão do Dr. Clarkson, com o intuito de entender o aparato experimental do interferômetro de Mach-Zehnder usado para estudar o efeito térmico em meio ativo laser². O material medido foi o cristal YAP:Nd³⁺, cujos resultados se somaram aos já obtidos com o interferômetro nos cristais YAG:Nd³⁺ [1] e YVO₄:Nd³⁺.

---

² O estágio na Universidade de Southampton teve início em 05/02/2002 e término em 05/05/2002. Todo o estágio foi financiado pela FAPESP com o recurso de reserva técnica.

O YAG:Nd³⁺ é, certamente, o mais conhecido e o mais estudado sistema de laser de estado sólido. Não se conhece um material que combine tão boas propriedades termo-mecânicas e óticas que possa substituí-lo. Do ponto de vista das propriedades termo-óticas, o cristal YAP:Nd³⁺ é muito semelhante ao YAG:Nd³⁺, conforme pode ser visto na comparação de algumas propriedades mostradas na Tabela 5.1. Devido a sua estrutura ortorrômbica, o YAP:Nd³⁺ apresenta uma pequena vantagem para aplicação em meio ativo laser do que o YAG:Nd³⁺, que tem estrutura cúbica. Isto porque, selecionando a orientação cristalográfica do cristal, o coeficiente de ganho, a polarização e o comprimento de onda de emissão estimulada podem ser variadas [7, 8]. Além destas qualidades, o YAP:Nd³⁺ apresenta uma emissão em 1341 nm que chega a ser comparável à emissão em 1079,5 nm, típica dos cristais dopados com Nd³⁺. Atualmente, lasers de YAP:Nd³⁺ com emissão em 1340 nm vêm sendo utilizados em odontologia no tratamento de cáries [8]. Este comprimento de onda de emissão do laser é tido como seguro para os olhos, não fornecendo perigo de queimar a retina.

Cristais	<i>K</i> (W/Kcm)	<i>D</i> (cm ² /s)	<i>dn/dT</i> (10 ⁻⁶ K ⁻¹)	Ref.
YAG:Nd ³⁺	0,13	0,048	7,3	[2, 8, 9]
YAP:Nd ³⁺	0,11	0,049	8,5 (eixo a) 8,1 (eixo b) 12,8 (eixo c)	[9, 10]

Tabela 5.1: Valores obtidos na literatura para a condutividade térmica, *K*, difusividade térmica, *D*, e coeficiente térmico do índice de refração, *dn/dT*, para os cristais YAG:Nd³⁺ e YAP:Nd³⁺.

Todos os estudos creditam o efeito de distorção do feixe de laser na cavidade somente ao efeito de lente térmica (LT), o que não é puramente verdadeiro, pois conforme discutido no capítulo anterior, o efeito de lente populacional (LP), devido à distribuição de população nos níveis do íon dopante, também ocorre

simultaneamente ao efeito de LT. A contribuição destes dois efeitos na distorção do feixe foi primeiramente discutido por Powell *et al* [11] em 1989, para o caso de sistemas amplificadores de laser no regime pulsado. Em seu trabalho, Powell constatou que a contribuição do efeito de LP sobre a distorção do feixe chega a ser aproximadamente 59% da contribuição do efeito de LT, para o caso do YAG:Nd³⁺. Simulações como esta no regime de onda contínua (cw) não foram ainda apresentados na literatura.

5.2. Arranjo experimental do interferômetro de Mach-Zehnder

A Figura 5.1 mostra um esquema do interferômetro de Mach-Zehnder usado nas medidas com o cristal YAP:Nd³⁺. O laser YLF:Nd³⁺ ($\lambda = 1053$ nm) é usado como fonte de prova e o laser de diodo ($\lambda = 810$ nm) de alta potência como laser de excitação³. Como fonte de bombeio para o laser de YLF:Nd³⁺ usa-se um segundo laser de diodo com emissão em 794 nm. A lente L_1 na figura é ajustada para colimar o feixe do laser YLF:Nd³⁺ em direção ao espelho E_1 , do qual aproximadamente 50% é refletido e o restante é transmitido em direção à cavidade FP. Este FP é usado para ajustar o modo longitudinal da cavidade do YLF:Nd³⁺⁴. O espelho E_3 é ajustado a uma base piezo-elétrica, de forma que a direção de oscilação do espelho seja perpendicular à face do espelho E_3 . Desta forma, o feixe refletido por E_3 sofre um pequeno deslocamento, interferindo com o feixe difratado pela amostra no divisor de feixe DF₂. Após a interferência dos feixes, o sinal resultante é colimado pelas lentes

³ Semelhante ao discutido anteriormente para a técnica de lente térmica, onde um feixe de maior intensidade é usado para criar o efeito de LT e um segundo feixe de laser de menor intensidade é usado para provar a LT formada.

⁴ O laser de YLF:Nd³⁺ foi montado pelo próprio grupo inglês, e detalhes de sua cavidade pode ser encontrado na ref. [12].

L_4 e L_5 , com comprimentos focais iguais a 15 cm. Os detectores D_2 e D_3 estão posicionados exatamente no plano focal da lente L_5 , e a face da amostra voltada para a lente L_4 está exatamente na posição focal da lente L_4 . Nos detectores D_2 e D_3 são acopladas duas íris com 5 μm de diâmetro para garantir que somente uma pequena parcela do feixe seja detectado. O espelho E_5 atua como um divisor de feixe, onde 50% da luz incidente no comprimento de onda do laser de prova é refletido e o restante transmitido. A parte do alinhamento das lentes L_4 e L_5 é a mais complicada, pois os feixes resultantes da interferência em DF_2 devem se propagar juntos até os detectores D_2 e D_3 . Além disso, o laser de diodo usado para excitar a amostra também deve estar alinhado com os feixes da interferência (feixes de prova)⁵.

Figura 5.1: Esquema experimental de um interferômetro Mach-Zehnder usado para medir a distorção de fase induzida termicamente pela amostra colocada em um dos caminhos do interferômetro. As lentes são representadas pela letra L, os espelhos por E, os detectores por D, os divisores de feixe por DF e a cavidade Fabry-Pérot por FP.

Após o alinhamento do interferômetro, as amplitudes dos sinais nos detectores D_2 e D_3 são maximizadas. Em seguida, com um gerador de onda, é criada uma onda

⁵ Este alinhamento foi feito com uma câmara CCD.

em forma de “dente de serra” na base piezo-elétrica do espelho E_3 . Desta forma, as franjas de interferência podem ser vistas nos detetores D_2 e D_3 , conforme ilustra a Figura 5.2. As senóides tracejadas e pontilhadas ilustram as franjas de interferência detectadas nos detetores para o caso particular de defasagem de $\sim 90^\circ$ entre os sinais. A linha reta representa a curva em forma de dente de serra da oscilação do espelho E_3 . Na seqüência do experimento, a posição de um dos detetores é mantida fixa (neste trabalho foi fixado primeiramente o D_2) enquanto o outro é deslocado na direção perpendicular à de propagação do feixe. O que se mede então é a diferença de fase entre as curvas em função da posição do detetor.

Figura 5.2: Figura ilustrativa dos sinais detectados em D_2 e D_3 , juntamente com a curva em forma de dente de serra da tensão aplicada à base piezo-elétrica do espelho E_3 .

Para aferir o alinhamento, antes de medir o cristal de YAP:Nd^{3+} foi medido uma lente plano-convexa de comprimento focal conhecido, $f = 25 \text{ mm}^6$. Mantendo fixa a posição do detetor D_3 e variando a posição do detetor D_2 , a diferença de fase

⁶ Neste caso, o laser de diodo de alta potência não foi usado para aquecer o material.

entre as curvas foi medida em função da posição do detetor D_2 . O resultado obtido para a lente pode ser visto pelos pontos na Figura 5.3. Vale lembrar que esta curva nada mais é que a imagem da frente de onda do laser de prova, distorcida pela lente plano-convexa. A curva sólida na figura corresponde a uma curva do tipo

$$\phi = a + br + cr^2 + dr^3 + er^4 + fr^5 + gr^6 \quad (5.3)$$

com $\phi = (2\pi / \lambda)(r^2 / 2f)$ sendo a fase da frente de onda distorcida, r o raio do feixe de laser, λ o comprimento de onda do laser de prova, e f o comprimento focal da lente, da qual facilmente se obtém a diferencial radial da fase da onda

$$\frac{d\phi}{dr} = \frac{2\pi r}{\lambda f} \quad (5.4)$$

Assim, diferenciando a Eq. (5.3) e tomando apenas o termo com dependência linear em r , é possível escrever $2cr = d\phi/dr$. Logo, pelo ajuste da curva experimental obteve-se para a constante c , $1,1 \times 10^{-4}$, de onde o comprimento focal $f = (27 \pm 2)$ mm foi determinado. Este resultado difere apenas 7% do valor do comprimento focal fornecido pelo fabricante da lente.

Figura 5.3: Diferença de fase entre os detectores D_2 e D_3 em função da posição do detector D_3 para uma lente plano-convexa de comprimento focal $f = 25 \text{ mm}$.

5.3. Resultados no cristal YAP:Nd³⁺

O mesmo procedimento descrito acima para medir a lente plano-convexa foi usado para medir a frente de onda distorcida pela LT formada no cristal YAP dopado com 0,9% molar de Nd³⁺⁷. O cristal foi excitado com o laser de diodo em $\sim 810 \text{ nm}$ e com potência de bombeio de 4,2 W. Neste comprimento de onda, o cristal apresenta um alto coeficiente de absorção $A_e = 11 \text{ cm}^{-1}$, de forma que a fração da potência de bombeio absorvida, $\beta_{abs} = P_{abs}/P_b$, foi de 0,81. A curva com os dados experimentais pode ser vista na Figura 5.4, juntamente com a curva de ajuste (Eq. (5.3)) representada pela linha sólida. A curva pontilhada representa uma função do 2º grau indicando como seria o comportamento da curva experimental caso não houvesse aberração provocada pela LT.

Através do ajuste da curva experimental pela Eq. (5.3), o parâmetro $c = (2,0 \pm 0,1) \times 10^{-5}$ foi obtido, de onde o foco da LT $f_t = (149 \pm 7) \text{ mm}$ foi calculado pela

⁷ O cristal YAP:Nd³⁺ usado nesta medida foi preparado de forma que o seu eixo y (eixo b) fosse paralelo à direção de propagação do feixe de laser.

relação $f = \pi/\lambda c$. Este comprimento focal corresponde ao valor focal sobre o eixo (isto é, em $r = 0$), pois $f_t(r)$ depende quadraticamente com r no caso de feixe de bombeio com perfil gaussiano [1, 5]. Em outras palavras, este comprimento focal equivale ao valor onde os modelos aberrante e parabólico são equivalentes (ver região de coincidência na Figura 5.4), a qual corresponde à parte central do feixe. Uma curva semelhante à da Figura 5.4 foi também obtida excitando o cristal YAP:Nd³⁺ com $P_b = 2,1$ W, e pelo ajuste foi encontrado o valor do comprimento focal da LT como sendo $f_t = (298 \pm 9)$ mm, que corresponde exatamente ao dobro do valor obtido com o dobro da potência de bombeio, $P_b = 4,2$ W.

Figura 5.4: Diferença de fase entre os detectores D_2 e D_3 em função da posição do detector D_3 para o cristal YAP:Nd³⁺ excitado com potência de 4,2 W em 810 nm. Os pontos são os dados experimentais, a linha cheia representa a curva teórica polinomial da Eq. (5.3) e a linha pontilhada representa uma curva parabólica (função polinomial de 2º ordem) sem considerar as aberrações.

