UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA E CIÊNCIAS DOS MATERIAIS

ESTUDO DO ÍNDICE DE REFRAÇÃO NÃO-LINEAR EM CRISTAIS E VIDROS FLUORETOS DOPADOS

USP/IFSC/SBI
8-2-001213

Acácio A. de Castro Andrade

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

Orientador: Prof. Dr. Tomaz Catunda

São Carlos
1998.

1756 — SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO

Andrade, Acácio A. de Castro
Estudo do índice de refração não-linear em cristais e vidros fluoretos dopados / Acácio A. de Castro Andrade - São Carlos, 1998.
99 p

Dissertação (Mestrado) - Instituto de Física de São Carlos, 1998.
Orientador: Prof: Dr: Tomaz Catunda
1. Índice de refração não-linear. 2. Sólidos Dopados.
I. Título

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
Instituto de Física de São Carlos

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

Fone (016) 273-9333
Fax (016) 272-2218

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE ACÁCIO APARECIDO DE CASTRO ANDRADE APRESENTADA AO INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS, DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 08 DE MAIO DE 1998.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Tomaz Catunda/IFSC-USP

Prof. Dr. Sérgio Carlos Zilio/IFSC-USP

Prof. Dr. Edson Corrêa da Silva/UNICAMP

A minha esposa Rosimeire pela compreensão e carinho nas horas difíceis.

AGRADECIMENTOS

- Ao Prof. Tomaz Catunda pela orientação, apoio, incentivo e amizade durante o desenvolvimento deste trabalho.
- A minha família, em especial a minha mãe Cláire e a minha madrinha Leonora, que me apoiaram desde o início de minha carreira.
- Ao Prof. Mauro L. Baesso pela ajuda nas medidas de Lente Térmica e pela amizade.
- Aos colegas Eik Tenório, Sandro M. Lima e Juraci Sampaio pelas discussões a cerca dos resultados.
- Ao técnico do laboratório André Romero pela ajuda na parte computacional.
- E a todos os funcionário do Instituto de Física, que de uma maneira ou outra contribuíram para a realização deste trabalho.
- A FAPESP pelo suporte financeiro.

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 INTRODUÇÃO **1**

CAPÍTULO 2 ESPECTROSCOPIA EM SÓLIDOS DOPADOS **4**

2.1. SÍNTESE DOS VIDROS 5

2.2. CARACTERÍSTICAS ESPECTROSCÓPICAS DE SÓLIDOS DOPADOS COM ND^{+3} 7

2.3. CARACTERÍSTICAS ESPECTROSCÓPICAS DE CRISTAIS DOPADOS COM CR^{+3} 9

2.4. INVESTIGAÇÃO DA ORIGEM DA NÃO-LINEARIDADE EM SÓLIDOS DOPADOS 10

2.5. EQUAÇÕES DE TAXA 12

CAPÍTULO 3 TÉCNICAS DE Z-SCAN E LENTE TÉRMICA **19**

3.1. TÉCNICA DE Z-SCAN 20

3.2. A INTEGRAL DE DIFRAÇÃO DE KIRCHHOFF 23

3.3. TRATAMENTO TEÓRICO DA TÉCNICA Z-SCAN 29

3.4. ABSORÇÃO NÃO LINEAR 34

3.5. Z-SCAN NO CASO DE NÃO-LINEARIDADE SATURÁVEL 38

3.6. TÉCNICA DE LENTE TÉRMICA 40

CAPÍTULO 4 RESULTADOS EXPERIMENTAIS **46**

4.1. MEDIDAS DE LENTE TÉRMICA 47

4.1.1. Montagem experimental *47*

4.1.2. Resultados *51*

4.2. MEDIDAS DE Z-SCAN 53

4.2.1. Montagem Experimental *53*

4.2.2. Resultados em cristais dopados com Cr^{-3} *56*

4.2.3. Efeitos de Saturação *61*

4.2.4. Resultados em sólidos dopados com Nd^{+3} *65*

CAPÍTULO 5 ESTUDO DO EFEITO TÉRMICO E ELETRÔNICO 70

5.1. EFEITO TÉRMICO E ELETRÔNICO SIMULTÂNEOS 71

5.2. SIMULAÇÕES TEÓRICAS 75

CAPÍTULO 6 CONCLUSÃO 79

APÊNDICE A 82

A.1. TRATAMENTO TEÓRICO DA TÉCNICA DE Z-SCAN COM DOIS FEIXES 83

APÊNDICE B 86

B.1. FATOR DE CORREÇÃO 87

APÊNDICE C 91

C.1. CÁLCULO DA EXPRESSÃO QUE CONSIDERA O EFEITO DE LT E LP..... 92

REFERÊNCIAS 94

ANEXOS TRABALHOS PUBLICADOS 99

IFSC

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1- Espectro de absorção do InSBZnGdN com 1% de Nd^{+3}, espessura de (L = 2.7 mm) e $N_0 = 1.97 \times 10^{20}$ íons/cm^3. 6

Figura 2.2- Diagrama de níveis de energia do Nd^{+3} [7] 8

Figura 2.3- Espectro de absorção e emissão do $SrAlF_5:Cr^{+3}$. A linha sólida representa a direção E||c e a linha pontilhada representa E||a [8] 9

Figura 2.4- $\Delta\alpha$ em cristais dopados com Cr^{+3}, versus a separação entre os níveis $^4T_2$ e ^2E [12] 11

Figura 2.5- $\Delta\alpha$ do Nd^{+3} em diversos materiais[12] 12

Figura 2.6- Diagrama de Energia do Sistema de 4 Níveis 13

Figura 2.7- Diagrama simplificado dos níveis de energia do rubi [16] 14

Figura 3.1- Esquema experimental da técnica de varredura-z na qual a transmitância normalizada ao sinal de entrada é registrada como função da posição da amostra z. 20

Figura 3.2- Efeito de lente na técnica Z-scan para o caso em que $n_2 > 0$. Em (a) temos o caso em que a amostra está situada antes do foco ($z < 0$) e o feixe aparece expandido na posição da íris. Em (b) a amostra se encontra após o foco ($z > 0$) e o feixe tende a ser colimado. Em (c) temos a curva característica de Z-scan, onde $n_2 > 0$. A linha pontilhada representa o feixe quando o efeito não linear é nulo ($n_2 = 0$)..... 22

Figura 3.3- A Integral de Difração de Kirchhoff..... 24

Figura 3.4- Feixe gaussiano e técnica Z-scan (d>>z) 26

Figura 3.5- Curva característica da técnica de Z-scan com $n_2 > 0$ linha cheia e $n_2 < 0$ linha pontilhada. 32

Figura 3.6- Transmitância normalizada em função da posição da amostra, nos casos puramente refrativo e no caso puramente absorptivo. 36

Figura 3.7- Simulação teórica da varredura Z para o caso de amostras que apresentam absorção de dois fótons. (a) medida com abertura da íris S < 1, (b) medida com a íris totalmente aberta (S = 1) e (c) razão entre as curvas a / c. 38

Figura 3.8- Distribuição de temperatura $\Delta T(r)$ na Lente Térmica em função do tempo[20] 40

Figura 3.9- Arranjo dos feixes de excitação e prova na configuração do experimento de Lente Térmica com feixe duplo de modo descasado, onde L_1 e L_2 são as lentes e w_{0e} e w_{0p} o raios dos feixes de excitação e prova respectivamente. 42

Figura 4.1- Aparato experimental do experimento de LT. M1, M2, M3, M4 e M5 são os espelhos 48

Figura 4.2- Posição da cintura do laser de He-Ne, λ = 632.8 nm. 49

Figura 4.3- Posição da cintura do laser Ar, λ = 514.5 nm. 50

Figura 4.4- Desenvolvimento do sinal do feixe de prova na amostra $SrAlF_5:Cr^{+3}$ com potência do laser (P = 600 mW). Com o ajuste teórico obtivemos θ = -0.089 e t_c = 1.8 ms. 51

Figura 4.5- Difusividade térmica para várias concentrações de Nd_2O_3 em vidros aluminato de cálcio com pouca sílica. 53

Figura 4.6- Aparato experimental utilizado para as medidas de varredura z. Onde as lentes 1,2 e 3, tem distâncias focais f = 10 cm e as lentes 4 e 5 tem f = 4 cm. ... 54

Figura 4.7- Evolução temporal do sinal de Z-scan da amostra de $GdAlO_3:Cr^{+3}$ ($n_2 > 0$), colocada em (a) $z = 0.85\ z_0$, (b) $z = -0.85\ z_0$ e (c) $z = 7\ z_0$ [10]. 56

Figura 4.8- Transmitância normalizada obtida na amostra $SrAlF_5:Cr^{+3}$ com potência do laser (P = 90 mW), freqüência do chopper (f = 822 Hz). Onde S_1 = 100% abertura (o), S_2=50% abertura (□) e razão S_2/S_1 (•). 58

Figura 4.9- Transmitância normalizada obtida na amostra $SrAlF_5:Cr^{+3}$ com potência do laser de P = 175 mW e freqüência do chopper f = 186 Hz, onde S_1 = 100% (O) e S_2 = 50% (•). O ajuste teórico com a expressão de LT forneceu z_0 = 2.6 mm. 59

Figura 4.10- Transmitância normalizada obtida no LiSAF com potência do laser de P = 95 mW) e freqüência do chopper f = 822 Hz. A curva a) é o resultado da medida feita com S_1 = 100% e a curva b) é o resultado da divisão da medida feita com S_2 = 50% por S_1= 100%. 60

Figura 4.11- Medidas de Z-scan realizadas em várias potências do laser. O valor de $\Delta\Phi_0$ foi obtido através do ajuste de Z-scan realizado na curva S_2 = 50% normalizado pela curva S_1 = 100%. 62

Figura 4.12- Medidas de absorção não-linear por Z-scan com abertura S_1=100%. ... 62

Figura 4.13- Dependência do sinal com a amostra $SrAlF_5:Cr^{+3}$ na posição de vale ($z = -0.85\ z_0$), com potência do laser P = 335 mW e freqüência do chopper f = 822 Hz. A parte (a) mostra a medida com a íris aberta S_1 = 100% (O) e com a íris em S_2 = 50% (□). A linha sólida representa um simples decaimento exponencial com τ = 80 μs para (O). 63

Figura 4.14- Razão das curvas S_2/S_1 (•). O ajuste exponencial forneceu τ = 67μs. .. 64

Figura 4.15- Medidas transiente no ponto de vale. Abertura da íris S_1 = 100%. 65

Figura 4.16- Medidas de Z-scan resolvido no tempo do vidro fluorindato dopado com Nd^{+3}, (a) com freqüência (f = 840 Hz) e potência (P = 0.187W) e (b) com freqüência do chopper (f =186 Hz) e potência (P = 0.23 W). 66

Figura 4.17- Medidas de Z-scan resolvido realizada com abertura S_1=100%, com freqüência (f = 840 Hz) e potência (P = 0.187W). A linha cheia é o ajuste teórico. 67

Figura 4.18- Medida realizada no ZBLAN 1% Nd^{+3}. A curva com círculos fechados, curva (a), representa a medida com freqüência baixa (f = 186 Hz), a curva (b), círculo abertos, representa a medida com freqüência alta (f = 824 Hz). 68

Figura 4.19- Medida de Z-scan no YAG. Abertura da íris (S_2 = 50%), potência do laser (P = 190mW) e freqüência do chopper (f = 824 Hz). Características da amostra: L = 1.4 mm, τ_0 = 230 μs e I_s = 78.3 KW/cm^2 69

Figura 4.20- Medida de Z-scan no YAG. Abertura da íris (S_2 = 50%), potência do laser (P = 190mW) e freqüência do chopper (f = 186 Hz). 69

Figura 5.1 - Simulações teóricas para o YAG, com $\Delta\Phi_0$ = 0.06, θ = 0.013, t_c = 12 μs e t = 350 μs. A curva (a) representa a simulação onde é levado em conta os dois efeitos. A curva (b) contribuição do efeito de LP (θ = 0) e a curva (c) o efeito de LT ($\Delta\Phi_0$ = 0). 77

Figura 5.2 - Simulações teórica. Em (a) temos a curva teórica de Z-scan e (b) a curva de Lente Térmica. 77

Figura 5.3 - Simulações do efeito de LT na Técnica Z-scan. 78

Figura A.1- Simulações teórica para a expressão de Z-scan com diferentes valores do parâmetro m..... 85

Figura B.1 - A Figura (a) e (c) onde há a deformação na forma do sinal. A Figura (b) e (d) apresenta um caso ideal, sem deformação do sinal..... 87

Figura B.2 - Forma do sinal com uma deformação devido ao tempo de abertura do chopper..... 89

IFSC — SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1- Tabela com a composição das amostras utilizadas neste trabalho. 47

Tabela 4.2- Valores dos parâmetros obtidos..... 50

Tabela 4.3- Valores de difusividade térmica obtidos pelo método de lente térmica no modo descasado..... 52

Tabela 5.1- Parâmetros usados para o cálculo da relação entre as diferenças de efeito de Lente de População e Lente Térmica, $\Delta\Phi_0/\Delta\phi_{th}$ (Eq. 5.2) em diversos materiais. Os dados para o rubi foram retirados de [7]; para o YAG, YLF [25]; para o $LiCaAlF_6:Cr^{+3}$ de [12] e para o ZBLAN de[26]. 73

Tabela 5.2- Parâmetros usados para o cálculo da relação entre as diferenças de efeito de LP e LT, $\Delta\Phi_0/\Delta\phi_{th}$ (Eq. 5.2) em diversos materiais. $F_{th} = K^{-1}\, ds/dT$ é um fator proporcional a $\Delta\phi_{th}$ e $F_0 = \tau_0\, \Delta\alpha\, f_L^2/n$ é um fator proporcional a LP. Para estes cálculo foi utilizado $w_0 = 20\ \mu m$. Os dados para o rubi foram retirados de [7]; para o YAG e YLF [25]; para o $LiCaAlF_6:Cr^{+3}$ de [12] e para o ZBLAN de [26]. 74

RESUMO

Neste trabalho investigamos as duas contribuições mais importantes ao índice de refração não-linear, n_2, em sólidos dopados: o efeito de Lente Térmica (LT) e o efeito de Lente de População (LP). Nós estudamos cristais fluoretos dopados com Cr^{+3} e vidros fluoretos dopados com Nd^{+3}. As medidas de n_2 foram feitas com a técnica de Z-scan resolvida no tempo, que é uma técnica simples mas muito sensível. Também realizamos medidas usando a técnica de Lente Térmica de modo descasado onde usou-se dois feixes de laser (um de excitação e outro de prova). Nós mostramos que pode-se separar temporalmente as contribuições a n_2 devido a LT e LP, através da variação da freqüência do chopper.