Usando os valores $K = 0,11$ W/Kcm e $dn/dT = 8,1 \times 10^{-6}$ K⁻¹ encontrados na literatura para o cristal YAP:Nd³⁺, bem como os valores medidos para $w_b = (132 \pm 3)$

μm , $P_b = 4,2 \text{ W}$, $\phi = 0,2496^8$, $\beta_{abs} = 0,81$ é possível estimar $f_i = 87,5 \text{ mm}$ através da Eq. (5.1) proposta por Innocenzi [5]. Este valor corresponde a $\sim 41 \%$ do valor medido com o interferômetro de Mach-Zehnder para o foco da LT no YAP:Nd³⁺, o que é uma diferença considerável. Considerando o termo de “stress” e calculando o foco da LT com a Eq. (5.2) encontra-se $f_i = 63 \text{ mm}$, o que é mais diferente ainda do valor medido.

Uma possível explicação para esta diferença está no fato de muitos trabalhos encontrados na literatura, assim como esta tese, considerarem que a distorção na frente de onda do feixe de laser se deva somente ao efeito de LT, não considerando o efeito de lente populacional (LP). Para se ter uma idéia, lembrando que a diferença de fase devido à LP é dada por $\Delta\phi = 2kLn_2'I_o(r^2/w_o^2)$, com k sendo o vetor de onda, L a espessura do material, n_2' a parte real do índice de refração não linear, $I_o = (2P_o/\pi w_o^2)$ a intensidade incidente, P_o a potência incidente, w_o o raio do feixe na posição da amostra, e que $\Delta\phi = kr^2/2f$, facilmente se escreve uma expressão para o foco devido a LP, isto é

$$f_{LP} = \frac{\pi w_o^4}{8P_o L n_2'} \quad (5.5)$$

Usando os valores citados acima para o YAP:Nd³⁺ e estimando $n_2' \sim 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{W}$, que é um valor típico para cristais óxidos⁹, pode-se estimar que o foco devido a LP é $f_{LP} \sim 27,5 \text{ mm}$. Supondo que o foco medido com o interferômetro seja a soma dos efeitos de LT e LP, $f_{total} = f_{LT} + f_{LP}$, é possível estimar $f_{total} = 90,5 \text{ mm}$, o que se

⁸ Este valor foi calculado assumindo que o calor gerado no material se deve somente ao defeito quântico, isto é, à diferença de energia entre o bombeio e da emissão.

⁹ Este valor foi medido recentemente por Andrade em seu trabalho de doutorado [13].

aproxima mais do valor medido. Obviamente que estas estimativas são válidas em uma primeira aproximação, mas a idéia é mostrar que um novo modelo precisa ser feito para considerar, além de todas as contribuições devido ao efeito térmico, também a contribuição devido à polarizabilidade do meio, isto é, devido à LP.

5.4. Conclusões do capítulo

Devido à dificuldade de alinhamento do interferômetro e também pela alta sensibilidade do experimento, fica muito difícil encontrar o valor correto de dn/dT através de medidas do comprimento focal da LT. Porém, o maior interesse no projeto inicialmente proposto pelo Dr. Clarkson era medir a forma da frente de onda distorcida pela LT quando o YAP:Nd^{3+} estivesse dentro e fora de uma cavidade laser, conforme o grupo já havia estudado no YAG:Nd^{3+} [1] e $\text{YVO}_4:\text{Nd}^{3+}$. Infelizmente não foi possível obter emissão laser no cristal YAP:Nd^{3+} , e isto se deve a dois principais fatores: primeiro, os espelhos usados para formar a cavidade eram altamente refletivos em 1064 nm, que corresponde ao comprimento de onda de emissão do YAG:Nd^{3+} , e é pouco deslocado do comprimento de onda de emissão do YAP:Nd^{3+} (1079,5 nm); segundo, a forte emissão em 1341 nm do YAP:Nd^{3+} pode ter dificultado a geração de laser em 1079,5 nm¹⁰. Obviamente que era necessário um maior tempo neste trabalho. De qualquer forma, este resultados abriram muitas possibilidades de estudos sobre dn/dT e as contribuições dos efeitos térmico e populacional em materiais laser. Estas perspectivas geraram um projeto de pós doutoramento para estudar as contribuições dos efeitos de LT e LP no funcionamento dos lasers YAG:Nd^{3+} e YAP:Nd^{3+} .

---

¹⁰ A seção de choque de emissão em 1341 nm do YAP:Nd^{3+} é aproximadamente metade da emissão em 1079,5 nm [14].

5.5. Referências

- [1] W. A. Clarkson, "Thermal effects and their mitigation in end-pumped solid-state lasers," *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 34, pp. 2381-2395, (2001).
- [2] W. Koechner, *Solide-State Laser engineering*, vol. 01. New York: Spring - Verbag, (1988).
- [3] B. Ozygus, and Q. Zhang, "Thermal lens determination of end-pumped solid-state lasers using primary degeneration modes," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 71, pp. 2590-2592, (1997).
- [4] J. L. Blows, T. Omatsu, J. Dawes, H. Pask, M. Tateda, "Heat generation in Nd:YVO₄ with and without laser action," *IEEE Phot. Technol. Lett.*, vol. 10, pp. 1727-1729, (1998).
- [5] M. E. Innocenzi, H. T. Yura, C. L. Fincher, and R. A. Fields, "Thermal modeling of continuous-wave end-pumped solid-state lasers," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 56, pp. 1831-1833, (1990).
- [6] J. P. Gordon, R.C.C. Leite, R.S. More, S.P.S. Porto and J.R. Whinnery, "Long-transient effects in lasers with inserted liquid samples," *J. Appl. Phys.*, vol. 36, pp. 3-8, (1965).
- [7] M. J. Weber, M. Bass, K. Andringa, R. R. Monchamp, and E. Comperch, "Czochralski growth and properties of YAlO₃ laser crystals," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 15, pp. 342-344, (1969).
- [8] R. Moncorgé, B. Chambon, J. Y. Rivoire, N. Garnier, E. Descroix, P. Laporte, H. Guillet, S. Roy, J. Mareschal, D. Pelenc, J. Doury, P. Farge, "Nd doped crystals for medical laser applications," *Opt. Mat.*, vol. 8, pp. 109-119, (1997).
- [9] A. A. Kaminskii, "Today and tomorrow of laser-crystal physics," *Phys. Stat. Sol. A*, vol. 148, pp. 9-79, (1995).
- [10] Z. Zeng, H. Shen, M. Huang, H. Xu, R. Zeng, Y. Zhou, G. Yu, and C. Huang, "Measurement of the refractive index and thermal refractive index coefficients of Nd:YAP crystal," *Appl. Opt.*, vol. 29, pp. 1281-1286, (1990).
- [11] R. C. Powell, S. A. Payne, L. L. Chase and G. D. Wilke, "Index of Refraction Change in Optically Pumped Solid Laser Materials," *Opt. Lett.*, vol. 14, pp. 1204 -1207, (1989).

- [12] W. A. Clarkson, and D. C. Hanna, “Single frequency Q-switched operation of a diode-pumped Nd:YLF ring laser,” *Opt. Comm.*, vol. 84, pp. 51-54, (1991).
- [13] A. A. Andrade, “Aplicações das técnicas de Lente Térmica e Z-scan ao estudo de sólidos dopados,” in *Instituto de Física de São Carlos - IFSC*. São Carlos: Universidade de São Paulo - USP, 2002, pp. 167.
- [14] H. Shen, T. Lian, R. Zheng, Y. Zhou, G. Yu, C. Huang, H. Liao, and Z. Zheng, “Measurement of the stimulated emission cross section for the $^4F_{3/2}$ - $^4F_{13/2}$ transition of Nd^{3+} in $YAlO_3$ crystal,” *IEEE J. Quantum Elect.*, vol. 25, pp. 144-146, (1989).

Capítulo 6

Estudo da forma de linha de n_2

Existem diversas técnicas para se medir a diferença de polarizabilidade, $\Delta\alpha$, entre os estados excitado e fundamental de um íon. Uma delas é a técnica “Z-scan” apresentada no Capítulo 4. Porém, a maioria dos métodos medem $\Delta\alpha$ excitando o sistema através de um nível intermediário. Neste capítulo serão apresentadas medidas de $\Delta\alpha$ nos cristais $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ (rubi) e $\text{BeAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ (alexandrita), excitando diretamente o nível metaestável do íon (excitação ressonante). Além disso, a forma de linha espectral das partes real e imaginária do índice de refração não-linear, n_2 , também serão medidas. Este estudo foi desenvolvido em duas configurações diferentes da técnica “Z-scan”. Os resultados experimentais corroboraram o modelo teórico proposto para a susceptibilidade não-linear.

6.1. Introdução

As propriedades óticas não-lineares de diversos materiais dopados com íons terras-raras e metais de transição têm sido estudadas nos últimos anos, principalmente em materiais dopados com Nd^{3+} e Cr^{3+} [1-7]. É bem sabido que

nestes materiais, o estado metaestável excitado do íon tem polarizabilidade, α_{ex} , maior que a do estado fundamental, α_g . Esta diferença de polarizabilidade, $\Delta\alpha = \alpha_{ex} - \alpha_g$, é explicada pela grande força de oscilador das bandas de transferência de carga no ultravioleta, as quais estão distantes da ressonância com as transições laser [3]. Portanto, no contexto deste trabalho, a contribuição de $\Delta\alpha$ será chamado de contribuição não-ressonante para o índice de refração não-linear.

Facilmente pode-se encontrar na literatura que o estudo da polarizabilidade de meios não-lineares é feito populando o estado metaestável através da excitação de um nível intermediário de maior energia, de onde é sabido que o sistema rapidamente relaxa não-radiativamente para o nível metaestável. Portanto, quando a frequência do laser de bombeio é próxima da frequência de transição, isto é, a excitação do estado excitado é feita ressonantemente, a contribuição desta interação para a susceptibilidade também precisa ser considerada. Neste trabalho porém, uma nova descrição matemática para a diferença de susceptibilidade elétrica do meio devido à excitação direta do nível excitado foi desenvolvida e será apresentada. Usando a técnica “Z-scan” em uma forma adaptada foi possível comprovar o modelo desenvolvido medindo os cristais rubi e alexandrita.

Na segunda parte deste capítulo será apresentada a descrição teórica para o caso onde a excitação do nível metaestável de um dado material é feita através da excitação do nível intermediário, como feito na maioria dos estudos nestes tipos de materiais. A diferença agora é que o efeito de lente populacional (LP) será verificado por um laser de menor intensidade e em ressonância com o nível emissor. Neste experimento, a configuração da técnica “Z-scan” de dois feixes (conhecido como duas cores) foi usada para verificar a nova descrição teórica. Os materiais estudados neste capítulo são o rubi e a alexandrita, cujas propriedades espectroscópicas serão

descritas a seguir. A idéia deste experimento é tentar separar as contribuições ressonante e não-ressonante para a variação do índice de refração não-linear.

6.1.2. Características espectroscópicas dos cristais dopados com Cr^{3+}

O cristal rubi tem como matriz a safira (Al_2O_3), com pequena dopagem de Cr_2O_3 . Na preparação deste cristal uma pequena parcela do íon Al^{3+} é substituído pelo íon Cr^{3+} . A rede hospedeira possui uma célula unitária hexagonal cujo eixo de simetria define o eixo ótico do cristal. Tipicamente, a concentração do íon cromo é de 0,05% em peso, o que equivale a aproximadamente $1,9 \times 10^{19} \text{ Cr}^{3+}/\text{cm}^3$. O espectro de absorção deste cristal é mostrado na parte (a) da Figura 6.1, onde nota-se a presença de duas bandas largas com largura de $\sim 100 \text{ nm}$ (1000 Ångstrons), correspondentes aos estados $^4\text{T}_2$ e $^4\text{T}_1$ em 18000 cm^{-1} (555 nm) e 25000 cm^{-1} (400 nm), respectivamente. Além destas bandas, o rubi ainda apresenta uma forte absorção no ultravioleta, correspondente à banda de transferência de carga (vide parte (b) da Figura 6.1).

Vale lembrar que o rubi foi o primeiro estado sólido a ser observado emissão laser. Como meio ativo em uma cavidade, as bandas $^4\text{T}_2$ e $^4\text{T}_1$ do rubi são excitadas por uma descarga de lâmpada “flash”, e na seqüência os íons excitados decaem, não-radiativamente, para o duplete ^2E (linhas R's) com uma taxa de relaxação de $\sim 5 \times 10^{-8} \text{ s}^{-1}$. O duplete ^2E é constituído por dois níveis, 2A e E, separados por 29 cm^{-1} devido à distorção do campo octaédrico (parte (c) da Figura 6.1). A partir destas linhas, as transições para o estado fundamental (as linhas R's) são proibidas por “spin”, por isso apresentam tempo de vida radiativo bastante longo, isto é, $\tau \sim 3,8 \text{ ms}$. A largura de linha das transições R's são aproximadamente iguais ($\Delta\nu \sim 10 \text{ cm}^{-1}$) na temperatura ambiente, e decrescem por um fator de ~ 10 na temperatura de

nitrogênio líquido ($T = 77\text{ K}$). Além disto, a posição em frequência das linhas R's é fortemente dependente com a temperatura. Por exemplo, a linha R_1 se desloca de $694,3\text{ nm}$, na temperatura ambiente, para $693,3\text{ nm}$ em 77 K .

Figura 6.1: Espectro de absorção em 300 K do rubi ($\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$), parte (a), e em destaque, na parte (c), é mostrado a absorção das linhas R's do Cromo. Na parte (b) é mostrado o diagrama de energia para este sistema.

O espectro de luminescência do rubi é muito semelhante ao espectro de absorção medidos em 300 K . Quando o rubi é resfriado a 77 K , o seu estado fundamental se desdobra em duas linhas com distância de $0,38\text{ cm}^{-1}$ ($\sim 0,02\text{ nm}$) entre elas. Este desdobramento é ocasionado pela ação combinada do campo cristalino e do acoplamento spin-órbita. Estas duas linhas podem ser percebidas na

Figura 6.2 (a), que mostra o espectro da seção de choque de absorção para o rubi em 77 K, extraído da Ref. [8]. Na parte (b) da Figura 6.2 é mostrado o espectro de luminescência deste cristal na temperatura de nitrogênio líquido. Este espectro foi obtido excitando o cristal com um laser de Ar^+ sintonizado em 514 nm, com uma potência de 380 mW. Pode-se notar que o desdobramento de 0,02 nm do estado fundamental não está bem definido no espectro devido à resolução do monocromador utilizado na medida, que é de 0,06 nm.

Figura 6.2: (a) Espectro da seção de choque de absorção do rubi em 77 K extraído da Ref. [8]. (b) Espectro de luminescência do Rubi na temperatura de 77 K. O cristal foi excitado em 514 nm, com uma potência de 380 mW.

As propriedades espectroscópicas da alexandrita ($\text{BeAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$) foram muito estudadas no início dos anos 80 (antes do aparecimento do laser de Ti:safira) devido ao grande interesse na sua ação laser, pois este cristal apresenta um grande intervalo contínuo de sintonia (de 701 a 818 nm). A alexandrita apresenta propriedades similares às de outros óxidos dopados com cromo em simetria octaédrica, como por exemplo o rubi e o YAlO_3 . Na alexandrita, o Cr^{3+} pode ocupar dois sítios não equivalentes: ~ 78 % no sítio de espelho (“mirror site” ou sítio de não-inversão) e 22 % no sítio de inversão (“inversion site”) [9]. Embora seu espectro de absorção seja

muito parecido com o do rubi (Figura 6.1), sua força de oscilador e a posição das transições variam, pois dependem do tipo de sítio que o íon Cr^{3+} ocupa na rede cristalina. Em geral, se o íon Cr^{3+} está num sítio com simetria de inversão, as transições entre os estados da configuração d^3 são proibidas por dipolo elétrico. Assim, os tempos de vida radiativos do Cr^{3+} nos dois sítios são bastante distintos: a 300 K, $\tau = 44$ ms para o sítio de inversão e $\tau = 310$ μs para o sítio de espelho. Outro detalhe interessante é que o centro das linhas R's são diferentes para os diferentes sítios: na temperatura ambiente, as linhas R's para o sítio de espelho estão em 678,3 (R_{1m}) e 680,4 nm (R_{2m}), e para o sítio de inversão R_{1i} está em 695 nm e R_{2i} em 689,3 nm. Uma das maneiras de distinguir as propriedades espectroscópicas dos dois sítios é medir o espectro de excitação. A Figura 6.3 mostra o espectro de excitação da linha R_{1i}, na temperatura ambiente, extraído da ref. [10]. Pela figura vê-se que a excitação dos íons no sítio de inversão só é eficiente nas bandas centradas em 380 e 480 nm. O espectro de excitação das linhas R_m praticamente coincide com o espectro de absorção.

Figura 6.3: Espectro de excitação da linha R_{1i} da alexandrita na temperatura ambiente, extraída da Ref. [10].

6.2. Medidas da forma de linha de n_2 com excitação ressonante

6.2.1. Modelo teórico

Como discutido, devido à distribuição de população entre os níveis excitado e fundamental do íon dopante, após este ser bombeado por uma radiação laser, a susceptibilidade elétrica do meio não-linear é alterada e consequentemente o seu índice de refração. No Capítulo 4 foi apresentado uma equação geral para a susceptibilidade elétrica do meio após a incidência da radiação laser. Porém, quando o meio é excitado em ressonância com o nível metaestável, uma nova expressão mais completa para a susceptibilidade precisa ser escrita. Nesta seção são apresentados os passos matemáticos desenvolvidos para se obter as equações da susceptibilidade e do índice de refração não-linear, quando o sistema é excitado ressonantemente.

Considere primeiramente o caso de dois níveis de energia puros, onde o de menor energia é o estado fundamental e o de maior energia o estado excitado. Conforme desenvolvido no Apêndice B desta tese, a população do estado excitado, N_{ex} , para este sistema de dois níveis é dado por

$$N_{ex} = N_o \frac{s}{2(1 + \delta^2 + s)}. \quad (6.1)$$

com N_o sendo a população total ($N_o = N_g + N_{ex}$, com N_g igual à população do estado fundamental), $s = I/I_s$ o parâmetro de saturação, I a intensidade incidente, $I_s = h\nu_o/2\sigma_g\tau$ a intensidade de saturação, ν_o sendo a frequência no centro da linha de absorção, τ o tempo de vida de fluorescência do estado excitado, σ_g é a seção de choque de absorção do estado fundamental e $\delta = 2\pi(\nu - \nu_o)T_2$ o parâmetro de desintonia, com T_2 igual à taxa de relaxação transversa. Neste caso foi considerado que a seção de choque de absorção é igual à seção de choque de emissão estimulada.

Considere agora que o estado excitado deste sistema tem energia E_{ex} e o estado fundamental energia E_g , e o sistema é excitado por uma radiação luminosa de frequência ν em ressonância com a transição permitida por dipolo elétrico, ou seja $\nu \sim \nu_0 = (E_{ex} - E_g)/h$. Neste caso, a susceptibilidade fica dada por [11]

$$\chi = -\frac{a_o}{2\pi k} \frac{\delta - i}{(1 + \delta^2 + s)} \quad (6.2)$$

onde $a_o = \sigma_g(N_{ex} - N_g)n_o/2f_L^2$ é o coeficiente de atenuação do campo no centro da linha¹, $f_L = (n_o^2 + 2)/3$ é o fator de correção do campo local de Lorenz, n_o é o índice de refração e $k = 2\pi(\nu_0/c)$ é o vetor de onda. Adicionando esta contribuição ressonante (Eq. (6.2)) na expressão da susceptibilidade apresentada no Capítulo 4 (Eq. (4.4)), tem-se

$$\chi = \chi_m + \chi_g + (\chi_{ex} - \chi_g) \frac{N_{ex}}{N_o} - \frac{a_o}{2\pi k} \frac{\delta - i}{(1 + \delta^2 + s)}. \quad (6.3)$$

com χ_m , χ_g e χ_{ex} sendo as susceptibilidades da matriz, do estado fundamental e do estado excitado, respectivamente. Esta expressão é uma generalização da susceptibilidade do material para o caso de excitação ressonante. Substituindo a Eq. (6.1) em (6.3) tem-se que

$$\chi = \chi_m + N_o \alpha_g + \frac{a_o}{2\pi k} \left(\frac{As - \delta + i}{1 + \delta^2 + s} \right) \quad (6.4)$$

e

$$A = \frac{4\pi^2}{\lambda} \frac{f_L^2}{n_o} \frac{\Delta\alpha}{\sigma_g}. \quad (6.5)$$

---

¹ O coeficiente de absorção $A_e = 2a_o$ no centro da linha ($\delta = 0$).

O fator A introduz o efeito não ressonante da diferença de polarizabilidade, $\Delta\alpha$, na susceptibilidade (Eq. (6.2)). Para $A = 0$ a susceptibilidade volta a ser de um sistema dois níveis. Em geral, A é proporcional à diferença de susceptibilidade entre os estados excitado e fundamental, $\chi_{ex} - \chi_g$, com sua parte real proporcional a $\Delta\alpha$ e sua parte imaginária proporcional a $\Delta\sigma = \sigma_{ex} - \sigma_g$ (σ_{ex} é a seção de choque de absorção do estado excitado). Desde que a parte imaginária de $\chi_{ex} - \chi_g$ é tipicamente uma ordem de grandeza menor do que a parte real para sólidos dopados com Cr^{3+} e Nd^{3+} [6, 7], neste estudo foi considerado apenas a parte real da contribuição.

O índice de refração complexo pode ser calculado através da equação de Claussius Mosoti, a qual relaciona o índice de refração com a susceptibilidade do meio, isto é

$$\frac{(n^2 - 1)}{(n^2 + 2)} = \frac{4\pi}{3} \chi. \quad (6.6)$$

Sendo $n = n_o + n_2 I$, pode-se definir $n_2 = \partial n / \partial I$, tal que, conforme mostrado no Apêndice B,

$$n_2 = \frac{2\pi f_L^2}{n_o I_s} \frac{\partial \chi}{\partial s}. \quad (6.7)$$

Substituindo (6.4) em (6.7) encontra-se a forma de linha de n_2 ressonante com o nível metaestável, como sendo

$$n_2 = \frac{a_o f_L^2}{n_o k I_s} \frac{A(1 + \delta^2) + \delta - i}{(1 + \delta^2 + s)^2}. \quad (6.8)$$

Lembrando que o fator A representa uma quantidade real, é interessante analisar o comportamento da parte real do índice de refração não-linear, n_2' , em

função do parâmetro δ para alguns valores diferentes de A . Para isto foi suposto $s = 0$ na Eq. (6.8). Pela Figura 6.4 nota-se que quando $A = 0$, $n_2'(\delta)$ apresenta um caráter dispersivo enquanto que para maiores valores de A , como $A = 3$, o comportamento passa a ser similar ao Lorentziano. Isto se deve ao fato da contribuição não-ressonante ser proporcional a $N_{ex}\Delta\alpha$, onde $N_{ex}(\delta)$ tem uma forma de linha Lorentziana. Concluindo, a forma de linha de $n_2'(\delta)$ é dispersiva quando a contribuição ressonante é predominante e é Lorentziana no caso oposto.