ABSTRACT

In this work we investigated the two more important contributions to the index of no-lineal refraction, n_2, in ion doped solid: the effects of Thermal Lens (LT) and Population Lens (LP). We studied Cr^{+3} doped fluoride crystals and Nd^{+3} doped fluoride glasses . The n_2 measurements were made with the time-resolved Z-scan technique, that is a simple but very sensitive technique. We also performed time-resolved Mode-mismatched Thermal Lens measurements, where two laser beams were used (one excitation beam and another probe beam). We showed that it is possible to temporally separate the contributions of LT and LP for n_2, through the variation of the chopper frequency..

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

O índice de refração não-linear, n_2, de sólidos dopados têm sido estudadas por várias técnicas: medidas interferométricas, misturas de 4 ondas (degeneradas ou quase degeneradas), automodulação espacial de fase e biestabilidade ótica. Os sólidos dopados com Nd^{+3} e Cr^{+3} tem sido bastante estudados devido suas aplicações em lasers[1, 2]. Nestes materiais as propriedades não-lineares ocorrem devido à população do estado excitado (metaestável) de íons dopantes, a qual tem uma susceptibilidade diferente da do estado fundamental. A parte real de n_2, n_2', é proporcional a diferença de polarizabilidade, $\Delta\alpha$, entre o estado excitado e o estado fundamental. A parte imaginária de n_2, n_2'', é proporcional a diferença entre as seções de choque de absorção, $\Delta\sigma$, entre o estado excitado e o estado fundamental. Denominamos este processo de efeito de Lente de População (LP). Na maior parte dos sólidos dopados com Cr^{+3} ou Nd^{+3} n_2' é uma ordem de magnitude maior do que n_2''. Geralmente, parte da população do estado excitado decai via um processo não-radiativo, de maneira que o laser aquece a amostra e portanto uma variação no caminho óptico é estabelecido devido ao coeficiente de temperatura do caminho óptico, ds/dT. Este efeito chamamos de efeito de Lente Térmica (LT)[3].

Neste trabalho apresentamos medidas do efeito de LT usando a técnica de Lente Térmica de modo descasado (feixe duplo[3]), uma técnica simples não-destrutiva e muito sensível. Apresentamos também medidas do efeito de LP usando a técnica de Z-scan resolvida no tempo[4], que se mostrou muito superior a técnica de mistura de ondas. Obtivemos os primeiros resultados de $\Delta\alpha$ de Nd^{+3} em vidros fluoretos e cristais fluoretos dopados com Cr^{+3}.

No caso de óxidos (cristais e vidros) geralmente a contribuição do efeito de LP é muito maior que a devido a LT. Entretanto, os materiais fluoretos (cristais e

vidros) geralmente apresentam $\Delta\alpha$ e condutividade térmica muito menores que os óxidos, o que diminui o efeito de LP e aumenta a LT, respectivamente. Consequentemente, a LP e LT podem dar contribuições de mesma magnitude ao sinal de Z-scan. Nestes casos, é preciso discriminar estes dois efeitos para determinar $\Delta\alpha$. Mostraremos neste trabalho que os efeitos de LP e LT podem ser discriminados temporalmente (através da variação da freqüência do chopper)[5, 6].

No **Capítulo 2** apresetamos uma breve discussão sobre as características espectroscópicas dos sólidos dopados com Nd^{+3} e Cr^{+3} e com uma revisão sobre a origem da não-linearidade em sólidos dopados. No **Capítulo 3** apresentamos as técnicas de Z-scan (com o formalismo da integral de difração de Kirchhoff) e de Lente Térmica de modo descasado. No **Capítulo 4** apresentamos os resultados experimentais obtidos com a técnica de Lente Térmica e Z-scan em diversos sólidos dopados e mostramos que é possível discriminar temporalmente a contribuição do efeito de LT do efeito de LP. No **Capítulo 5** analisamos a contribuição do efeito térmico e eletrônico simultâneos apresentando um modelo teórico geral para o método resolvido no tempo (Z-scan) que inclui as duas contribuições LT e LP. O **Capítulo 6** é a conclusão do trabalho.

CAPÍTULO 2

ESPECTROSCOPIA EM SÓLIDOS DOPADOS

2.1. Síntese dos vidros

Durante o desenvolvimento deste trabalho realizamos medidas em vidros fluorindatos e vidros aluminato de cálcio dopados com Nd^{+3}.

Os vidros fluorindatos foram preparados pelo Prof. Dr. R. Lebullenger no laboratório de vidros fluoretos do grupo de materiais do IFSC. O processo de preparação do vidro, após a pesagem dos vários componentes utilizados, consiste em fundir o material em cadinho de platina e verter o vidro líquido em um molde pré-aquecido. Em seguida, o conjunto "molde-vidro" sofre um recozimento a uma temperatura de 15 graus Celsius abaixo da temperatura de transição vítrea (Tg) da amostra afim de eliminar as tensões internas geradas durante a sua solidificação. Entretanto, no caso dos fluoretos existem muitas condições para a vitrificação ocorrer resultando um vidro de boa qualidade óptica: a água dever ser removida em cada estágio, os materiais de partida devem ser extremamente puros e a contaminação posterior proveniente de cadinhos ou inclusões externas devem ser prevenidas. Para evitar a contaminação por partículas do cadinho utiliza-se cadinho de platina ou de carbono vítreo. Ainda assim, pode ocorrer absorção de espécies químicas indesejáveis que serão liberadas durante a fusão. A presença de água e de outras impurezas aniônicas, tais como oxigênio, sulfatos e carbonatos podem influenciar drasticamente a formação vítrea ou provocar absorções indesejáveis no infravermelho. A produção de vidros fluoretos de qualidade óptica requer assim materiais de partida de alto grau de pureza, com fundição realizada em atmosfera seca e limpa. Na Fig. 2.1, representamos o espectro de absorção do vidro InSBZnGdN dopado com 1% de Nd^{+3}.

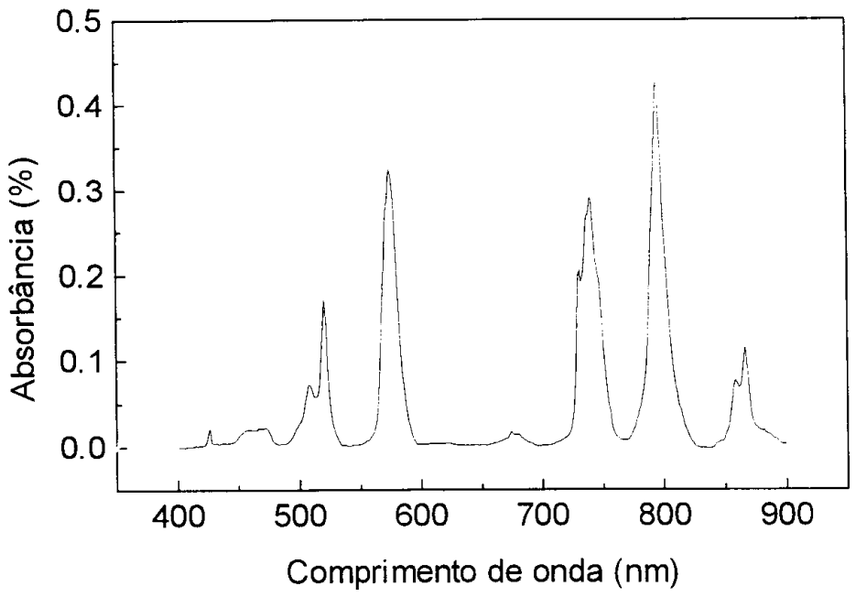

Figura 2.1- Espectro de absorção do InSBZnGdN com 1% de Nd^{+3}, espessura de (L = 2.7 mm) e $N_0 = 1.97 \times 10^{20}$ íons/cm^3.

Os vidros aluminato de cálcio foram preparados pelo estudante J. Sampaio, com a colaboração do Prof. M. Baesso e Prof. S. Gama nos laboratórios do IFGW-UNICAMP. Estes vidros foram preparados à vácuo. Neste processo a diminuição da influência da água na estrutura do vidro obtido faz com que este material apresente maior transmissão na região do infravermelho. Este comportamento indica que este vidro é um candidato para aplicações em sistemas ópticos nesta região espectral, tais como janela óptica, filtro de absorção óptica e como meio ativo para lasers de estado sólido, este último, através da introdução de íons de terras raras em sua composição. No caso dos vidros dopados com terras raras é essencial que o vidro base apresente absorção óptica muito baixa na região de comprimentos de onda onde haverá a emissão do laser, obtendo-se uma melhor eficiência no processo de conversão de luz para luz reduzindo assim o efeito de lente térmica ou seja, a interferência dos efeitos térmicos durante a operação do laser.

2.2. Características Espectroscópicas de sólidos dopados com Nd^{+3}

A descoberta dos vidros fluoretos em 1975, desencadeou um grande interesse no estudo das propriedades óticas dos fluoretos de metais pesado dopados com terras raras. Já há alguns anos, observou-se que vidros baseados no InF_3 são mais estáveis e apresentam uma maior janela de transparência na região do infravermelho (~ 8 μm).

Atualmente os lasers de estado sólido (não semicondutores) mais importantes são feitos com materiais dopados com Nd^{+3}. Em relação ao rubi, eles apresentam a vantagem de funcionarem como laser de 4 níveis e por isso apresentam baixa condição de limiar ("threshold"). Além disso, apresentam alta seção de choque na transição laser por exemplo, o Nd^{+3}:YAG ($Y_3Al_5O_{12}$) $\sigma = 9 \times 10^{-19}$ cm^2 (7 vezes maior que a do rubi). Quando colocados numa estrutura vítrea o íon "sente" a variação do campo cristalino devido a estrutura amorfa do vidro. Por isso existe um grande alargamento inhomogêneo das linhas, ou seja, íons que "sentem" campos diferentes emitem em comprimentos de onda diferentes. No Nd^{+3}:YAG a largura de linha da transição laser é $6cm^{-1}$ enquanto que num vidro este valor é da ordem de 50 vezes maior.

Entre os lasers de Nd^{+3}, o YAG é o laser de estado-sólido mais utilizado. Ele possui uma combinação de propriedades unicamente favoráveis para a operação laser. O YAG, cristal hospedeiro é sólido, de boa qualidade ótica e possui uma alta condutividade térmica. Além disso, a sua estrutura cúbica favorece uma estreita largura de linha de fluorescência, a qual resulta em um alto ganho e um baixo limiar ("threshold") para operação laser. A estrutura[7] é estável desde baixas temperaturas até o ponto de fusão e transformações não tem sido verificadas na fase sólida.

O YAG é um cristal opticamente isotrópico o qual possui uma estrutura cúbica característica de "garnetes". Em Nd:YAG cerca de 1% do Y^{+3} é substituído pelo Nd^{+3}.

Na Fig. 2.2 temos a representação do diagrama dos níveis de energia para o Nd^{+3}. Quando excitado em uma das bandas no visível o Nd^{+3} decai não-radiativamente para estado o metaestável $^4F_{3/2}$ (o nível laser superior) que tem um tempo de vida de ~ 350 μs.