Tomando fixo um valor para o parâmetro A foi simulado as curvas para n_2 em função de δ para diferentes valores de saturação, s . Foi observado que com o aumento da intensidade de bombeio a amplitude da curva diminui, o que já era esperado.

Figura 6.4: Simulação da dependência da parte real do índice de refração não-linear, n_2' , em função de δ para diferentes valores de A . Foi suposto baixa intensidade de bombeio, isto é, $s = 0$ na Eq. (6.8).

Conforme discutido na seção anterior, o nível excitado do cromo é constituído por dois níveis muito próximo entre si ($\sim 29 \text{ cm}^{-1}$ para o rubi e $\sim 45 \text{ cm}^{-1}$ para a alexandrita). Além disso, a degenerescência do estado excitado é $g_2 = 2$,

enquanto que a do estado fundamental é $g_1 = 4$. Logo, é preciso considerar, além da diferença de degenerescência, que quando o nível $\bar{E}$ do cromo é excitado, o nível metaestável de maior energia $2A$ também é populado via relaxação térmica. Resolvendo um sistema de equações de taxa para este sistema é possível escrever a população do estado excitado como sendo

$$N_{ex} = N_o \frac{\frac{1}{2(1+K)} s}{(1+\delta^2) + \left[\frac{(1+K) + (g_1/g_2)}{2(1+K)} \right] s}. \quad (6.9)$$

com $K = e^{-\Delta E / kT}$, k a constante de Boltzman, T a temperatura e ΔE a diferença de energia entre os dois níveis. Neste caso, a susceptibilidade elétrica do meio fica escrita como

$$\chi = -\frac{a_o}{2\pi k} \frac{1 + \left[\frac{1 - g_1/g_2}{2(1+K)(1+\delta^2)} \right] s}{(1+\delta^2) + \left[\frac{(1+K) + (g_1/g_2)}{2(1+K)} \right] s} (\delta - i). \quad (6.10)$$

Note na expressão que se $g_1 = g_2$ e $K = 0$ (para o caso de ΔE muito grande), a Eq. (6.10) volta a ser a equação para um sistema de dois níveis puros (Eq. (6.2)). A Figura 6.5 apresenta simulações das partes real (a) e imaginária (b) da susceptibilidade ressonante para o caso particular do rubi, cujos valores para $K = 0,87$ e $g_1/g_2 = 4$ foram usados. Na figura são apresentadas as curvas referentes às Eqs. (6.10) e (6.2). Repare que a parte real da susceptibilidade não sofre grande influência quando o termo K e a razão g_1/g_2 são considerados. Porém, na parte imaginária, estes termos promovem um decrescimento de aproximadamente 13% no

valor da susceptibilidade em $\delta = 0$. Por conta disto foi decidido usar a equação geral (6.10) para analisar os dados experimentais.

Figura 6.5: Simulação das partes real (a) e imaginária (b) da contribuição ressonante para a susceptibilidade da linha R_1 do rubi, nos casos em que a degenerescência e a distribuição térmica de população são consideradas (Eq. (6.10)) e no caso de dois níveis puros de energia (Eq. (6.2)).

Considerando a Eq. (6.2) na expressão da susceptibilidade apresentada no Capítulo 4 (Eq. (4.4)), e resolvendo-a de forma semelhante à descrita acima, é possível encontrar a seguinte expressão geral para o índice de refração não-linear

$$n_2 = \frac{a_o f_L^2}{n_o k I_s} \frac{A(1 + \delta^2) + \left[\frac{K + 2(g_1/g_2)}{2(1 + K)} \right] (\delta - i)}{\left\{ (1 + \delta^2) + \left[\frac{(1 + K) + (g_1/g_2)}{2(1 + K)} \right] s \right\}^2} \quad (6.11)$$

com o parâmetro A sendo definido da mesma forma apresentada na Eq. (6.5).

6.2.2. Arranjo experimental: “Z-scan” com feixe único

O aparato experimental usado para determinar a forma de linha de n_2 no rubi e na alexandrita foi baseado no experimento de “Z-scan”, apresentado no Capítulo 4. Na Figura 6.6 é mostrado, esquematicamente, o arranjo experimental adaptado para

fazer estas medidas. Como fonte de bombeio foi usado um laser de corante (DCM – especial) com intervalo de emissão entre 610 e 710 nm. Logo, as linhas R's do Cr^{3+} tanto no rubi quanto na alexandrita puderam ser excitadas. Um terceiro detetor (D_3) foi acrescentado nesta configuração para que um sinal referência de entrada fosse também medido. Assim, a absorção linear pôde ser medida normalizando o sinal transmitido pelo incidente.

Figura 6.6: Aparato experimental adaptado do modelo "Z-scan" para determinar a forma de linha de n_2 do rubi e da alexandrita, ambos dopados com Cr^{3+} . A letra L representa as lentes convergentes, E os espelhos planos, DF os divisores de feixe e D os detetores.

6.2.3. Resultados da forma de linha de n_2

Antes de fazer a espectroscopia de n_2 , o experimento de "Z-scan" na sua forma convencional foi usado para determinar os valores de n_2 , $\Delta\alpha$ e $\Delta\sigma$ do rubi e da alexandrita no centro das linhas R's. As curvas características obtidas pela fenda aberta (S_2) e também pela razão entre as fendas fechada e aberta (S_1/S_2) para o rubi, na linha 694,3 nm (linha R_1), e para a alexandrita em 680,4 nm (linha R_{1m}) são mostradas nas partes (a) e (b) da Figura 6.7, respectivamente. O rubi foi excitado

com uma potência de 14,8 mW e com frequência do “chopper” $f = 66\text{Hz}$. Já na alexandrita, a potência usada foi 50,3 mW com frequência de 630 Hz. Da mesma forma descrita no Capítulo 4, foi possível encontrar $n_2 = (4,0 + 0,25i) \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{W}$ para o rubi e $n_2 = (1,6 + 0,84i) \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{W}$ para a alexandrita, através da análise destas curvas experimentais.

Figura 6.7: Sinal “Z-scan” da linha R_1 ($\lambda_e = 694,3 \text{ nm}$) para o rubi (a) e da linha R_{1m} ($\lambda_e = 680,4 \text{ nm}$) para a alexandrita (b) obtidos com potência de excitação de 14,8 mW ($I = 769 \text{ W/cm}^2$) e 50,3 mW ($I = 2614 \text{ W/cm}^2$), respectivamente.

As curvas obtidas nas outras linhas foram semelhantes às da Figura 6.7 e seus resultados estão resumidos, juntamente com os apresentados acima, na Tabela 6.1. Os valores da intensidade de saturação, I_s , apresentados na tabela foram calculados a partir da relação $I_s = h\nu_0/2\sigma_g\tau$.

Depois de feita a medida com o “Z-scan” convencional nos cristais, a posição de pico da curva Z foi escolhida para fixar a amostra e a espectroscopia de n_2 pôde então ser realizada. Neste experimento a amostra não se desloca mais ao longo do feixe mas sim, permanece estática na posição de pico ou de vale da curva “Z-scan” enquanto a frequência do laser é sintonizada continuamente, de forma a passar pelas linhas de absorção do Cr^{3+} . O sinal transmitido pelo cristal é então coletado pelos

detetores com aberturas S_1 e S_2 . Quando a frequência do laser está longe da ressonância, não há não-linearidade e a intensidade medida pode ser usada para normalização da curva, como é feito no “Z-scan” convencional quando a amostra está distante da posição focal. Em contra partida, próximo da ressonância alguns efeitos de absorção e refrações linear e não-linear aparecem. Porém, desde que os cristais dopados como Cr^{3+} têm não-linearidade lenta, o efeito da absorção linear pode ser eliminado do espectro através do procedimento de normalização $I(\nu, t)/I(\nu, t = 0)$. Isto é possível porque em $t = 0$, o estado metaestável não está populado e a transmitância é puramente linear, mas em $t = \tau$, ambas contribuições linear e não-linear estão presentes porque o estado fundamental é atingido e o estado metaestável é populado [12]. Sendo n_2 proporcional a $\Delta T/L_{\text{eff}}$, com ΔT sendo a variação da transmitância medido no experimento, e L_{eff} a espessura efetiva do material, para se determinar n_2 então é preciso ser conhecido $L_{\text{eff}}(\nu)$. Para isso basta usar os dados da transmitância linear medidos em $t = 0$, quando os efeitos da saturação são desprezados. Para se ter uma idéia da confiabilidade destes dados, também foi medido o espectro de absorção do rubi em $T = 300$ K em um espectrofotômetro comercial, e os gráficos são comparados na Figura 6.8.

Rubi ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{:Cr}^{3+}$)					
λ_e (nm)	σ_g (cm^2)	I_s (W/cm^2)	τ (ms)	n_2' (cm^2/W)	n_2'' (cm^2/W)
693	$0,98 \times 10^{-20}$	3851	3,8	$2,6 \times 10^{-9}$	$1,3 \times 10^{-10}$
694,3	$1,30 \times 10^{-20}$	2897	3,8	$4,0 \times 10^{-9}$	$2,5 \times 10^{-10}$
Alexandrita ($\text{BeAl}_2\text{O}_4\text{:Cr}^{3+}$)					
678,3	$0,68 \times 10^{-19}$	7186	0,31	$4,3 \times 10^{-9}$	$8,6 \times 10^{-10}$
680,4	$3,04 \times 10^{-19}$	1602	0,31	$1,6 \times 10^{-8}$	$8,4 \times 10^{-9}$

Tabela 6.1: *Resumo dos resultados obtidos pela técnica “Z-scan” convencional excitando no centro das linhas de absorção do rubi e da alexandrita.*

A partir do espectro de absorção obtido com o laser, é possível obter o espectro da espessura efetiva pela relação $L_{eff} = (1 - e^{-A_e L}) / A_e$. Isto é necessário porque tanto a parte real quanto a parte imaginária do índice de refração não-linear são inversamente proporcionais a L_{eff} .

Figura 6.8: Espectros de absorção linear do rubi obtidos com laser (normalizando o sinal transmitido pelo incidente em $t = 0$, onde não há não-linearidade), linha cheia, e também por um espectrofotômetro comercial (círculos).