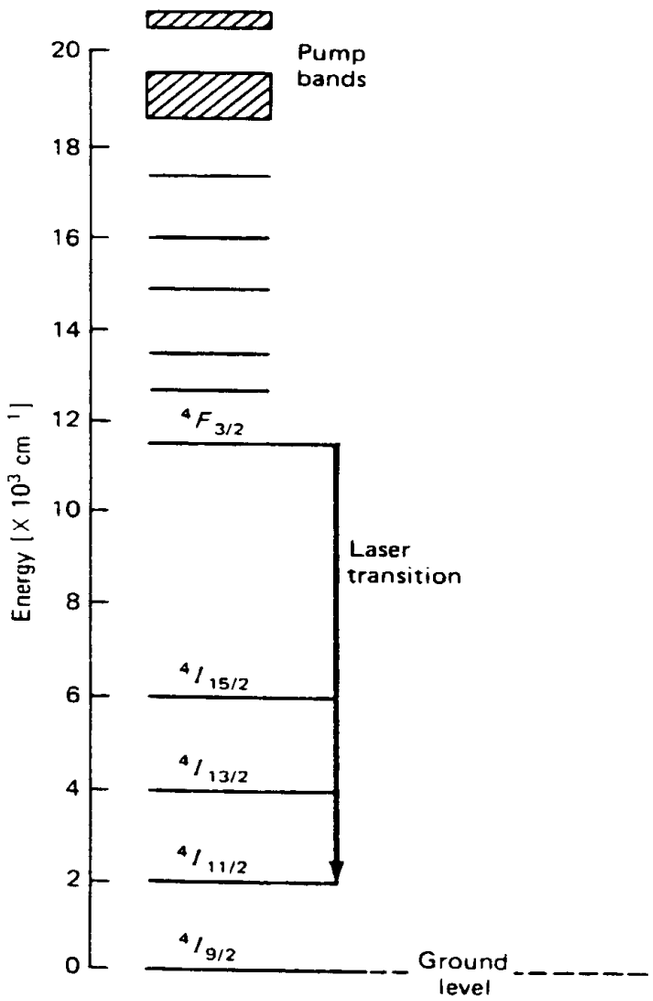

Figura 2.2- Diagrama de níveis de energia do Nd^{+3} [7]

2.3. Características Espectroscópicas de cristais dopados com Cr^{+3}

O íon Cr^{+3} possui a mesma estrutura eletrônica do Ar e mais três elétrons na camada de valência externa 3d. Os seus níveis de energia são bem conhecidos tanto no caso do íon livre como para o íon no campo cristalino.

No caso de cristais fluoretos dopados com Cr^{+3}, existe um grande interesse em estudá-los devido ao fato de apresentarem bandas de absorção no vermelho, que podem ser excitadas por lasers de diodo em 670 nm, e por apresentarem um largo intervalo de sintonia em torno de 800 nm. Em geral, os fluoretos apresentam um campo cristalino fraco e por isso emitem em comprimentos de onda mais longos. Na Fig. 2.3 temos o espectro de absorção do $SrAlF_5:Cr^{+3}$. Este cristal apresenta um tempo de vida de 93 μs a 300K e foi crescido pela equipe do Dr. H. Jenssen[8].

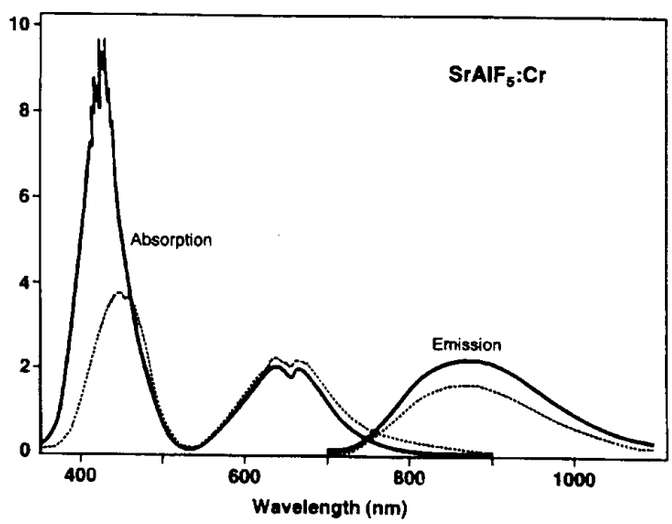

Figura 2.3- Espectro de absorção e emissão do $SrAlF_5:Cr^{+3}$. A linha sólida representa a direção E||c e a linha pontilhada representa E||a [8]

2.4. Investigação da origem da não-linearidade em Sólidos dopados

Em sólidos dopados com Nd^{+3} e Cr^{+3}, o efeito não-linear ocorre devido a diferença de polarizabilidade $\Delta\alpha$ entre o estado excitado e o estado fundamental. Veremos no capítulo 3, que fazendo uma medida de n_2', podemos encontrar o valor de $\Delta\alpha$. Apesar de ter sido bastante abordado por diversos grupos de pesquisas, a origem física de n_2' ainda continua sem uma total compreensão.

As propriedades não-lineares em sólidos dopados têm sido estudadas por várias técnicas. Como em outro materiais, a técnica Z-scan[4] tem se mostrado muito eficiente no estudo de sólidos dopados com íons[1, 9, 10]. Os sólidos dopados com íons Cr^{+3} e Nd^{+3} têm sido bastante estudados devido suas aplicações em lasers [1, 2]. Nestes materiais, as propriedades não-lineares originam-se da população no estado metaestável do íon dopante, a qual apresenta uma susceptibilidade diferente do estado fundamental. A parte real do índice de refração não-linear é proporcional à diferença de polarizabilidade $\Delta\alpha$ entre o estado excitado e o estado fundamental. A parte imaginária do índice de refração é proporcional à diferença entre as sessões de choque de absorção do estado excitado e o estado fundamental. A este processo denominamos de efeito de Lente População (LP).

Geralmente, parte da população do estado excitado decai via um processo não-radiativo, de maneira que o laser aquece a amostra e portanto uma variação no caminho óptico é estabelecido devido ao coeficiente de temperatura do caminho óptico, ds/dT. A isto chamamos de efeito de Lente Térmica (LT)[3]. Os materiais fluoretos geralmente apresentam diferença de polarizabilidade $\Delta\alpha$ muito pequena e

isto faz com que o efeito Lente População (LP) seja menor que o efeito de Lente Térmica (LT) [2, 11, 12].

Os sólidos dopados com Cr^{+3} [9, 10, 12-15] e Nd^{+3} [2, 11] foram estudados em diferentes matrizes. Nestes sólidos observou-se que $\Delta\alpha$ varia num intervalo de 10^{-26}-10^{-25} cm^3 e sendo maior nos óxidos do que nos fluoretos (cristais e vidros). Os pesquisadores Weaver e Payne[12, 15] usaram a técnica de mistura de quatro ondas e mediram a diferença de polarizabilidade $\Delta\alpha$ em diferentes cristais dopados com Cr^{+3}. Eles também estudaram cristais fluoretos, mas seus experimentos não apresentava sensibilidade o suficiente para a determinação dos valores obtidos de $\Delta\alpha$, eles obtiveram apenas um limite superior para $\Delta\alpha$. As Figs. (2.4) e (2.5) apresentam os resultados de $\Delta\alpha$ obtidos em cristais dopados com Cr^{+3} e vidros dopados com Nd^{+3}, respectivamente.

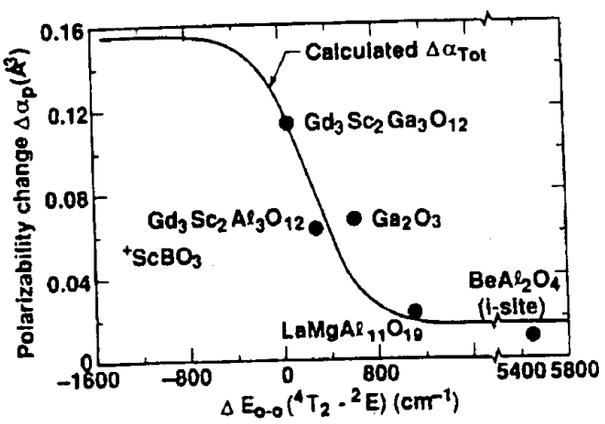

Figura 2.4- $\Delta\alpha$ em cristais dopados com Cr^{+3}, versus a separação entre os níveis $^4T_2$ e ^2E [12]

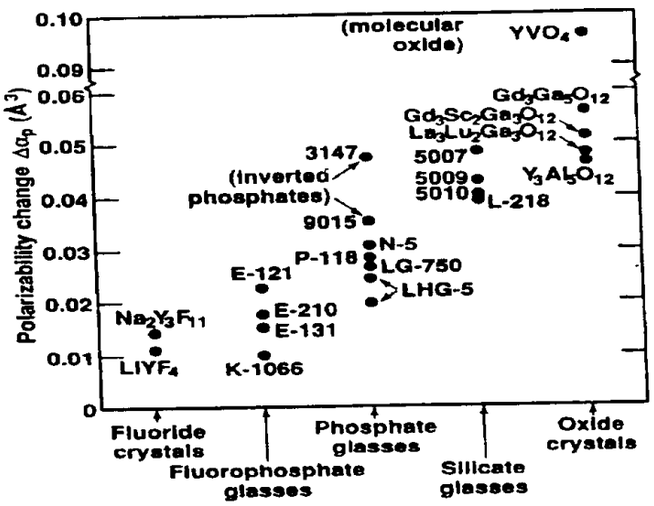

Figura 2.5- $\Delta\alpha$ do Nd^{+3} em diversos materiais[12]

2.5. Equações de taxa

Para entendermos como se comportam os sólidos dopados com Cr^{+3} e Nd^{+3}, consideremos um sistema de 4 níveis de energia como mostra a Fig. 2.6, onde supomos que o sistema é excitado a partir do estado fundamental G para um nível intermediário I_1 o qual decai rapidamente (~ fs.) para um estado metaestável E_x (com tempo de vida τ_0 da ordem de milisegundos).

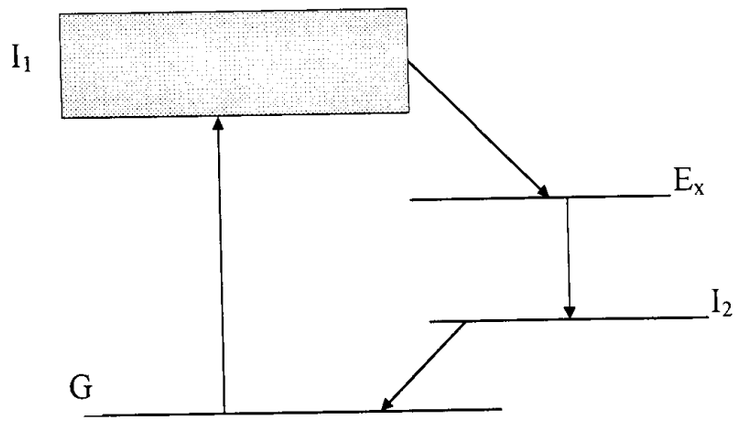

Figura 2.6- Diagrama de Energia do Sistema de 4 Níveis

No caso dos cristais dopados com Cr^{+3} o estado fundamental é o nível $^4A_2$, o estado intermediário I_1 é a banda $^4T_2$ e o estado metaestável E_x é o nível ^2E (veja Fig.2.7). O elétron é bombeado do nível metaestável E_x, como esta transição é muito rápida a população do nível I_1 é desprezível. No caso do Cr^{+3} o sistema pode se comportar como um sistema de 3 ou 4 níveis. Por exemplo o rubi se comporta como um sistema de 3 níveis onde no diagrama da Fig. 2.6 o estado E_x decai diretamente para o estado fundamental G (vide Fig. 2.7). Neste caso não existe o nível I_2. Já no caso dos fluoretos, o Cr^{+3} se comporta como um sistema de 4 níveis.

Para os sólidos dopados com Nd^{+3} temos $E_x = {}^4F_{3/2}$, o qual pode decair diretamente para o estado fundamental G ou para outro estado intermediário (I_2) que corresponde aos níveis $^4I_{15/2}$, $^4I_{13/2}$ e $^4I_{11/2}$ (veja Fig. 2.2). Entretanto, uma vez que a diferença de energia $\Delta E = I_2 - G$ é pequena (~2000 cm^{-1}), o sistema relaxa rapidamente para o estado fundamental com a emissão de fónons.

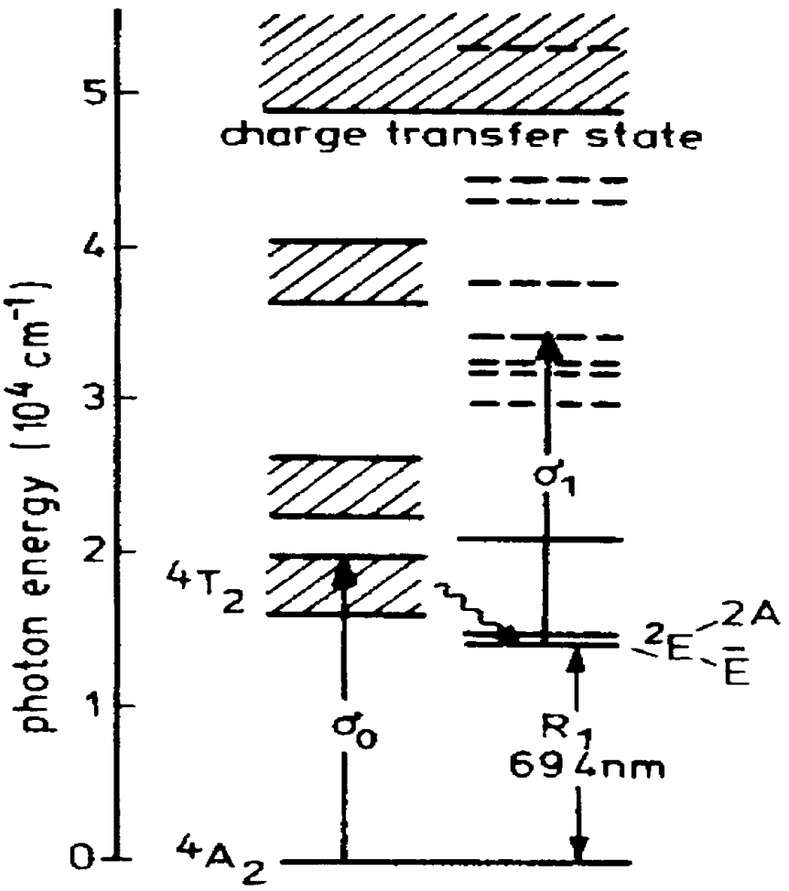

Figura 2.7- Diagrama simplificado dos níveis de energia do rubi [16]

Por meio das equações de taxa, podemos calcular as populações N_G e N_{Ex} correspondentes aos níveis G e E_x. Uma vez que o tempo de vida dos níveis intermediários I é muito pequeno (~ ns, muito menor que o tempo de vida do estado Ex), podemos considerar $N_{I1} \sim N_{I2} \sim 0$. Portanto, trataremos apenas as populações dos estados excitado metaestável N_{Ex} e fundamental N_G. Além disso desprezamos o decaimento direto do nível I_1 para o nível fundamental G, pois a taxa de transição do nível I_1 para o nível E_x é muito maior, desta forma podemos aproximar a 1 a eficiência quântica de bombeio do nível E_x. Desta maneira temos:

$$\frac{dN_G}{dt} = -\frac{\sigma I}{\hbar\omega} N_G + \frac{N_{Ex}}{\tau_0} \tag{2.1}$$

$$\frac{dN_{Ex}}{dt} = \frac{\sigma I}{\hbar\omega} N_G - \frac{N_{Ex}}{\tau_0} \tag{2.2}$$

$$N_0 = N_G + N_{Ex} \tag{2.3}$$

onde I é a intensidade de luz de freqüência ω na transição entre os níveis G e I_1, σ a seção de choque desta transição e τ_0 o tempo de vida espontâneo no estado metaestável E_x. Como a população total N_0 é constante devemos ter

$$\frac{dN_G}{dt} = -\frac{dN_{Ex}}{dt} \tag{2.4}$$

como pode ser observado nas equações (2.1) e (2.3). Das Eqs. (2.3) e (2.2) obtemos:

$$\frac{dN_{Ex}}{dt} = \frac{I}{I_s}\frac{N_0}{\tau_0} - \frac{\left(1+\frac{I}{I_s}\right)}{\tau_0} N_{Ex} \tag{2.5}$$

onde a intensidade de saturação I_s é dada por:

$$I_s = \hbar\omega/\sigma\tau_0 \tag{2.5a}$$

IFSC — SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO

Supondo-se que em t = 0 o sistema está no estado fundamental, ou seja, $N_G = N_0$ e $N_{ex} = 0$, e neste instante é ligado o laser com intensidade I, das Eqs. (2.5) e (2.2) obtemos:

$$N_{Ex}(t) = N_0 \frac{I/I_s}{\left(1 + I/I_s\right)}\left(1 - e^{-t/\tau}\right) \qquad (2.6)$$

$$N_G(t) = N_0 \frac{I/I_s}{\left(1 + I/I_s\right)}\left(1 - e^{-t/\tau}\right) \qquad (2.7)$$

com

$$\tau = \frac{\tau_0}{1 + I/I_s} \qquad (2.7a)$$

Devido a distribuição da população entre o estado excitado E_x e o fundamental G a susceptibilidade do meio fica dada por:

$$\chi = \frac{N_G\chi_G + N_{Ex}\chi_{Ex}}{N_0} + \chi_n \qquad (2.8)$$

que pela Eq. (2.3) podemos rescrever como:

$$\chi \sim \chi_m + \chi_G + \left(\chi_{Ex} - \chi_G\right)\frac{N_{Ex}}{N_0} \qquad (2.9)$$

onde χ_j é a susceptibilidade do íon no estado j = G ou E_x. e χ_m é a contribuição da matriz hospedeira (cristal ou vidro). O índice de refração complexo n pode ser calculado através da equação de Clausius-Mossotti (no sistema CGS):

$$\frac{n^2-1}{n^2+2}=\frac{4\pi}{3}\left(\frac{N_G\chi_G+N_{Ex}\chi_{Ex}}{N_0}+\chi_m\right) \tag{2.10}$$

Sendo n_0 o índice de refração linear, ou seja, o valor de I = 0 ($N_G = N_0$ e $N_{Ex} = 0$), podemos escrever $n = n_0 + \Delta n$. Supondo $\Delta n << n_0$, podemos expandir (2.10) e usando (2.6) e (2.7) obtemos:

$$\frac{n_0^2-1}{n_0^2+2}=\frac{4\pi}{3}\left(\chi_G+\chi_m\right) \tag{2.11}$$

$$\Delta n=\frac{2\pi}{9}\left(\frac{n_0^2+2}{n_0}\right)^2\left(\frac{\chi_{Ex}-\chi_G}{1+I/I_s}\right)I\left(1-\exp\left[-t/\tau\right]\right) \tag{2.12}$$

No caso estacionário ($t >> \tau$) podemos escrever:

$$n=n_0+\frac{n_2 I}{1+I/I_s} \tag{2.13}$$

com

$$n_2=\frac{2\pi}{9}\frac{\left(n_0^2+2\right)^2}{n_0}\frac{\left(\chi_{Ex}-\chi_G\right)}{I_s} \tag{2.14}$$

e

$$f_L = \frac{n_0^2 + 2}{3} \tag{2.15}$$

onde f_L é conhecido como fator de Lorenz, que é responsável pela correção devido ao efeito do campo local no dielétrico.

A parte real de $n_2 = n_2' - in_2''$ é proporcional a diferença de polarizabilidade $\Delta\alpha$ entre os estados E_x e G, de (2.14) e (2.15) obtemos:

$$n_2' = \frac{2\pi f_L^2}{n_0} N_0 \frac{\Delta\alpha}{I_s} \tag{2.16}$$

A parte imaginária de n_2 pode ser escrita em termo das seções de choque σ_{Ex} e σ_G dos estados excitados e fundamental como:

$$n_2'' = \frac{\lambda}{4\pi} N_0 \frac{\Delta\sigma}{I_s} \tag{2.17}$$

onde $\Delta\sigma = \sigma_{Ex} - \sigma_G$ é a diferença entre as seções de choque de absorção dos dois estados. Portanto, a redistribuição das populações N_G e N_{Ex} provoca uma alteração na parte real do índice de refração do meio.

As expressões acima são muito importantes neste trabalho, pois elas permitem a determinação de quantidades microscópicas como $\Delta\alpha$ e $\Delta\sigma$, através de medidas do parâmetro n_2. Deve-se notar ainda a grande importância do fator de Lorenz f_L, principalmente nos cristais óxidos que apresentam um alto índice de refração ($n_0 \sim 2$) e consequentemente um alto valor de f_L.

CAPÍTULO 3

TÉCNICAS DE Z-SCAN E LENTE TÉRMICA

3.1. Técnica de Z-scan

Para a realização desta dissertação fizemos uso de duas importantes técnicas, técnica de Z-scan resolvida no tempo[17] e de Lente Térmica modo descasada[18]. A idéia básica de ambas as técnicas, consiste em relacionar a medida da variação da intensidade no centro do feixe no campo distante com a variação do índice de refração da amostra. Estas técnicas se destacam por sua simplicidade na montagem experimental e pela alta sensibilidade e por serem técnicas não contaminantes e não destrutivas.

A Fig.3.1 mostra o aparato experimental da técnica de varredura z. Um feixe laser que se propaga na direção z é focalizado no plano z = 0.

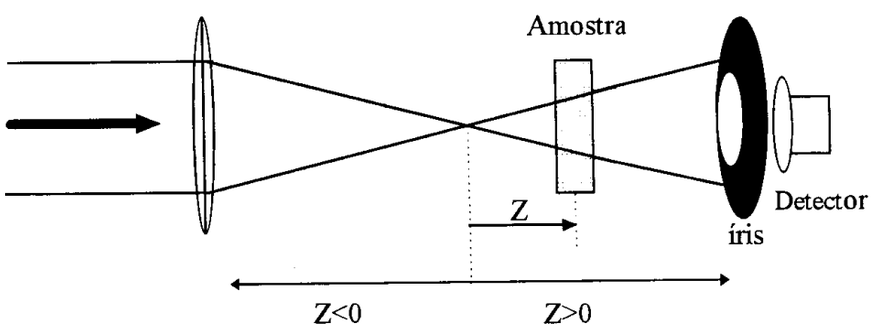

Figura 3.1- Esquema experimental da técnica de varredura-z na qual a transmitância normalizada ao sinal de entrada é registrada como função da posição da amostra z.

A amostra é deslocada ao longo do eixo z, varrendo a região focal do feixe. A amostra deve, em princípio, ser de espessura pequena comparada com o parâmetro

confocal do feixe Gaussiano, z_0[1]. Neste caso a lente induzida pode ser considerada, em primeira aproximação, como uma lente fina, cuja distância focal equivalente depende da posição da amostra em relação ao plano focal e cujo efeito é o de colimar ou focalizar ainda mais o feixe incidente , dependendo da posição da amostra, fazendo com que haja uma diminuição ou aumento na intensidade da luz que passar pela íris da Fig.3.1.

A variável que se mede em uma varredura z, é a potência transmitida através da íris que é posicionada em frente ao detector como função da posição z da amostra. O resultado de uma medida se expressa em termos da Transmitância Normalizada, T(z), definida como a razão entre P(z) e a potência transmitida com a amostra longe do foco, onde a intensidade é suficientemente pequena para que possamos desprezar qualquer efeito não linear:

$$T(z) = \frac{P(z)}{P(|z| >> z_0)} \tag{3.1}$$

A Fig. 3.2 permite o entendimento qualitativo do resultado de uma varredura-z para o caso em que a amostra possui $n_2>0$, onde a lente induzida é convergente. Começando a varredura longe do foco ($z << -z_0$) onde a intensidade do laser é fraca para que se possa observar efeitos não-lineares, a intensidade transmitida permanece relativamente constante T(z) = 1. Ao aproximar a amostra do plano focal do feixe incidente (linha pontilhada vertical Fig. 3.2), o efeito de auto-focalização aumenta o índice de refração no centro do feixe, que chamamos de efeito de lente induzida na

[1] O parâmetro z_0 também é conhecido como intervalo de Rayleigh.

amostra. A amostra se comporta como uma lente convergente, que colocada antes do plano focal ($z < 0$) faz com que o feixe incidente focalize antes do plano $z = 0$, tornando-se mais expandido na posição da íris. Desta forma, a transmitância medida tende a diminuir. Por outro lado, uma lente convergente colocada na frente do foco ($z > 0$) colima o feixe aumentando a transmitância medida. Finalmente em $z >> z_0$ a transmitância novamente volta a tender ao valor 1. Esta análise mostra que a transmitância em função de z possui um mínimo em $z < 0$ e um máximo em $z > 0$.