A Figura 6.9 mostra os espectros de n_2 obtidos experimentalmente para o rubi (a) e a alexandrita (b), juntamente com a melhor curva teórica obtida pela Eq. (6.10) para ambos. Através do ajuste do espectro de absorção por duas Lorentzianas, é possível determinar a posição central em frequência de cada uma das linhas, bem como suas larguras à meia altura. Usando estes valores como parâmetros fixos na parte imaginária da Eq. (6.10) é possível encontrar o termo $(a_0 f_L^2 / n_0 I_s k)$ que é proporcional à força de oscilador de cada uma das transições. Assim, as curvas teóricas das partes imaginárias de n_2 tanto para o rubi quanto para a alexandrita foram obtidas. O próximo passo foi usar todos estes parâmetros obtidos pelos espectros de absorção linear e de n_2'' para encontrar as curvas teóricas da parte real

do índice de refração não-linear de ambos cristais. Desta curva, os valores de A para as linhas R's de ambos cristais foram obtidos: $A_{R1} = 16,3$ e $A_{R2} = 21$ para o rubi e $A_{R1} = 0,85$ e $A_{R2} = 5,5$ para a alexandrita. Usando estes valores de A na Eq. (6.5), juntamente com os valores da seção de choque de absorção mostrados na Tabela 6.1 é possível determinar a diferença de polarizabilidade entre os estados excitado e fundamental. Para o rubi, $\Delta\alpha = 2,2 \times 10^{-25} \text{ cm}^3$ foi obtido, estando em bom acordo com o valor encontrado na literatura ($\Delta\alpha = 1,6 \times 10^{-25} \text{ cm}^3$) [6]. Para a alexandrita, o valor obtido foi $\Delta\alpha = 2,8 \times 10^{-25} \text{ cm}^3$, também muito próximo do valor encontrado na Ref. [4] ($\Delta\alpha = 2,7 \times 10^{-25} \text{ cm}^3$).

É interessante comparar as formas de linha das partes real e imaginária do índice de refração não-linear de cada cristal. Repare que no caso do rubi, o centro das linhas R_1 e R_2 coincidem para ambas partes real e imaginária do índice de refração não-linear. Já no caso da alexandrita, enquanto o centro da linha R_2 coincide para ambos espectros, o centro da linha R_1 para o espectro de n_2' está deslocado aproximadamente $4,4 \text{ cm}^{-1}$ ($\delta \sim 1$) no sentido de maiores energias com relação ao centro do espectro de n_2'' . Este comportamento pode ser explicado pelas simulações das formas de linha mostrada na Figura 6.4, onde o deslocamento em frequência do centro da linha desaparece quando A aumenta de 1 para 3. O mesmo não foi observado entre as linhas R's do rubi devido aos seus grandes valores de A (16,3 e 21). Este grande valor de A no rubi mostra que n_2'' é aproximadamente uma ordem de grandeza maior que n_2' [4, 6], conforme pode ser visto na Figura 6.9. Pode-se concluir então que o deslocamento de n_2' da linha R_1 na alexandrita se deve ao baixo valor do parâmetro A , por consequência do alto valor da seção de choque de absorção do estado fundamental, σ_g . Para ambos cristais, a linha R_2 apresenta valores de A

maiores que os valores para a linha R_1 . Isto porque a seção de choque de absorção do estado fundamental da linha R_2 é apenas 75% do valor da linha R_1 para o rubi e $\sim 22\%$ para a alexandrita (note pela Eq. (6.5) que A é inversamente proporcional à seção de choque de absorção). Esta consideração é válida porque o valor de $\Delta\alpha$ para ambos cristais é muito idêntico.

Figura 6.9: Espectro de n_2 para rubi (a) e alexandrita (b) obtidos com potência de excitação de 14.1 mW e 170 mW respectivamente.

Como reportado na literatura, a seção de choque de absorção do rubi aumenta duas ordens de grandeza quando a temperatura vai de ambiente a nitrogênio líquido. Com isto, supondo que $\Delta\alpha$ não dependa da temperatura, o fator A sofrerá um decréscimo de pelo menos duas ordens de grandeza nesta diminuição de temperatura. Isto faz com que a contribuição ressonante aumente em relação à contribuição não-ressonante. A Figura 6.10 apresenta os espectros de n_2 , tanto da parte real quanto da parte imaginária, próximo das linhas R_1 (a) e R_2 (b) do rubi em 77 K. A potência de bombeio foi 13,2 mW.

Sendo n_2'' proporcional à absorção do material, pode-se notar que a amplitude no centro da linha R_2 é menor que o da linha R_1 , como era esperado pelo espectro de absorção encontrado na literatura [13, 14]. Porém, a forma de linha de n_2' para ambas linhas apresentam um deslocamento para maiores energias com relação ao centro da linha de absorção. Além disso, a curva deixa de ter um comportamento absorptivo e passa a ser levemente dispersivo. Comparando a curva teórica da Figura 6.4 para o valor de $A = 0,3$ com a curva experimental, pode-se esperar que o parâmetro A da linha R_1 do rubi seja menor que 1. Para se ter uma idéia, a curva da linha R_1 foi ajustada pela Eq. (6.8), de onde obteve-se $A = 0,32$. Mas, calculando A pela relação $A = n_2'/n_2''$ no centro da linha ($\delta = 0$), o valor obtido para a linha R_1 é muito menor, isto é $A = 0,02$. Provavelmente esta grande diferença no valor de A se deva à dificuldade de se determinar a verdadeira forma da curva de absorção nesta temperatura. Isto porque, como foi mostrado na Figura 6.2, em 77 K o estado fundamental do sistema se abre em dois de forma que na linha R_1 tem-se duas emissões com diferença de energia entre elas de aproximadamente $0,38 \text{ cm}^{-1}$. Diferença esta que é muito pequena para a máxima resolução do laser de corante.

Figura 6.10: Espectro de n_2 para as linhas R_1 (a) e R_2 (b) do rubi em 77 K. O cristal foi excitado com $P = 13,2$ mW.

6.3. Medidas da forma de linha de n_2 com excitação não-ressonante

6.3.1. Modelo teórico

Neste estudo, a alexandrita e o rubi são excitados através da banda $^4T_2$ (ver Figura 6.1-c). No Apêndice B foi resolvido o sistema de equações de taxa para um sistema de três níveis, de onde as equações para as populações dos estados excitado e fundamental foram escritas como

$$N_{ex} = N_o \frac{s_{ex}}{(1 + s_{ex})} \quad e \quad N_g = N_o \frac{1}{(1 + s_{ex})}. \quad (6.12)$$

Sendo neste caso $a_o = \sigma_g(N_g - N_{ex})n_o/2f_L^2$, pode-se escrever uma nova expressão para a susceptibilidade elétrica substituindo (6.12) em (6.3), de onde obtêm-se

$$\chi = \chi_m + N_o \alpha_g - \frac{1}{2\pi k} \frac{n_o N_o \sigma_g}{2f_L^2} \left[2A \left(\frac{s_{ex}}{1 + s_{ex}} \right) - \left(\frac{\delta + i}{1 + \delta^2 + s_p} \right) \left(\frac{1 - s_{ex}}{1 + s_{ex}} \right) \right]. \quad (6.13)$$

Nesta equação, vale lembrar que os índices “ex” e “p” nos parâmetros de saturação, s , correspondem à saturação dos feixes de excitação e de prova, respectivamente. Isto será mais facilmente entendido quando for apresentado o modelo experimental usado para verificar esta descrição teórica.

Lembrando que a variação no índice de refração está relacionada com a variação de susceptibilidade pela equação $\Delta n = (2\pi f_L^2 / n_o) \Delta \chi$, pela Eq. (6.13) tem-se que

$$\Delta n = \frac{\sigma_g N_o}{2k_p} \frac{1}{(1 + s_{ex})} \left[2As_{ex} - (1 - s_{ex}) \frac{\delta + i}{(1 + \delta^2 + s_p)} \right] \quad (6.14)$$

com o parâmetro A sendo definido da mesma forma apresentada na Eq. (6.5). O termo dentro do colchetes na Eq. (6.14) representa a diferença entre a contribuição não-ressonante, devido a A , e a contribuição ressonante para a variação do índice de refração. O vetor de onda $k_p = 2\pi/\lambda_p$ corresponde ao comprimento de onda do centro da linha de absorção do feixe de prova. Pela Eq. (6.14) nota-se que o segundo termo dentro dos colchetes tem seu valor máximo em $\delta = 0$, isto é, quando o comprimento de onda de prova está em ressonância com o nível metaestável. Logo, no caso contrário, longe de ressonância, o segundo termo tende a zero, restando apenas o primeiro termo dentro do colchetes. Experimentalmente, este último comentário pode ser entendido da seguinte forma: em uma medida da forma de linha de Δn , quando o comprimento de onda de prova estiver fora de ressonância com o nível metaestável, o que se mede é a contribuição não ressonante para Δn , devido principalmente a $\Delta \alpha$; e quando o comprimento de onda de prova estiver próximo da ressonância, tem-se a contribuição ressonante somada à contribuição não-ressonante. Com o aparato

experimental da técnica “Z-scan” de duas cores foi possível medir estas contribuições, como será apresentado nas próximas seções.

6.3.2. Arranjo experimental: “Z-scan” com duas cores

O arranjo experimental da técnica “Z-scan” com dois feixes (duas cores) utilizado nestas medidas pode ser visto na Figura 6.11. Como fonte de excitação foi usado um laser de Ar^+ com frequência fixa em 514 nm e como feixe de prova foi usado o laser de corante descrito anteriormente, mas agora com baixa intensidade de bombeio. Nesta configuração, os feixes de excitação e de prova são alinhados de forma que seus centros se coincidam ao longo da direção de propagação de ambos. Os filtros F_1 e F_2 permitem que apenas o feixe de prova seja transmitido para os detetores D_1 , D_2 e D_3 . Repare que de forma semelhante ao experimento de LT, somente o feixe de excitação é modulado no tempo, e o sinal detectado é exatamente a resposta temporal sofrida pelo feixe de prova não modulado.

O procedimento experimental também é semelhante ao descrito acima para o caso de excitação ressonante. Por conveniência, antes de medir a forma de linha de Δn , foram obtidas duas curvas “Z-scan” excitando com os lasers de Ar^+ (excitação) e de corante (prova), separadamente. Com isto foi possível encontrar uma posição ao longo da direção de propagação do feixe, que correspondesse à maior sensibilidade do feixe de prova². Vale destacar que o alinhamento deste experimento é muito sensível, tornando a montagem experimental muito trabalhosa.

---

² Embora os lasers são focados pela mesma lente L_1 , suas posições focais são deslocadas aproximadamente 0,6 cm. Isto porque os diâmetros dos feixes na lente são diferentes.

Figura 6.11: Aparato experimental da técnica de “Z-scan” com duas cores. O laser de Ar^+ foi sintonizado em 514 nm e foi usado para gerar o efeito de LP. O laser de corante teve sua frequência sintonizável em torno de 690 nm e serviu para provar o efeito formado.

6.3.3. Resultados na alexandrita e rubi

Tendo então definido a posição de máxima sensibilidade do feixe de prova na configuração experimental de “Z-scan” com feixe duplo (Figura 6.11), os cristais alexandrita e rubi foram fixados na posição de vale da curva “Z-scan” para o feixe de prova, e exatamente na posição de mínima cintura ($w_{oe} = 2,3 \times 10^{-3}$ cm) para o feixe de excitação. Nesta posição, o raio do feixe de prova é $\sim 3,6$ vezes maior que o raio do feixe de excitação. O procedimento deste experimento, como já foi mencionado, é modular o feixe de excitação com um “chopper” e sintonizar a frequência do laser de prova de forma a cruzar as frequências das linhas R’s dos cristais estudados. O feixe de prova transmitido pela amostra é detectado pelos detectores D_1 e D_2 , com aberturas de 100 e 50 %, respectivamente, como usualmente feito em uma técnica “Z-scan”. Fazendo a normalização do sinal detectado em D_2 com o sinal detectado em D_1 (50%

/ 100%) é possível eliminar os efeitos de absorção linear do espectro. A Figura 6.12 mostra o espectro normalizado no tempo para ambos sinais das fendas aberta (S_1) e fechada (S_2) para a alexandrita (curva similar fora obtida para o rubi). A potência de excitação foi de 182 mW, resultando em um parâmetro de saturação do feixe de excitação s_{ex} de 2,2. O parâmetro de saturação do feixe de prova foi de 0,05, de forma que pode ser desprezado qualquer efeito do feixe de prova em Δn . Ambos espectros S_1 e S_2 na figura exibem picos de transmitância próximo da ressonância devido à absorção saturada. Enquanto o sinal de S_1 fora de ressonância é próximo da unidade, como esperado, o sinal de S_2 é maior ($\sim 1,05$ unid. arb.). Isto mostra a contribuição não ressonante para Δn .