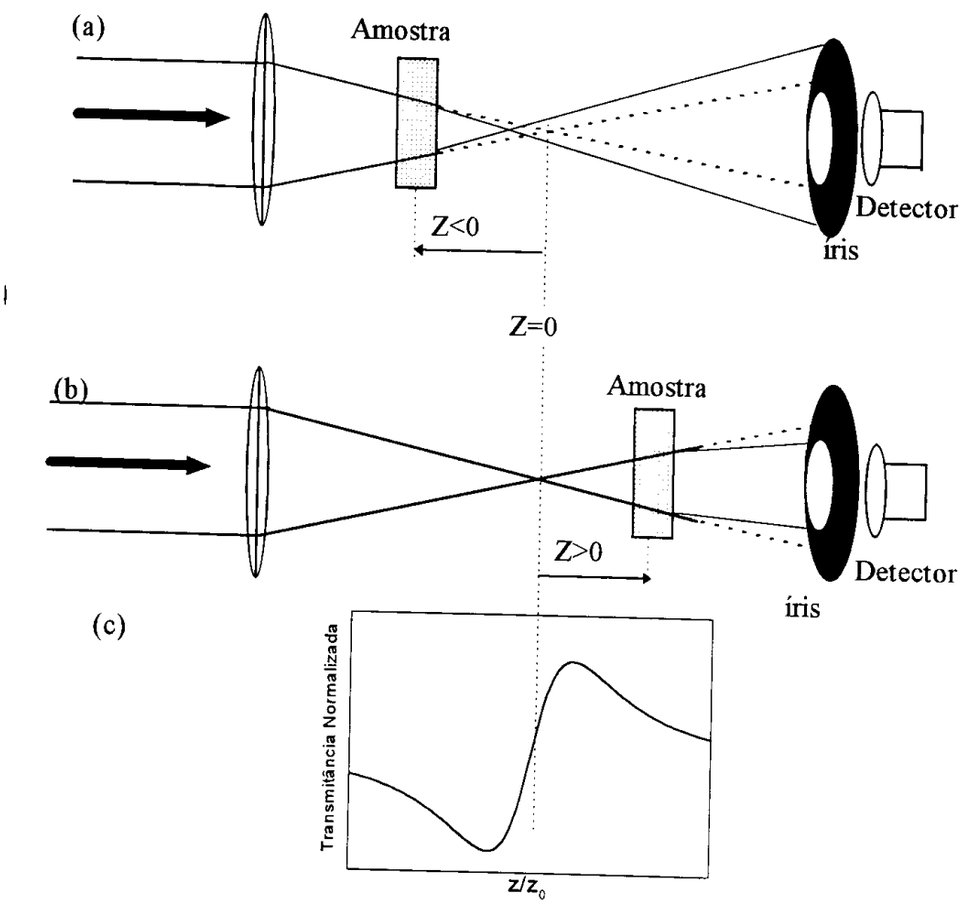

Figura 3.2- Efeito de lente na técnica Z-scan para o caso em que $n_2 > 0$. Em (a) temos o caso em que a amostra está situada antes do foco ($z < 0$) e o feixe aparece expandido na posição da íris. Em (b) a amostra se encontra após o foco ($z > 0$) e o feixe tende a ser colimado. Em (c) temos a curva característica de Z-scan, onde $n_2 > 0$. A linha pontilhada representa o feixe quando o efeito não linear é nulo ($n_2 = 0$)

De maneira análoga, para o caso em que o meio apresenta $n_2 < 0$, podemos verificar que o comportamento será o oposto ao caso $n_2 > 0$, ou seja, o meio se comporta como uma lente divergente e as posições do máximo e do mínimo de transmitância estarão invertidas em relação ao caso anterior ($n_2 > 0$).

É importante salientar que a técnica de Z-scan é um método simples de se medir uma mudança de fase do campo elétrico da luz. No campo afastado do feixe, a transmitância através da íris é uma medida direta da redistribuição de intensidade induzida pela não linearidade. Esta redistribuição é devida à mudança de fase induzida no campo próximo, isto é, na amostra que se encontra próxima do foco. Isto faz com que a técnica de Z-scan tenha limitações em relação a outras técnicas onde a amostra permanece fixa.

Como toda amostra exibe irregularidades nas suas superfícies e inomogeneidades no seu volume, a fase das frentes de onda sofrem mudanças de forma independente da intensidade, a medida que a amostra se desloca ao longo do eixo z. Se estas mudanças forem pequenas é possível subtrair os seus efeitos das medidas. Porém, se forem grandes, podem alterar o perfil gaussiano da intensidade no interior da amostra e a interpretação dos resultados se torna inviável.

3.2. A Integral de Difração de Kirchhoff

A integral de difração de Kirchhoff é usada em ótica linear para o cálculo de figuras de difração e outras aplicações. Iremos mostrar que o cálculo da propagação de um feixe gaussiano pode ser feito, de maneira aproximada, para o campo distante usando a integral de difração de Kirchhoff. Além disso, ela pode ser usada para

IFSC — SERVIÇO DE BIBLIOTECA INFORMAÇÃO

descrever os fenômenos de Modulação Transversal de Fase (que é usado no tratamento da técnica de Z-scan) e Lente Térmica.

Consideremos a difração de uma onda plana monocromática, que se propaga na direção dada pelo versor **n**, e é difratada por um orifício finito E no plano A, num plano opaco infinito B (Fig. 3.3). Supomos que o orifício seja plano, sejam (x_0, y_0) as coordenadas do orifício no plano A e (x_1,y_1) as coordenadas no plano B de observação, a uma distância d do orifício. A amplitude do campo ε_B num ponto P_1 do plano B de observação é dada pela soma dos campos ε_A devido a todos os pontos P_0 do plano A do orifício.

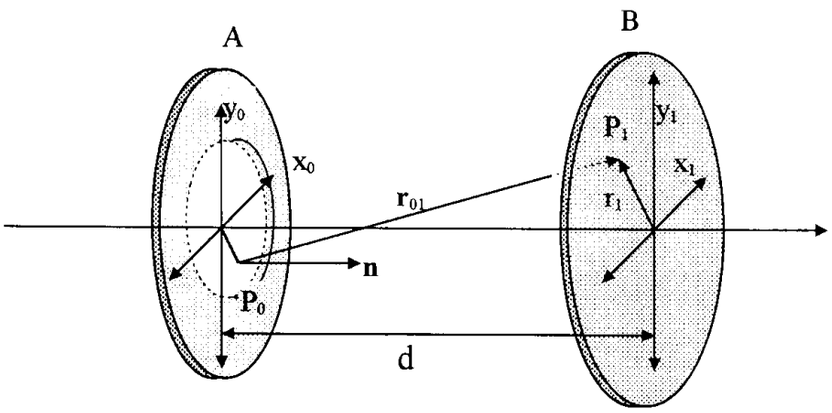

Figura 3.3- A Integral de Difração de Kirchhoff

Matematicamente esta idéia é expressa pela integral de Kirchhoff dada por:

$$\varepsilon_B(x_1,y_1) = \frac{i}{\lambda}\iint_E \frac{\exp[-ikr_{01}]}{r_{01}}\cos(n\cdot r_{01})\varepsilon_A(x_0,y_0)dx_0dy_0 \qquad (3.2)$$

onde λ é o comprimento de onda da luz. Para resolver a integral acima faz-se várias aproximações que são válidas se a distância d for muito maior que a máxima

dimensão linear da abertura E ou seja $r_0 << d$ ($r_0^2 = x_0^2 + y_0^2$) implicando que as aproximações são válidas para pequenos ângulos do vetor r_{01}. Nosso interesse é estudar problemas com simetria cilíndrica onde a amplitude do campo incidente é dada por $\varepsilon_A(x_0,y_0) = \varepsilon_A(r_0)$ e a do campo no plano B de observação por $\varepsilon_B(x_1,y_1) = \varepsilon_B(r_1)$, com $r_1^2 = x_1^2 + y_1^2$. Neste caso pode-se mostrar que a aproximação de Fresnel a expressão (3.2) fica:

$$\varepsilon_B(r_1) = \frac{ik}{d}\int_0^\infty \exp\left[-ikr_0^2/2d\right]\varepsilon_A(r_0)J_0\left(\frac{kr_0r_1}{d}\right)r_0dr_0 \qquad (3.3)$$

onde $k=2\pi/\lambda$ é o módulo do vetor de onda.

Consideremos agora o caso em que o campo incidente é um feixe gaussiano TEM_{oo}. Por conveniência, escrevemos a distância z , entre a cintura do feixe e o plano A, em termos de uma nova variável adimensional $x = z/z_0$, onde $z_0 = \pi w_0^2/\lambda$ é a chamada distância confocal do feixe. A amplitude do campo fica dada por:

$$\varepsilon_A(r_0,x) = \varepsilon_0\frac{w_0}{w(x)}\exp\left[-\frac{r_0^2}{w^2(x)} - i\frac{kr_0^2}{2R(x)} + i\tan^{-1}(x)\right] \qquad (3.4)$$

onde w é chamado "waist", R o raio de curvatura. Os valores de w e R dependem de z de acordo com:

$$w^2(x) = w_0^2(1+x^2) \qquad (3.5)$$

$$R(x)=(z_0/x)(1+x^2) \qquad (3.6)$$

onde w_0 é o raio do feixe no ponto de máxima intensidade (z = 0). Da mesma forma para a distância ao plano de observação B podemos definir a variável adimensional $x_B = (z+d)/z_0$ e teremos que R(z) e w(z) no plano B são dados por:

$$w^2(x_B) = w_0^2\,(1+x_B^2) \tag{3.7a}$$

$$R(x_B)=(z_0/x_B)(1+x_B^2) \tag{3.7b}$$

Supomos que este feixe gaussiano incide numa amostra a uma distância z da origem (o ponto z = 0 onde a intensidade axial do feixe é máxima) tal como mostra a Fig. 3.4. Supomos ainda que a amostra é opticamente fina de tal forma que, sendo $\varepsilon_A(r)$ o campo incidente, na saída da amostra o campo é dado por:

$$\varepsilon'_A(r_0) = \varepsilon_A(r_0)\exp\left[-i\Delta\phi\right] \tag{3.8}$$

onde $\Delta\phi = \Delta\phi(r_0) = \Delta n(r_0)kL$ é uma variação de fase provocada pelo perfil de índice de refração $\Delta n(r_0)$ induzido pelo laser.

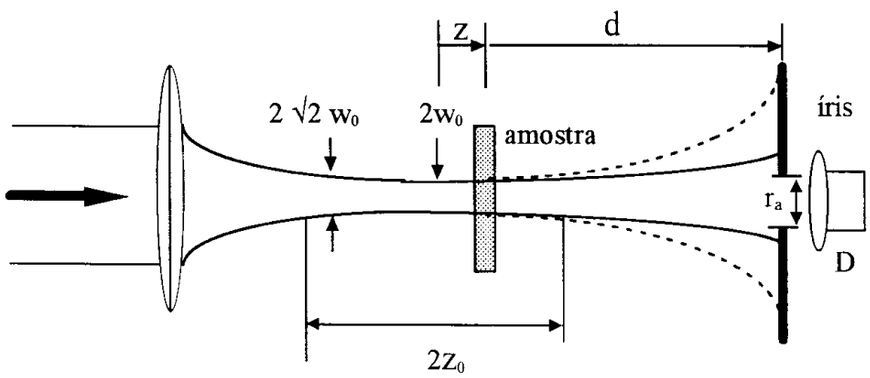

Figura 3.4- Feixe gaussiano e técnica Z-scan (d>>z)

O cálculo que faremos agora é válido para qualquer perfil de índice de refração com simetria radial $\Delta n(r)$, ou num caso mais geral qualquer perfil de fase $\Delta\phi(r_0)$ (por exemplo devido ao efeito de LT ou LP). Colocando $\varepsilon_A'(r_0)$ no lugar de $\varepsilon_A(r_0)$ na Eq.(3.3) e considerando que o diâmetro do feixe não muda ao passar pela amostra, teremos:

$$\varepsilon_B(r_1) = \frac{ik\varepsilon_0}{d}\int_0^{\infty} \exp\left[-i\left(\Phi_D + \Delta\phi(r_0)\right)\right]\exp\left[-r_0^2/w_0^2\right] J_0\left(\frac{kr_0r_1}{d}\right) r_0 dr_0 \qquad (3.9)$$

onde

$$\Phi_D = kr_0^2\left(\frac{1}{2d} + \frac{1}{2R_A}\right) \qquad (3.10)$$

$$\Delta\phi(r_0) = \Delta n(r_0)kL \qquad (3.11)$$

Veremos em seguida que a integral da Eq. (3.9) apresenta solução analítica para o caso em que $\Delta\phi(r_0) = 0$. Entretanto no caso onde $\Delta\phi(r_0) = kL\Delta n(r_0) = kLn_2I_0\exp(-2r_0^2/w^2)$, a integral precisa ser feita numericamente. No problema do Z-scan em geral considera-se que o efeito não-linear é pequeno ($\Delta\phi(r_0) << \pi$) de tal forma que podemos fazer a seguinte aproximação na Eq. (3.8):

$$\exp\left[-i\Delta\phi(r_0)\right] \sim 1 - i\Delta\phi(r_0) \qquad (3.12)$$

esta aproximação simplificará significativamente os cálculos e desta maneira podemos obter resultados analíticos. Consideremos agora o caso $kr_0^2/2d \sim 0$, o que equivale a difração de Fraunhofer. Neste caso substituindo (3.6) em (3.10) temos

$\Phi_D = r_0^2 x/w^2(x)$. Usando as Eqs. (3.4), (3.5) e (3.6) e escrevendo Φ_D em termos de uma nova variável $y = r_0/w(x)$, a Eq. (3.9) pode ser rescrita como:

$$\varepsilon_B(r_1) = \frac{ik\varepsilon_0 w^2(x)}{d}\int_0^\infty \exp\left[-iy^2(-i+x)\right]\left[1 - i\Delta\phi(y)\right]J_0(\beta y)ydy \qquad 3.13)$$

onde $\beta = kr_1 w(x)/d$

A integral (3.13) pode ser separada em duas integrais:

$$\varepsilon_B(r_1) = \frac{ik\varepsilon_0 w^2(x)}{d}[H + \delta H] \qquad (3.14)$$

onde

$$H = \int_0^\infty \exp\left[-y^2(1+ix)\right]J_0(\beta y)ydy \qquad (3.15)$$

$$\delta H = -i\int_0^\infty \exp\left[-y^2(1+ix)\right]\Delta\phi(y)J_0(\beta y)ydy \qquad (3.16)$$

Resolvendo para o caso geral em que $\Delta\phi(r_0) \neq 0$, chegaremos a forma do perfil de intensidade no campo distante $I_B \propto |\varepsilon_B(r_1)|^2$ dada por:

$$|\varepsilon_B(r_1)|^2 \propto |H + \delta H|^2 \sim |H|^2 + H\delta H^* + H^*\delta H \qquad (3.17)$$

onde a aproximação acima é feita considerando que $\Delta\phi(r_0)$ é pequeno, logo $\delta H << H$ e podemos desprezar o termo $|\delta H|^2$. Além disso, experimentalmente é conveniente

trabalhar com a transmitância normalizada ao caso $\Delta\phi(r_0) = 0$, que é dada por $T = |H+\delta H|^2/|H|^2$, a qual pode ser expressa como:

$$T = 1 + 2Re\{\delta H/H\} \tag{3.18}$$

onde Re{} significa a parte real do argumento.

3.3. Tratamento Teórico da Técnica Z-scan

Consideremos um meio não-linear onde o índice de refração é dado por $n = n_0 + n_2 I$, onde $I = I(r_0,z)$ é o perfil de intensidade radial do feixe e z é a distância da amostra ao ponto de máxima intensidade axial. O perfil de intensidade gaussiano induz no meio não-linear um perfil de índice de refração também gaussiano $\Delta n(r_0,z) = n_2 I(r_0,z) \propto |\varepsilon(r_0,z)|^2$ o qual é dado pelas Eqs. (3.4), (3.5) e (3.6). Tal como na seção (3.2), escreveremos as coordenadas z e r em termos das variáveis adimensionais $x = z/z_0$ e $y = r_0/w$. Logo o perfil de fase $\Delta\phi(y, x)$ fica dado por:

$$\Delta\phi(y,x) = \Delta\phi_0(x)\exp\left[-2y^2\right] \tag{3.19}$$

com

$$\Delta\phi_0(x) = \frac{\Delta\Phi_0}{\left(1+x^2\right)} \tag{3.20}$$

e

$$\Delta\Phi_0 = kL_{eff}n_2\left(\frac{2P}{\pi w_0^2}\right) \tag{3.21}$$

pois $\Delta\phi_0(x) = KL_{eff}n_2(2P/\pi w^2)$, onde o termo entre parêntesis representa a intensidade axial a qual depende de x, uma vez que w depende de x de acordo com a Eq. (3.5). Se a amostra tem um coeficiente de absorção A não desprezível, o efeito da absorção linear deve ser levado em consideração na Eq. (3.11), de tal forma que introduzindo uma espessura efetiva (L_{eff}) da amostra dada por[19]:

$$L_{eff} = \frac{1 - e^{-AL}}{A} \tag{3.22}$$

a Eq. (3.11) continua válida.

A integral da Eq. (3.15) é tabelada e tem como solução:

$$H = \frac{\exp\left[-\beta^2 / 4(1 + ix)\right]}{2(1 + ix)} \tag{3.23}$$

Substituindo a Eq. (3.19) em (3.16) e resolvendo de maneira análoga a (3.15) temos como resultado:

$$\delta H = -i\Delta\phi_0(x)\frac{\exp\left[-\beta^2 / 4(1 + ix)\right]}{2(1 + ix)} \tag{3.24}$$

De posse dos resultados de H e δH temos o perfil de intensidade $I_B \propto |\varepsilon_B(r_1)|^2$. Este resultado é igual ao derivado por Weaire et. al. usando o método da

IFSC — SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO

decomposição gaussiana, que é o tratamento utilizado pelos inventores da técnica Z-scan[17].

Aqui queremos apenas encontrar a expressão para a forma da curva de Z-scan e isto pode ser feito por analisar apenas o campo no centro ($r_1 = 0$). Observe que neste caso temos $\beta = 0$ e a função $J_0(0) = 1$, desta maneira as integrais (3.15) e (3.16) se tornam simples e temos como resultado:

$$H = \frac{1}{2(1 + ix)} \tag{3.25}$$

$$\delta H = -i\Delta\phi_0(x)\frac{1}{2(1+ix)} \tag{3.26}$$

Usando as Eqs. (3.18, 3.20, 3.24 e 3.25) teremos como expressão final:

$$T(x,\Delta\Phi_0) = 1 + \frac{4x\Delta\Phi_0}{(9+x^2)(1+x^2)} \tag{3.27}$$

Esta expressão tem a forma característica mostrada na Figura 3.5 com 2 extremos, um máximo (posição de pico) e um mínimo (posição de vale) dados por $z = \pm 0.858z_0$, de tal forma que a separação entre o pico e o vale seja:

$$\Delta z_{pv} \sim 1.7z_0 \tag{3.28}$$

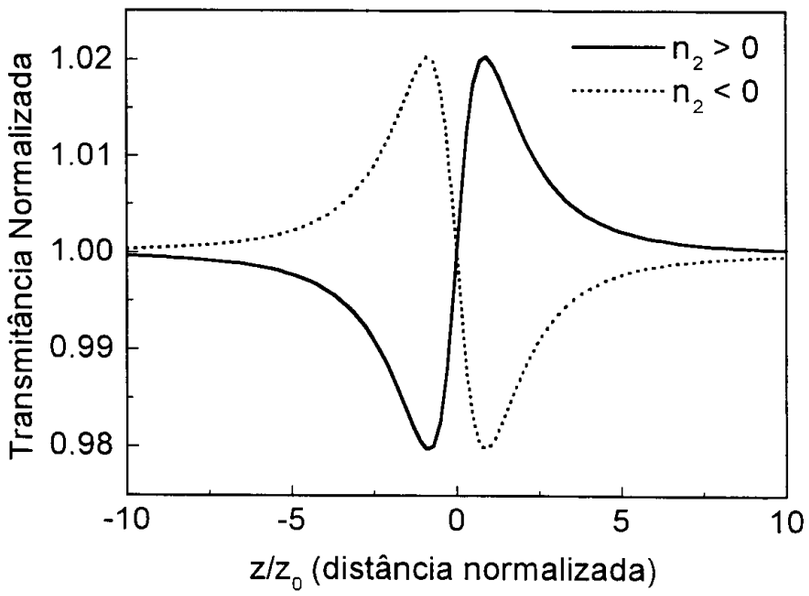

Figura 3.5- Curva característica da técnica de Z-scan com $n_2 > 0$ linha cheia e $n_2 < 0$ linha pontilhada.

Lembrando que a medida é feita com uma íris frente ao detector, é necessário que se leve em consideração o tamanho da abertura com a qual é realizado o experimento. Logo, a potência não é medida somente em r = 0, o que corresponde a utilizar o raio da abertura da íris (r_a), infinitesimal quando comparada ao raio do feixe, w. Do ponto de vista experimental, é importante considerar o caso em que o raio da abertura da íris (r_a), e o tamanho do feixe sejam comparáveis, já que uma abertura muito pequena tende a ser muito sensível às flutuações do modo do laser e imperfeições na superfície do cristal. Logo, sendo w o valor da cintura do feixe no regime linear, a transmissão linear da abertura sem a amostra é dada por: $S = -\exp[-2 r_a^2/w^2(x_B)]$. Baseando-se em resultados de simulações numéricas [4] verifica-se que quando o tamanho da abertura da íris é levado em consideração a expressão (3.26) precisa ser corrigida por um fator da abertura dado por $(1-S)^{0.25}$. Desta maneira a variação de transmissão entre o pico e o vale fica dado por:

$$\Delta T_{pv} \sim 0.406\,(1\text{-}S)^{0.25}\,\Delta\Phi_o \qquad (3.29)$$

As Eqs. (3.28) e (3.29) são expressões fundamentais na determinação de n_2 de uma medida de Z-scan. Através dos dados experimentais de T(z) usa-se a variação de transmissão ΔT_{pv} (pico-vale) para encontrar $\Delta\Phi_0$. De posse desse dado, usa-se a Eq.(3.21) para calcular n_2. O valor de w_0^2 pode ser encontrado através de z_0 obtido da Eq. (3.28).

O tratamento teórico da técnica de Z-scan pode ser generalizado para o caso onde se trabalha com dois feixe, um feixe de prova (w_p) e um feixe de excitação (w_e) que apresentam diâmetros diferentes. Logo, o perfil de fase dado pela Eq. (3.19) será:

$$\Delta\phi(y,x) = \Delta\phi_0(x)\exp\left[-2my^2\right] \qquad (3.30)$$

onde $m = (w_p/w_e)^2$ é a razão entre os dois feixes, como é definido na Técnica de Lente Térmica que trataremos a seguir.

Seguindo o mesmo procedimento utilizado para obter a Eq.(3.27), teremos como expressão final (veja Apêndice A):

$$T(x,\Delta\Phi_0) = 1 + \frac{4mx\Delta\Phi_0}{\left(1+4m^2+4m+x^2\right)\left(1+x^2\right)} \qquad (3.31)$$

3.4. Absorção não linear

Em grande parte dos materiais que apresentam um grande valor de n_2 de origem eletrônica, existe também o efeito de absorção não-linear. Neste caso a absorção varia com a intensidade devido, por exemplo, ao fenômeno de dois fótons ou absorção do estado excitado. Neste caso a intensidade dentro da amostra se atenua seguindo a seguinte equação:

$$\frac{dI}{dz'} = -AI - BI^2 \tag{3.32}$$

onde z' é a variável de integração dentro da amostra, logo z' varia entre 0 e L. B é o coeficiente de absorção não-linear.

Considerando o caso geral onde n_2 é complexo, sua parte imaginária n_2" será proporcional a $B = 4\pi n_2''/\lambda$, onde n_2" é dado pela Eq. (2.17). No caso $\sigma_{Ex} = 0$, B representa apenas a saturação da absorção. Em geral quando $\Delta\sigma < 0$ o sistema se comporta como um absorvedor saturável (a absorção diminui com a intensidade) e quando $\Delta\sigma > 0$ o sistema é um absorvedor reverso saturável (a absorção aumenta com a intensidade).

Em outros sistemas, por exemplo em semicondutores excitado por lasers pulsados de alta potência, o fator B é usado para representar o efeito de absorção de dois fótons. Entretanto, para os nossos sistemas o efeito de absorção de dois fótons é desprezível pois trabalhamos com lasers contínuos (cw) com baixas potências (~W), pequenas comparadas às potência de pico de lasers pulsados (~GW).

Integrando a Eq. (3.32) em z', de 0 a L, pode-se determinar a intensidade média na amostra[19]:

$$\bar{I}(r_0, z) = \frac{\ln[1 + BL_{eff} I(r_0, z)]}{BL} \tag{3.33}$$

Neste caso a variação de fase $\Delta\phi(r_0)$ será:

$$\Delta\phi(r_0) = \frac{kn_2}{B} \ln\left[1 + BI(r_0, z)L_{eff}\right] \tag{3.34}$$

Expandindo o fator logarítmico na Eq. (3.34) e mantendo apenas o termo linear na intensidade obtém-se uma expressão idêntica à Eq. (3.19), logo em primeira aproximação a Eq. (3.34) não depende de B.