Figura 6.12: Transmitância normalizada das fendas aberta (S_1) e fechada (S_2) para a alexandrita. Os parâmetros de saturação para os feixes de excitação e de prova foram $s_{ex} = 2,2$ e $s_p = 0,05$.

Para eliminar a contribuição do sinal de absorção saturada, basta dividir o sinal da fenda fechada pelo da fenda aberta, como usualmente feito em uma medida “Z-scan”. O sinal resultante é proporcional à variação no índice de refração induzido pelo bombeio, Δn . A Figura 6.13 mostra os espectros de Δn para a alexandrita (a) e o

rubi (b). A parte superior da figura mostra os espectros de absorção linear e não-linear para comparação. Repare que há uma boa similaridade entre os espectros. Ajustando o espectro de absorção linear por duas Lorentzianas, é possível determinar o centro em frequência de cada uma das linhas de absorção, bem como suas larguras de linha a meia altura (FWHM). Rescrevendo a Eq. (6.14) para duas linhas de absorção, foi possível ajustar as curvas dispersivas da Figura 6.13 usando como parâmetros fixos a posição de centro da linha e a largura de linha obtida pelo ajuste do espectro de absorção linear. A linha contínua na figura representa a curva de ajuste, a qual coincide muito bem com a curva experimental. Deste ajuste, $A = 26$ e 40 para as linhas R_1 e R_2 do rubi, respectivamente, foram determinadas. Para a alexandrita, os valores foram $1,5$ e $4,4$ para as linhas R_{1m} e R_{2m} , respectivamente. Estes valores estão em bom acordo com os obtidos anteriormente pelas medidas ressonantes da forma de linha de n_2 apresentadas na seção anterior.

Deve ser notado que $\Delta n(\nu)$ é normalizado pelo sinal não-ressonante $\Delta n_o \propto N_{ex}\Delta\alpha$. Por exemplo, no rubi, próximo da linha R_1 , $\Delta n(\nu)$ varia entre $(0,16 - 0,145)\Delta n_o$ devido à interação ressonante, isto é, uma variação máxima de $\sim 10\%$ além da contribuição não-ressonante. Isto indica que a contribuição ressonante representa 10% do sinal total. No caso da alexandrita, $\Delta n(\nu)$ varia $(0,06 - 0,035)\Delta n_o$ para a linha R_{1m} . Assim, para a alexandrita a contribuição ressonante corresponde a 50% da variação do índice de refração não-linear total. A menor contribuição ressonante para a linha R_2 para ambos cristais era esperado porque sua seção de choque de absorção do estado fundamental é menor que a da linha R_1 . Em outras palavras, como fora apresentado anteriormente, o parâmetro A , que relaciona a contribuição não-ressonante com a ressonante, é maior para a linha R_2 , indicando que para esta linha a contribuição não ressonante é maior.

Figura 6.13: Variação no índice de refração, $\Delta n(\nu)$, em função da frequência do feixe de prova, ν , para a alexandrita (a) e o rubi (b). As curvas foram ajustadas por duas curvas dispersivas. Na parte superior das figuras são mostrados os espectros de absorção linear e não-linear para os cristais. Os parâmetros de saturação para o feixe de excitação foram 2,2 e 83 para a alexandrita e o rubi, respectivamente.

As curvas da Figura 6.13 muito se assemelham à curva obtida para o índice de refração do cristal rubi, através de medidas interferométricas, por Bel'skii e Mukhamedova, conforme Figura 6.14 [15].

Figura 6.14: Absorção (1) e dispersão (2) da birrefringência das linhas R's do rubi extraídos da referência [15]. O eixo vertical da esquerda é proporcional à absorção linear e o eixo da direita é a diferença entre os índices de refração linear dos eixos ordinário e extraordinário do cristal.

6.4. Conclusões do capítulo

Neste capítulo foram apresentados espectros da forma de linha de n_2 , tanto da parte real quanto da parte imaginária, para os cristais rubi e alexandrita. Estas medidas foram feitas com a técnica “Z-scan” adaptada, onde a amostra permanece fixa na posição de pico da curva “Z-scan” e a frequência do laser é variada. Este experimento foi feito com duas configurações: na primeira, a forma de linha de n_2 foi obtida excitando os cristais em ressonância com as linhas R's do cromo, com um laser de corante (DCM – especial); na segunda configuração, um laser de Ar^+ com frequência fixa em 514 nm foi usado para gerar o efeito de lente populacional (LP) e o laser de corante, propagando sobreposto ao laser de argônio, foi usado para provar o efeito, obtendo assim a forma de linha de Δn .

Os resultados são muito interessantes porque, pela primeira vez, a técnica “Z-scan” em uma configuração adaptada foi usada para determinar a forma de linha de n_2 e de Δn nos cristais rubi e alexandrita. Este método é conveniente para ser usado no estudo de interações ressonantes porque permite a determinação das partes real e

imaginária do índice de refração não-linear. Em materiais dopados com Cr^{3+} e Nd^{3+} , a diferença de polarizabilidade $\Delta\alpha$ é determinada por transições no ultravioleta que, embora sejam distantes da ressonância, têm força de oscilador $\sim 10^4$ vezes maiores que a interação ressonante. Embora $\Delta\alpha$ não tenha efeito sobre a distribuição de população ou sobre n_2'' , ela fortemente afeta a forma de linha de n_2' . As observações aqui apresentadas para n_2 , tanto para o rubi quanto para a alexandrita, estão em bom acordo com o modelo teórico proposto, o qual considera ambas contribuições ressonante e não-ressonante na susceptibilidade elétrica do meio não-linear.

6.5. Referências

- [1] A. Agnesi, G. Gabetta, and G. C. Reali, "Measurement of the third-order electronic susceptibility of lanthanum-neodymium hexa-aluminate crystals," *J. Appl. Phys.*, vol. 71, pp. 6207-6209, (1992).
- [2] O. L. Antipov, S. I. Belyaev, A. S. Kuzhelev, and D. V. Chausov, "Resonant two-wave mixing of optical beams by refractive-index and gain gratings in inverted Nd:YAG," *J. Opt. Soc. Am.*, vol. 15, pp. 2276-2282, (1998).
- [3] R. Powell, S. Payne, "Dispersion Effects in Four-Wave Mixing Measurements of Ion in Solids," *Opt. Lett.*, vol. 15, pp. 1233-1235, (1990).
- [4] V. Pilla, P. R. Impinnisi and T. Catunda, "Measurement of Saturation Intensity in Ion Doped Solids by Transient Nonlinear Refraction," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 70, pp. 817-819, (1997).
- [5] L. C. Oliveira, S. C. Zilio, "Single-beam time-resolved Z-scan measurements of slow absorbers," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 65, pp. 2121-2123, (1994).
- [6] T. Catunda, J. P. Andreeta, and J. Castro, "Differential interferometric technique for the measurement of the nonlinear index of refraction of ruby and $\text{GdAlO}_3:\text{Cr}^{3+}$," *Appl. Opt.*, vol. 25, pp. 2391-2395, (1986).
- [7] T. Catunda, L. A. O. Nunes, "Interference effects in the degenerate wave-mixing spectroscopy of Alexandrite," *Phys. Rev. B*, vol. 45, pp. 10087-10090, (1992).

- [8] D. F. Nelson, and M. D. Sturge, "Relation between Absorption and Emission in the region of the R lines of Ruby," *Phys. Rev.*, vol. 137, pp. A1117-A1130, (1965).
- [9] J. C. Walling, O. G. Peterson, H. P. Jessen, R. P. Morris and R. C. O'Dell, "Tunable Alexandrite Lasers," *IEEE J. Quantum Electron.*, vol. QE-16, pp. 1302-1315, (1980).
- [10] R. C. Powell, L. Xi, X. Gang, G. J. Quarles, and J. C. Walling, "Spectroscopy properties of alexandrite crystals," *Phys. Rev. B*, vol. 32, pp. 2788-2797, (1985).
- [11] R. W. Boyd, *Nonlinear Optics*. New York: Academic Press, (1992).
- [12] L. C. Oliveira, T. Catunda and S. C. Zílio, "Saturation effects in Z-scan measurements," *Jnp. J. appl. Phys.*, vol. 35, pp. 25-28, (1996).
- [13] J. Yen, and M. Nicol, "Temperature dependence of the ruby luminescence method for measuring high pressures," *J. Appl. Phys.*, vol. 72, pp. 5535-5538, (1992).
- [14] W. Koechner, *Solide-State Laser engineering*, vol. 01. New York: Spring - Verlag, (1988).
- [15] N. K. Bel'skii, and D. A. Mukhamedova, "Shape of the absorption curves and dispersion of the R lines of the ruby," *Soviet Physics-Doklady*, vol. 9, pp. 798-800, (1965).

Capítulo 7

Conclusões e Perspectivas

O estudo comparativo das propriedades termo-ópticas dos vidros fluoretos, calcogenetos e calcohaletos apresentados no Capítulo 2 mostra o quão importante é a caracterização de materiais com aplicação em engenharia ótica. Através destas medidas pôde-se perceber quais matrizes apresentam melhores qualidades, como por exemplo, para dissipar o calor. Neste caso, entre os vidros estudados da família dos fluoretos, os fluoroindatos (PGIZCa, ISZn, InSBZnGdN) e o fluoroaluminato (YABC) apresentam melhores valores de condutividade térmica que o fluorozirconato (ZBLAN). Com a técnica de LT também é possível quantificar o desvio do caminho ótico com a temperatura, ds/dT , mostrando assim se o material tem ds/dT positivo ou negativo. Isto é muito importante para que os fabricantes possam alterar a composição estrutural do material para obter $ds/dT \sim 0$, pois para muitas aplicações é desejável que ds/dT seja pequeno.

O “quenching” da eficiência quântica de fluorescência com a concentração dos vidros fluorozirconato e calcogeneto dopados com Nd^{3+} se deve aos processo de relação cruzada, muito comum na maioria de sólidos dopados com íons terras-raras. Este estudo, apresentado no Capítulo 3, ajuda escolher a exata composição do íon dopante que precisa ser adicionada à composição estrutural do material para uma determinada aplicação.

O método “multiwavelength” proposto para determinar a eficiência quântica de fluorescência de sólidos dopados, sem a necessidade de medir uma amostra referência, apresentou muito bons resultados, quando comparados aos resultados obtidos pelo método convencional, para os vidros fluoretos, calcogenetos e aluminato de cálcio dopados com Nd^{3+} , e também no YAG:Nd^{3+} . O método também é mais viável porque propicia o estudo em materiais com absorção muito pequena, como o caso do vidro fluorozirconato, onde a matriz vítrea precisou ser dopada com pequena concentração de Cobalto para que o coeficiente de absorção fosse maior na região do visível.