A amplitude do campo elétrico no plano de saída da amostra(Eq. (3.8)) é dada por[19]:

$$\varepsilon'_A(r_0) = \varepsilon_0 \exp\left[-AL/2\right]\left[1 + \left(ikn_2 - B/2\right) I(r_0, z) L_{eff}\right] \tag{3.35}$$

que pode ser pensado como uma superposição de dois campos gaussianos. A expressão da transmitância normalizada para o caso de uma abertura da íris muito pequena é dada por:

$$T(z) = T(x, \Delta\Phi_0) - \frac{2\Delta A_0\left[3+x^2\right]}{\left[1+x^2\right]\left[9+x^2\right]} \tag{3.36}$$

onde

$$\Delta A_0 = BI_0 \frac{L_{eff}}{2} \tag{3.37}$$

e $T(x,\Delta\Phi_0)$ é a transmitância normalizada definida na Eq. (3.27). O coeficiente ΔA_0 da uma idéia da fração de potência absorvida por processos de dois fótons. A Fig. 3.6 mostra a transmitância para os seguintes casos:

1. não linearidade puramente absorptiva, $\Delta\Phi_0 = 0$, veja segundo termo da Eq. (3.27).
2. não linearidade puramente refrativa, $B = 0$.

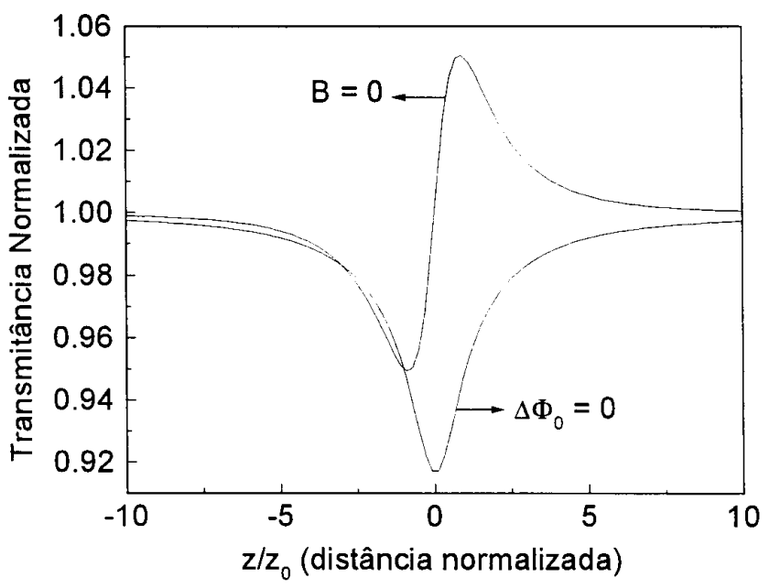

Figura 3.6- Transmitância normalizada em função da posição da amostra, nos casos puramente refrativo e no caso puramente absorptivo.

Podemos notar da curva que, quando temos uma não linearidade puramente absoptiva, a transmitância diminui quando a amostra se aproxima do ponto focal, onde a absorção é maior.

Realizando uma medida com a íris totalmente aberta, podemos obter o valor do coeficiente não-linear B e do parâmetro z_0, uma vez que a varredura será insensível a variações da fase e apresentará um mínimo na posição do foco (no caso $\Delta A_0>0$) devido apenas a absorção não linear. Fazendo a integral radial de $|\varepsilon_A'|^2$ (Eq. (3.35)), pode-se mostrar que a potência detectada após a amostra é dada por:

$$P(z) = P_i\left(1-\frac{\Delta A_0}{\left(1+x^2\right)}\right)\exp[-AL] \qquad (3.38)$$

onde P_i é a potência incidente na amostra. Obtidos os valores de z_0 e β pode-se estimar o valor do índice de refração não-linear através da Eq. (3.36).

A Fig. 3.7 mostra que realizando uma medida com a iris $S < 1$ e normalizando pela medida com $S = 1$, permite dentro de uma incerteza de $\pm$ 10%, uma curva de Z-scan livre da contribuição do efeito de absorção não linear.

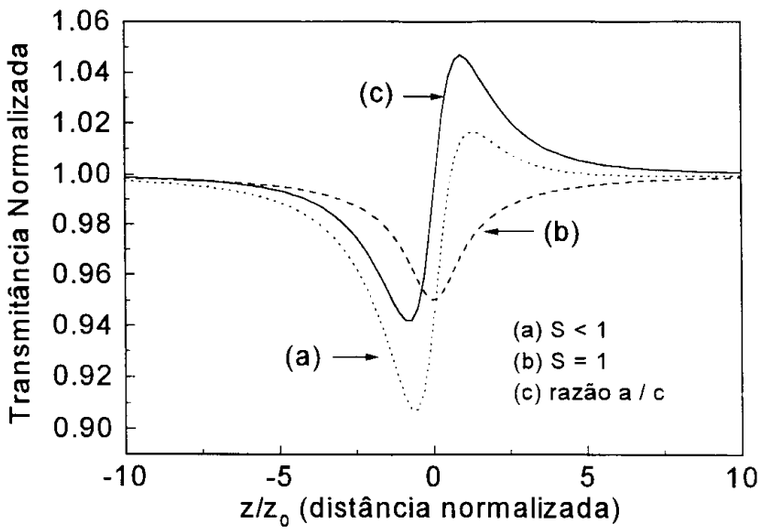

Figura 3.7- Simulação teórica da varredura Z para o caso de amostras que apresentam absorção de dois fótons. (a) medida com abertura da íris S < 1, (b) medida com a íris totalmente aberta (S = 1) e (c) razão entre as curvas a / c.

3.5. Z-scan no caso de não-linearidade saturável

A técnica de Z-scan no caso de não-linearidade saturável necessita de uma correção do fator de saturação, uma vez que, os resultados obtidos analiticamente por Sheik-Bahae et. al [4] são válidos somente para perfis de fase $\Delta\phi(y)$ gaussiano (Eq. 3.19). Porém o formalismo baseado na integral de difração de Kirchhoff em coordenadas cilíndricas, se transforma numa transformada de Hankel de ordem zero, podendo ser utilizada para incluir o efeito de saturação[10, 13].

Na ótica não-linear é muito importante o caso de não-linearidade saturável, onde o perfil de índice de refração não é gaussiano porque o índice de refração é dado por:

$$n = n_0 + \frac{n_2 I}{1 + I/I_s} \tag{3.39}$$

onde I_s é a intensidade de saturação. Para $I<<I_s$ o perfil de população do estado excitado é gaussiano e tende a mesma forma do perfil de intensidade do laser; o perfil de índice de refração também é gaussiano e a teoria de Sheik-Bahae et. al. pode ser aplicada. Porém, quando $I \sim I_s$ o perfil de índice de refração deixa de ser gaussiano e a teoria de Sheik-Bahae deixa de ser aplicável. Através de cálculos numéricos obteve-se uma expressão empírica relacionado ΔT_{pv} a $\Delta\phi_0$ e I_0/I_s[10]:

$$\Delta T_{pv} \approx 0.406(1-S)^{0.25\left(1+I_0/I_s\right)^{(1-S)}} \frac{|\Delta\Phi_0|}{\left(1+I_0/I_s\right)^{0.525}} \tag{3.40}$$

onde $\Delta\Phi_0$, definido em (3.21), é o valor máximo do perfil de fase no caso não saturado. Foi obtido também uma expressão empírica para as medidas de absorção não-linear com a abertura da íris totalmente aberta (S = 1):

$$T_p - 1 \approx \frac{2\pi}{\lambda} n_2'' L_{eff} \frac{I_0}{\left(1+I_0/I_s\right)^{0.76}} \tag{3.41}$$

onde T_p é a transmissão normalizada em z = 0.

3.6. Técnica de Lente Térmica

Na maioria dos materiais para laser um efeito extremamente importante é a variação de índice de refração induzida pelo laser através do chamado efeito térmico. Neste caso, a absorção de luz na amostra gera uma distribuição de temperatura. Quando um laser contínuo incide na amostra, ela vai esquentando e ao mesmo tempo o calor vai se difundindo radialmente (no caso de excitação por um feixe gaussiano TEM_{oo}) tal como mostra a Fig. 3.8.

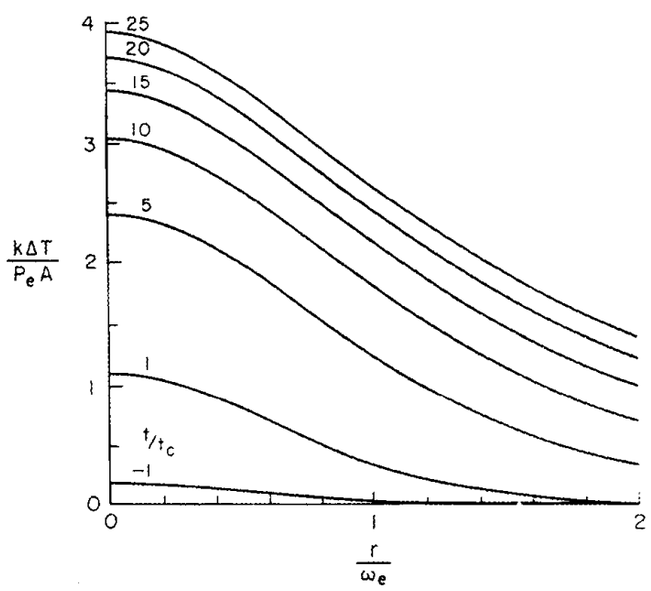

Figura 3.8- Distribuição de temperatura $\Delta T(r)$ na Lente Térmica em função do tempo[20]

O efeito de lente é causado pela deposição de calor por um processo de decaimento não-radiativo após a luz do laser ter sido absorvida pela amostra. Ao passar pela amostra, a radiação laser ao ser absorvida e convertida em calor provocará uma mudança no índice de refração da amostra com um perfil gaussiano, gerando assim o efeito de Lente Térmica (LT). Pela determinação da intensidade no centro do feixe num campo longe, as propriedades termo-ópticas podem ser

determinadas. O método resolvido no tempo, permite medidas do desenvolvimento da Lente Térmica em um curto tempo, da ordem de milisegundos, que é o tempo necessário para que o equilíbrio térmico ocorra, ou seja, o perfil de temperatura $\Delta T(r)$ atinja o estado estacionário. Neste caso a difusividade térmica pode ser determinada. Na grande maioria dos líquidos, o índice de refração diminui com a temperatura por causa da diminuição da intensidade na região iluminada pela luz do laser. Neste caso, teremos dn/dT negativo e a lente provocará uma divergência do feixe laser. Em sólidos, dependendo da composição da amostra, dn/dT pode ser negativo ou positivo. No caso de amostras que apresenta alta mudança de polarizabilidade com a temperatura, dn/dT tende a ser positivo e assim o feixe laser é convergido após passar pela amostra.

O método de feixe duplo, configuração descasada, desenvolvido recentemente é mais sensivo do que o método de feixe duplo, configuração casada, ou simplesmente feixe simples[3]. No arranjo experimental para a configuração descasada mostrada na Fig. 3.9 um feixe Gaussiano cw TEM_{00}, ilumina a amostra, gerando o efeito de Lente Térmica (LT). Um fraco feixe de prova Gaussiano TEM_{00}, passa através da amostra com a finalidade de investigar a Lente Térmica. A posição da cintura do feixe de prova está localizado na origem ao longo do eixo z. A amostra é localizada em z e o plano do detector se encontra em z + d. A cintura do feixe de prova é w_{0p}, o raio do feixe de prova e o feixe de excitação na amostra são w_p e w_e, respectivamente. A partir da utilização de um pequeno orifício posicionado na frente do detector do feixe de prova, a intensidade do centro do feixe ($r_1 = 0$) pode ser monitorada e associada à absorção do material, permitindo determinação quantitativa de suas propriedades ópticas e térmicas: difusividade, variação do caminho óptico.

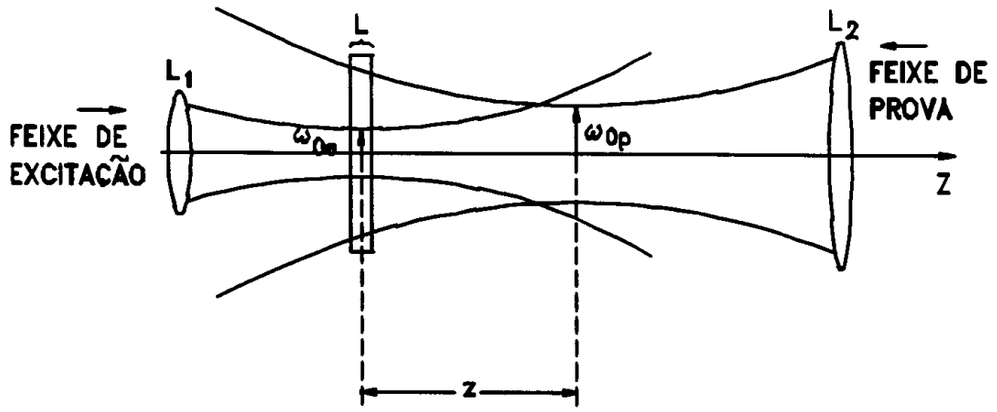

Figura 3.9- Arranjo dos feixes de excitação e prova na configuração do experimento de Lente Térmica com feixe duplo de modo descasado, onde L_1 e L_2 são as lentes e w_{0e} e w_{0p} o raios dos feixes de excitação e prova respectivamente.