O uso da técnica de LT como espectroscopia mostrou informações quantitativas sobre os mecanismos de fluorescência no vidro calcogeneto $\text{GaLaS:0,2 \% Nd}^{3+}$. Combinando estes resultados com os obtidos na espectroscopia convencional pela doutoranda A. S. S. de Camargo, foi possível encontrar que $\sim 40\%$ dos fótons absorvidos pela matriz vítrea é transferida para o íon quando a excitação é feita em torno de 500 nm, na banda de absorção do vidro. Com estes resultados, pode-se dizer que a técnica de LT usada como espectroscopia é muito interessante para estudar transições localizadas e não localizadas em semicondutores dopados com terras-raras.

Os bons resultados de $\Delta\alpha$ nos vidros calcogeneto e aluminato de cálcio dopados com Nd^{3+} e também no cristal $\text{YVO}_4:\text{Nd}^{3+}$ comparados com os da literatura, motivam a aplicação deste método em outros materiais onde o estudo da discriminação dos efeitos de LT e de LP são muito difíceis. O método Z-scan adaptado permite a determinação das partes real e imaginária do índice de refração em função da frequência de bombeio. Em materiais dopados com Cr^{3+} e Nd^{3+} , a diferença de polarizabilidade $\Delta\alpha$ é determinada por transições no ultravioleta que,

embora sejam distantes da ressonância, têm força de oscilador $\sim 10^4$ vezes maiores que a interação ressonante. Embora $\Delta\alpha$ não tenha efeito sobre a distribuição de população ou sobre n_2'' , ela fortemente afeta a forma de linha de n_2' . Os resultados da forma de linha de n_2 , tanto para o ruby quanto para a alexandrita, estão em bom acordo com o modelo teórico proposto, o qual considera ambas contribuições ressonante e não-ressonante na susceptibilidade elétrica do meio não-linear.

O estágio realizado na Inglaterra, junto com o trabalho desenvolvido nesta tese, resultou na idéia de estudar as propriedades termo-ópticas e não-lineares em meio ativo laser, isto é, estudar estas propriedades em sólidos bombeados com lasers semicondutores de alta intensidade. Muitos trabalhos encontrados na literatura atribuem a distorção da frente de onda do feixe de laser, quando este é bombardeado por lasers de diodo, somente ao efeito de LT, se esquecendo que para altas intensidades a distribuição de população do sistema (LP) também altera a frente de onda do laser. Um estudo teórico e experimental detalhado, semelhante ao apresentado no Capítulo 4 de discriminação entre os efeitos térmico e eletrônico, pode ser feito em cavidades de laser com meio ativo sendo sólidos dopados com íons.

Além disso, a técnica de LT pode ser aplicada em filmes de polímeros e de semicondutores, dos quais pouca coisa se sabe sobre as propriedades termo-ópticas e não lineares. Estes materiais são importantes devido ao grande avanço na aplicação tecnológica dos mesmos.

Apêndice A

Materiais estudados

Neste apêndice se pretende apresentar os materiais estudados nesta tese, a saber: vidros fluoretos, aluminato de cálcio, calcogeneto e calcohaletto, cristais YAP:Nd^{3+} , $\text{YVO}_4\text{:Nd}^{3+}$, rubi ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{:Cr}^{3+}$) e alexandrita ($\text{BeAl}_2\text{O}_4\text{:Cr}^{3+}$). Como o objetivo desta tese não é estudar os processos de fabricação destes materiais, neste apêndice serão apresentadas suas composições, bem como os grupos que nos fornecem os materiais.

Na família de vidros fluoretos, os que foram estudados neste trabalho foram: fluoroindato (PGIZCa, ISZn e InSBZnGdN), fluorozirconato (ZBLAN) e fluoroaluminato (YABC). Estes materiais foram preparados pelo então Pós-doutorando Ronan Lebullenger do Grupo de Crescimento de Cristais do Instituto de Física de São Carlos, USP, coordenado pelo Prof. Dr. Antonio Carlos Hernandez. As concentrações em porcentagens molares das composições iniciais destes materiais estão resumidos na Tabela A.1. Os processos de preparação podem ser encontrados na literatura¹. Estes materiais foram dopados com Cobalto e também com Neodímio. Usando as técnicas de lente térmica e de “Z-scan”, as propriedades termo-ópticas e não-lineares destes materiais estão sendo estudadas desde meados de 1997. Sobre eles já foram publicados 7 trabalhos pelo nosso grupo do IFSC-USP, dos quais 4

---

¹ Lima et al., J. Non-Cryst. Solids 256&257 (1999) 337; Lima et al., Phys. Rev. B 60 (1999) 15173.

foram resultados dos meus trabalhos de mestrado e de doutorado, em a saber: Sampaio *et al.*, J. Non-Cryst. Solids 304 (2002) 315; Lima *et al.*, Appl. Phys. Lett. 78 (2001) 3220; Lima *et al.*, Phys. Rev. B 60 (1999) 15173; e Lima *et al.*, J. Non-Cryst. Solids 256&257 (1999) 337.

Acrônimo	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 A.1: Composição em porcentagem molar dos vidros fluoretos estudados neste trabalho.

O vidro aluminato de cálcio apresenta baixa concentração de sílica em sua composição, por isso a sigla LSCAS vem do seu nome em inglês “low silica calcium aluminosilicate”. A porcentagem em peso da composição deste vidro é: 47,4% CaO + (41,5 - X)% Al₂O₃ + 7,0% SiO₂ + 4,1% MgO + XNd₂O₃. Ele foi preparado pelo então estudante de mestrado J. A. Sampaio, no Grupo do Prof. Dr. Sérgio Gama, na Unicamp, sob co-orientação do Prof. Dr. M. L. Baesso, do Grupo de Fototérmica da Universidade Estadual de Maringá. Este vidro foi o primeiro sólido a ser estudado a eficiência quântica de fluorescência usando a técnica de lente térmica na configuração de feixe duplo². Detalhes sobre a sua fabricação podem ser encontrados na literatura³.

Os vidros calcogenetos tem como base 70% Ga₂S₃ + 30% La₂S₃ (GaLaS) e 70% Ga₂S₃ + 30% La₂O₃ (GaLaO). Eles foram preparados no grupo do Prof. D. W. Hewak da Universidade de Southampton, Inglaterra. Detalhes dos processos de

² Baesso et al., Phys. Rev. B 57 (1998) 10545;

³ Sampaio et al., J. Non-Cryst. Solids 247 (1999) 196; Baesso et al., J. Appl. Phys. 85 (1999) 8112;

preparação podem ser encontrados na literatura⁴. Em particular o GaLaS foi preparado com 0,05, 0,2, 1 e 2 % de Nd^{3+} e suas propriedades termo-ópticas e não-lineares foram estudadas pelas técnicas de lente térmica e de “Z-scan”. Os resultados obtidos estão apresentados nesta tese e também podem ser encontrados na literatura⁵.

O vidro calcohaleta é formado por 40% PbI_2 + 30% Sb_2S_3 + 30% As_2S_3 . Ele foi preparado pelo Prof. Dr. F. Smektala da Universidade de Rennes, França. Este vidro não foi preparado com nenhum terra-rara e o objetivo foi estudar a dependência do desvio do caminho ótico com a temperatura, ds/dT , próximo da banda de absorção do vidro, que se encontra no infravermelho próximo. Este foi o primeiro trabalho, até onde se sabe, de um estudo espectroscópico de ds/dT por uma técnica fototérmica. Os resultados são apresentados nesta tese e também na literatura, onde tem-se também um pequeno comentário sobre o processo de fabricação do material⁶.

Os cristais YAP:Nd^{3+} , $\text{YVO}_4:\text{Nd}^{3+}$ e rubi são comerciais e portanto não tem-se conhecimento dos processos de preparação. O YAP:Nd^{3+} foi estudado primeiramente durante o estágio realizado na Universidade de Southampton, Inglaterra, sob supervisão do Prof. Dr. W. A. Clarkson. Devido ao interesse em continuar estudando este material, o Grupo de Espectroscopia decidiu adquirir um conjunto de cristais com diferentes concentrações de Nd^{3+} . No caso da alexandrita, embora seja comercial, o cristal aqui estudado foi fornecido pelo Prof. H. P. Jenssen, da Universidade da Flórida, EUA. Os resultados obtidos com os cristais dopados com Cr^{3+} se encontram também na literatura⁷.

⁴ T. Schweizer, in *Properties, Processing and Applications of Glass and Rare earth-doped glasses for optical fibers*, edited by D. Hewak (INSPEC, Southampton, 1998), pp. 320-325.

⁵ Lima et al., J. Non-Cryst. Solids 284 (2001) 274; Lima et al., Appl. Phys. Lett. 81 (2002) 589.

⁶ Lima et al., J. Non-Cryst. Solids 284 (2001) 203;

⁷ Lima et al., Opt. Lett. 27 (2002) 845.

Apêndice B

Efeito não linear em sólidos dopados

B.1. Excitação no nível intermediário

O objetivo deste apêndice é escrever as equações para o índice de refração não-linear, n_2 , tanto da parte real, n_2' , quanto da parte imaginária, n_2'' , as quais estão relacionadas com a diferença de susceptibilidade elétrica do meio. Diferença esta que se origina devido à redistribuição de população do sistema de energia devido à excitação do mesmo por uma radiação laser. Para começar, considere o diagrama de níveis de energia mostrado na Figura B.1.

Figura B.1: Diagrama de energia de um sistema de três níveis.

O nível representado pela letra g indica o estado fundamental ou de menor energia, no qual o sistema todo se encontra no instante de tempo $t = 0$. Inicialmente, quando o material é excitado por uma radiação laser com energia $h\nu$, a qual

corresponde exatamente à diferença de energia entre os estados intermediário, i , e fundamental, g , o sistema começa a “depopular” o nível fundamental e , consequentemente, começa a “popular” o nível intermediário i . Como este nível tem tempo de vida da ordem de nanosegundos para a maioria dos materiais dopados com terra-rara ou metais de transição, rapidamente sua população também será “depopulada”. A tendência do sistema é decair não-radiativamente emitindo fônons para o nível metaestável de menor energia, ex . Esta emissão de fônons gera calor no material. Como o estado metaestável apresenta um tempo de vida da ordem de milisegundos, o qual é considerado grande comparado ao tempo de vida do nível intermediário, o sistema tende a permanecer no estado metaestável por um intervalo de tempo maior, provocando assim um aumento na sua densidade de população. A partir deste nível porém, o sistema pode retornar diretamente para o estado fundamental emitindo fótons (transição radiativa) ou fônons (transição não-radiativa).

Percebe-se então que na presença de uma radiação luminosa, há uma redistribuição de população entre os estados excitado ex e fundamental g , de forma que a susceptibilidade do meio fica dada por

$$\chi = \chi_m + \chi_g + (\chi_{ex} - \chi_g) \frac{N_{ex}}{N_o} \quad (B.1)$$

com χ_m , χ_g e χ_{ex} sendo as susceptibilidades da matriz hospedeira do dopante, do estado fundamental e do estado metaestável excitado, respectivamente. N_o é a população total e N_{ex} a população do estado excitado.

Escrevendo as equações de taxa para o sistema apresentado na Figura B.1 é possível encontrar as expressões para as populações do estado excitado e

fundamental. Para isto, é preciso considerar que somente os níveis metaestável e fundamental serão populados, pois o nível intermediário tem tempo de vida muito curto. Desta forma, as equações de taxa deste sistema podem ser escritas como

$$\frac{dN_g}{dt} = -\frac{\sigma\lambda I}{hc} N_g + \frac{N_{ex}}{\tau_o}, \quad (B.2)$$

$$\frac{dN_{ex}}{dt} = \frac{\sigma\lambda I}{hc} N_g - \frac{N_{ex}}{\tau_o} \quad (B.3)$$

$$N_o = N_g + N_{ex} \quad (B.4)$$

com I sendo a intensidade de luz de comprimento de onda λ que excita a transição entre os níveis g e i , σ é a seção de choque desta transição, N_g a população do estado fundamental e τ_o é o tempo de vida do estado metaestável. Se o sistema está no estado fundamental no tempo $t = 0$, ou seja, $N_g = N_o$ e $N_{ex} = 0$, e sendo a partir deste, excitado através de um laser contínuo com intensidade I , pode-se determinar uma equação que descreve N_{ex} e N_g substituindo a Eq. (B.4) em (B.2) e (B.3), e resolvendo a equação diferencial. Logo,

$$N_{ex} = N_o \frac{I/I_s}{1 + I/I_s} (1 - e^{-t/\tau}) \quad (B.5)$$

e

$$N_g = N_o \frac{1}{1 + I/I_s} (1 - e^{-t/\tau}) \quad (B.6)$$

com $I_s = hc/\lambda\sigma\tau$ sendo a intensidade de saturação e $\tau = \tau_o/(1 + I/I_s)$ a dependência do tempo de vida com a incidência da radiação.

Substituindo a Eq. (B.5) na Eq. (B.1), a susceptibilidade fica reescrita como

$$\chi = \chi_m + \chi_g + (\chi_{ex} - \chi_g) \frac{I/I_s}{1 + I/I_s} (1 - e^{-I/I_s}). \quad (B.7)$$

Neste ponto, o índice de refração complexo n_2 pode ser calculado através da equação de Claussius Mosoti, a qual no CGS é expressa por:

$$\frac{(n^2 - 1)}{(n^2 + 2)} = \frac{4\pi}{3} \chi \quad (B.8)$$

Lembrando então que $n = n_o + \Delta n$, e supondo que a variação no índice de refração é pequena, isto é $n_o \gg \Delta n$, é possível encontrar o índice de refração não-linear através da expansão da Eq. (B.8) após a substituição da Eq. (B.7) em (B.8)

$$n_o^2 = 1 + 4\pi f_L (\chi_m + \chi_g) \quad (B.9)$$

$$\Delta n = \frac{n_2 I}{1 + I/I_s} (1 - e^{-I/I_s}) \quad (B.10)$$

$$n_2 = \frac{2\pi}{n_o} f_L^2 \frac{(\chi_{ex} - \chi_g)}{I_s} \quad (B.11)$$

com $f_L = (n_o^2 + 2)/3$ sendo conhecido como o fator de Lorenz de correção do campo local.

Lembrando que as partes real e imaginária do índice de refração complexo dependem da diferença da susceptibilidade $(\chi_{ex} - \chi_g)$ na Eq. (B.11), é possível agora escrever separadamente os dois termos. Sendo a polarizabilidade de um estado j , α_j , dado pela parte real de χ_j normalizada pela concentração N_o , isto é

$$\alpha_j = \frac{\text{Re}\{\chi_j\}}{N_o}, \quad (B.12)$$

observa-se então que n_2' é proporcional à diferença de polarizabilidade entre os estados excitado e fundamental, $\Delta\alpha = \alpha_{ex} - \alpha_g$, ou seja

$$n_2' = \frac{2\pi}{n_o} f_L^2 \frac{N_o \Delta\alpha}{I_s} \frac{1}{(1+s)}, \quad (B.13)$$

com $s = I / I_s$ sendo definido como o parâmetro de saturação.

A parte imaginária de χ_j é proporcional à seção de choque de absorção, σ_j , normalizada pela concentração N_o , isto é

$$\sigma_j = f_L^2 \frac{\text{Im}\{\chi_j\}}{N_o} \quad (B.14)$$

Assim, pode-se escrever n_2'' como

$$n_2'' = \frac{\lambda}{4\pi} \frac{N_o \Delta\sigma}{I_s} \frac{1}{(1+s)} \quad (B.15)$$

com $\Delta\sigma$ sendo a diferença de seção de choque de absorção entre os estados excitado e fundamental.

Convém observar que quando a radiação é ressonante com uma determinada transição $j \rightarrow k$ (a partir do estado j), $\text{Im}\{\chi_j\}/N_o$ é proporcional a força de oscilador f_{jk} ou ao elemento de matriz da transição. Entretanto, a Eq.(B.14) mostra que a seção de choque σ_j depende não apenas de f_{jk} , mas também da matriz hospedeira através do fator de Lorenz, f_L .

B.2. Excitação no nível metaestável

Agora será considerado o caso onde a excitação do nível metaestável excitado ocorre diretamente, isto é, a energia da radiação laser $h\nu$ da Figura B.1 é igual à

diferença de energia entre o nível metaestável e fundamental. Neste caso, o sistema de equações de taxa precisa ser reescrito da seguinte forma

$$\frac{dN_g}{dt} = -\frac{\sigma_a \lambda I}{hc} N_g + \frac{N_{ex}}{\tau_o} + \frac{\sigma_{es} \lambda I}{hc} N_{ex}, \quad (B.16)$$

$$\frac{dN_{ex}}{dt} = \frac{\sigma_a \lambda I}{hc} N_g - \frac{N_{ex}}{\tau_o} - \frac{\sigma_{es} \lambda I}{hc} N_{ex}, \quad (B.17)$$

$$N_o = N_g + N_{ex}. \quad (B.18)$$

A seção de choque de absorção é representada por σ_a , e a seção de choque de emissão estimulada por σ_{es} . Sendo neste contexto, $\sigma_a = \sigma_{es} = \sigma(\nu - \nu_o) = \sigma_o/(1 + \delta^2)$, com σ_o igual à seção de choque no centro da linha de absorção ($\sigma_o = \sigma(0)$) e $\delta = 2\pi(\nu - \nu_o)T_2$ sendo o parâmetro de desintonia e T_2 a taxa de relaxação transversa, a qual é proporcional ao tempo de vida do estado excitado, pode-se então resolver a equação diferencial (B.17), cujo resultado é

$$N_{ex} = N_o \frac{I/I_s}{2(1 + \delta^2 + I/I_s)} (1 - e^{-t/\tau}) \quad (B.19)$$

com intensidade de saturação $I_s = h\nu_o/2\tau\sigma_o$, a qual é exatamente metade do valor da intensidade de saturação definido acima para o caso de excitação no nível intermediário.

Apêndice C

Artigos publicados

Durante o doutoramento foram publicados 7 artigos em periódicos internacionais. A separação destes sete trabalhos em 5 capítulos resultaram nesta tese. Além destes, outros cinco trabalhos foram publicados (um submetido) em colaboração com outros estudantes do Grupo de Espectroscopia de Sólidos e também em colaboração com o Prof. Dr. Mauro L. Baesso do Grupo de Fototérmica da Universidade Estadual de Maringá, UEM. Estes resultados não foram apresentados na tese porque se referem aos projetos dos outros estudantes. A seguir estão listados estes 12 trabalhos.

- 1º PILLA, V., ANDRADE, A. A., **LIMA, S. M.**, CATUNDA, T., DONATTI, D. A., VOLLET, D. R., RUIZ, A. I., “*Spectroscopic and thermal characterization in Poly (P-Phenylene Vinylene)/Sol-Gel silica sample*”. **Opt. Mat.** Aceito para publicação, (2003).
- 2º ROHLING, J. H., PEREIRA, J. R. D., MEDINA, A. N., BENTO, A. C., BAESSO, M. L., SAMPAIO, J. A., **LIMA, S. M.**, CATUNDA, T., MIRANDA, L. C. M. “*Thermal lens temperature scanning for quantitative measurements in transparent materials*”. **Rev. of Sci. Instrum.**, 74, 291, (2003).
- 3º ANDRADE, A. A., **LIMA, S. M.**, PILLA, V., SAMPAIO, J. A., CATUNDA, T., BAESSO, M. L. “*Fluorescence quantum efficiency measurements using the thermal lens technique*”. **Rev. of Sci. Instrum.**, 74, 857, (2003).
- 4º **LIMA, S. M.**, JIAO, H., NUNES, L. A. O., CATUNDA, T. “*Nonlinear refraction spectroscopy in resonance with laser lines in solids*”. **Opt. Lett.**, 27, 845, (2002).

- 5° **LIMA, S. M.**, CAMARGO, A. S. S., NUNES, L. A. O., CATUNDA, T., HEWAK, D. W. “*Fluorescence quantum efficiency measurements of excitation and nonradiative deexcitation processes of rare earth 4f-states in chalcogenide glasses*”. **Appl. Phys. Lett.**, 81, 589, (2002)
- 6° PELIÇON, E., ROHLING, J. H., MEDINA, A. N., BENTO, A. C., BAESSO, M. L., SOUZA, D. F., OLIVEIRA, S. L., SAMPAIO, J. A., **LIMA, S. M.**, NUNES, L. A. O., CATUNDA, T. “*Temperature dependence of fluorescence quantum efficiency of optical glasses determined by thermal lens spectrometry*”. **J. of Non-Cryst. Solids**, 304, 244, (2002).
- 7° SAMPAIO, J. A., **LIMA, S. M.**, LEBULLENGER, R., HERNANDES, A. C., CATUNDA, T., MEDINA, A. N., BENTO, A. C., BAESSO, M. L., “*Thermal lens versus DTA measurements for glass transition analysis of fluoride glasses*”. **J. of Non-Cryst. Solids**, 304, 315, (2002).
- 8° BAESSO, M. L., PELISSON, E., ROHLING, J. H., MEDINA, A. N., BENTO, A. C., MIRANDA, L. C. M., **LIMA, S. M.**, SAMPAIO, J. A., CATUNDA, T. “*Temperature dependence of thermo-optical properties of optical glasses determined by Thermal Lens Spectrometry*”. **Anal. Sciences**, 17, s106, (2001).
- 9° **LIMA, S. M.**, SAMPAIO, J. A., CATUNDA, T., CAMARGO, A. S. S., NUNES, L. A. O., BAESSO, M. L., HEWAK, D. W. “*Spectroscopy, thermal and optical properties of Nd^{3+} -doped chalcogenide glasses*”. **J. of Non-Cryst. Solids**, 284, 274, (2001).
- 10° **LIMA, S. M.**, ANDRADE, A. A., CATUNDA, T., LEBULLENGER, R., SMEKTALA, F., JESTIN, Y., BAESSO, M. L. “*Thermal and optical properties of chalcogenide glass*”. **J. of Non-Cryst. Solids**, 284, 203, (2001).
- 11° **LIMA, S. M.**, ANDRADE, A. A., CATUNDA, T., LEBULLENGER, R., HERNANDES, A. C., BAESSO, M. L. “*Multiwavelength thermal lens determination of fluorescence quantum efficiency of solids: application to Nd^{3+} -doped fluoride glass*”. **Appl. Phys. Lett.**, 78, 3220, (2001).
- 12° **LIMA, S. M.**, SAMPAIO, J. A., CATUNDA, T., BENTO, A. C., MIRANDA, L. C. M., BAESSO, M. L. “*Mode-mismatched thermal lens spectrometry for thermo-optical properties measurements in optical glasses: a review*”. **J. of Non-Cryst. Solids**, 273, 215, (2000).