Esta técnica tem sido utilizada com sucesso em estudos de soluções com concentração de impurezas muito baixa. O limite de detecção alcançado para o coeficiente de absorção óptica é de 10^{-7} cm^{-1}. A configuração utilizada para a técnica de Lente Térmica (LT) no modo descasado consiste de dois feixes lasers, um para excitação tendo a cintura na amostra, e outro de prova tendo a amostra na sua posição confocal, o qual é afetado pela lente térmica criada em função da absorção da de luz com geração de calor na amostra. O ângulo de inclinação entre os dois feixes, uma inovação recente no sistema, facilita o alinhamento e reduz a quantidade de elementos ópticos na montagem. Além disso, a utilização de filtros na frente do detector elimina sinais indesejáveis do laser de excitação no fotodiodo. Esta configuração é a mais sensível já encontrada, e só começou a ser utilizada em estudos quantitativos de sólidos, vidros e polímeros, nos últimos anos.

No experimento de Lente Térmica, a variação de temperatura na amostra, provoca uma mudança de fase do laser ao passar pela lente térmica dada por $\Delta\phi(r) \propto \Delta T(r)$. Embora no caso térmico a expressão para $\Delta\phi(r)$ seja mais complexa, o procedimento do cálculo é análogo ao feito para o caso do Z-scan (seções 3.3, 3.4 e 3.5). Para tal supõe-se que $\Delta\phi(r) << 1$ e resolve-se a Eq. (3.16) apenas para o centro do feixe (caso particular $r_1 = 0$). A variação da intensidade no centro do feixe de prova pode ser expressa como[18]:

$$I(t) = I(0)\left\{1 - \frac{\theta}{2}\operatorname{atan}\left[\frac{2mx}{[(1+2m)^2 + x^2]\frac{t_c}{2t} + 1 + 2m + x^2}\right]\right\}^2 \qquad (3.42)$$

onde

$$m = \left(\frac{w_p}{w_e}\right)^2 \qquad (3.43)$$

$$x = z/z_0 \qquad (3.44)$$

onde I(0) é o valor de I(t) quando t ou θ é zero.

$$t_c = \frac{w_e^2}{4D} \qquad (3.45)$$

onde $D = k/\rho C$, é a difusividade térmica (cm^2/s), k é a condutividade térmica ($Js^{-1}cm^{-1}K$), ρ é a densidade (gcm^{-3}), C é o calor específico ($Jg^{-1}K^{-1}$), t_c é a constante

característica tempo térmico, θ é a diferença de fase do laser de prova em r = 0 e r = 1.44w_e, induzida pela lente térmica.

$$\theta = \frac{P_e \; A \; L_0}{K\lambda_p} \frac{ds}{dT} \tag{3.46}$$

onde P_e é a potência do laser de excitação (W), A é o coeficiente de absorção (cm^{-1}), L é a espessura da amostra (cm), λ_p é o comprimento de onda do feixe de prova (cm). Medindo-se portanto, a variação da intensidade transiente do laser de prova I(t) e ajustando o resultado experimental através da Eq. (3.42) obtém-se os valores de θ e a difusividade térmica D. A variação da parte óptica com a temperatura ds/dT, pode ser analisada a partir da equação:

$$\frac{ds}{dT} = (n-1)(1+\nu)\alpha + \frac{(n^2-1)(n^2+2)}{6n}(\phi - \beta) \tag{3.47}$$

onde a segunda parte da equação é o dn/dT, variação do índice de refração com a temperatura, α e β são respectivamente o coeficiente de expansão térmica linear e volumétrico, φ é o coeficiente de temperatura da polarizabilidade eletrônica e ν é o coeficiente de Poisson.

A Eq. (3.42) também é válida para o caso em que se trabalha com um único feixe de laser, o qual faz simultaneamente o papel de feixe de excitação e de prova, tal como no experimento de Z-scan convencional. Neste caso tem-se m = 1, ou seja (w_e = w_p). Note que a sensibilidade da técnica de Lente Térmica depende dos

UFSC

parâmetros m e x e que o sinal $\Delta T \propto (I(t) - I(0))$ é nulo em $x = 0$ e a curva $\Delta T(x)$ tem uma forma parecida com a do Z-scan na Fig. 3.5. Assim a configuração com dois feixes é utilizada, uma vez que a sensibilidade aumenta com o aumento do parâmetro m.

Existe uma diferença importante entre o efeito não-linear e o efeito térmico. No caso não-linear a perturbação $\Delta n(r)$ é localizada enquanto que no caso térmico ela se expande até valores de r bem maiores que w, devido a difusão de calor. Consequentemente, no caso não-linear a sensibilidade diminui se m aumenta (Eq. (3.31)) muito, enquanto que no caso térmico a sensibilidade aumenta com m (Eq. (3.42)).

CAPÍTULO 4

RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo, apresentaremos resultados em sólidos dopados com íons Nd^{+3} e Cr^{+3}, com o uso das técnicas de Lente Térmica e Z-scan. Estas técnicas se mostraram eficientes no estudo de efeitos não-lineares e térmicos mesmo apresentando simplicidade na montagem experimental. Na tabela abaixo temos a composição dos vidros estudados neste trabalho.

AMOSTRA	COMPOSIÇÃO (%)						
Aluminato de cálcio	41.5 AlO_3	47.4 CaO	7 SiO_2	4.1 MgO	x * Nd_2O_3		
ZBLAN	53 ZrF_4	4.5 LaF_3	3.5 AlF_3	29 BaF_2	10 NaF	1 NdF_3	
InSBZnGdN	2 GdF_3	40 InF_3	20 SrF_2	16 BaF_2	20 ZnF_2	2 NaF	1 NdF_3

Tabela 4.1- Tabela com a composição das amostras utilizadas neste trabalho.

* Para o vidro aluminato tínhamos as seguintes concentrações: (0.5, 1.0, 2.0, 2.5, 3.0, 3.5, 4.0, 4.5 e 5.0) %.

4.1. Medidas de Lente Térmica

4.1.1. Montagem experimental

Realizamos medidas de Lente Térmica com duplo feixe na configuração descasada. Esta configuração apresenta a vantagem de ser mais sensível do que a configuração de modo casada (ou feixe simples). A montagem experimental que utilizamos está esquematizada na Fig. 4.1. A vantagem, no caso da configuração de modo descasado, é que a sensibilidade pode ser significativamente aumentada com o uso de um feixe de prova com cintura (w_{0p}) maior do que a cintura do feixe de excitação (w_e). Este aumento na sensibilidade é uma conseqüência da difusão de calor

que faz com que o perfil do índice de refração $\Delta n(r)$ seja maior do que o perfil de intensidade do feixe de excitação. Porém, no efeito de LP não existe a presença do efeito de difusão. Assim sendo, o efeito de LP decresce com o aumento da cintura do feixe de prova quando $w_p > w_e$. No Capítulo 3 definimos o parâmetro $m = (w_p/w_e)^2$, e com isto é possível mostrar que o sinal de LP diminui aproximadamente com $1/m$, para $m>>1$. Esta é uma vantagem adicional na configuração descasada, quando os efeitos de LP e LT aparecem simultaneamente. Através do aumento do fator m pode-se eliminar o efeito de LP e apenas o efeito de LT aparece possibilitando a determinação dos parâmetros D (difusividade térmica) e ds/dT (variação do caminho óptico com a temperatura).

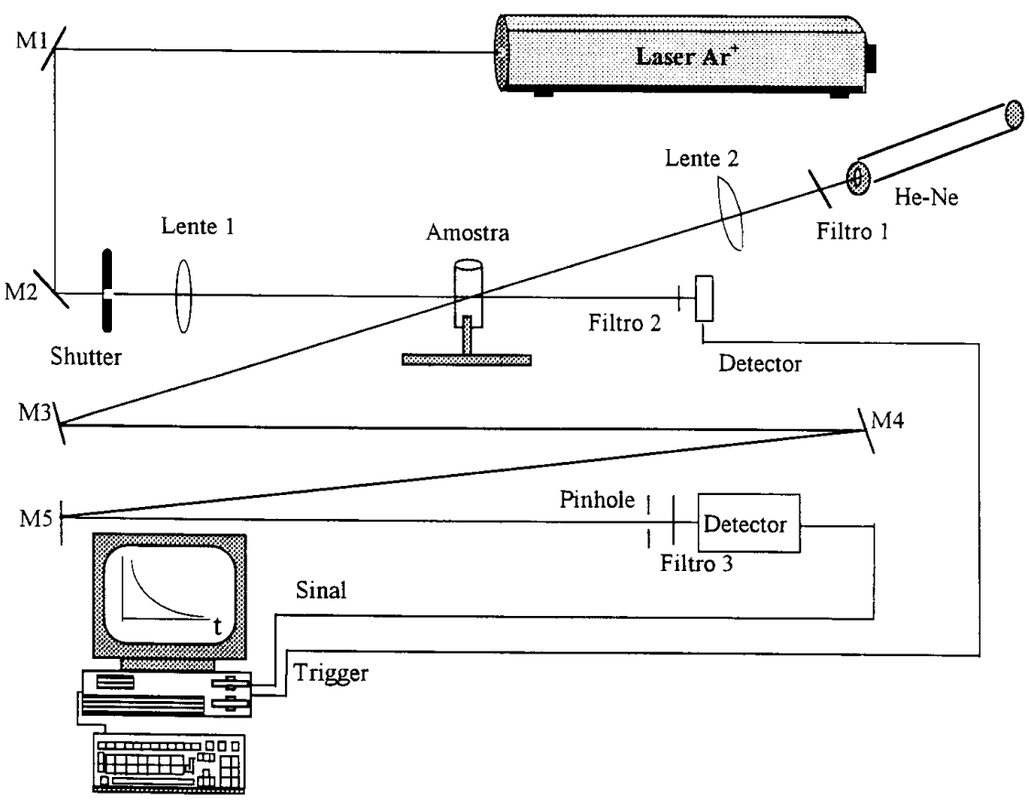

Figura 4.1- Aparato experimental do experimento de LT. M1, M2, M3, M4 e M5 são os espelhos.

A obtenção dos parâmetros necessários às medidas de lente térmica requerem um procedimento habitual para o alinhamento dos feixes lasers utilizados no aparato experimental. Neste procedimento o feixe do laser de excitação foi focalizado por uma lente convergente de (Lente 1) f_1 = 20 cm, enquanto que, para o feixe do laser de prova uma lente convergente de (Lente 2) f_2 = 15 cm. A obtenção da posição das cinturas dos lasers de excitação e de prova, foi feita através de uma varredura da potência do laser sobre uma régua, utilizando-se um fotodiodo (contendo um pinhole) como medidor de potência. O pinhole, colocado na frente do fotodiodo, permite que apenas o centro do feixe do laser seja detectado possibilitando, desta forma, captar a variação da intensidade ao longo da régua.

Lembrando que $I_0 = 2P/\pi w^2(x)$, onde $w^2(x)$ é dado pela Eq. (3.5), podemos ajustar os dados obtidos na varredura e determinar o parâmetro z_0. Uma vez encontrado z_0, podemos encontrar a cintura do feixe w_0.

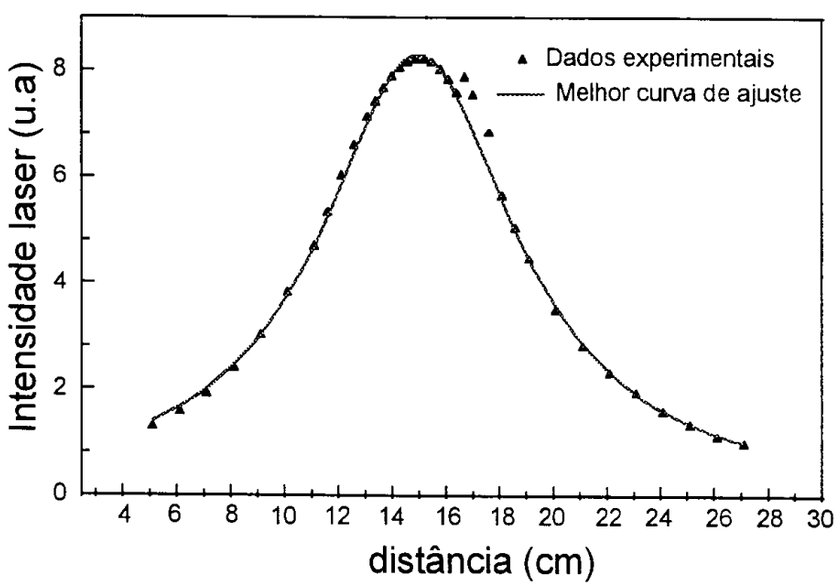

Figura 4.2- Posição da cintura do laser de He-Ne, λ = 632.8 nm.

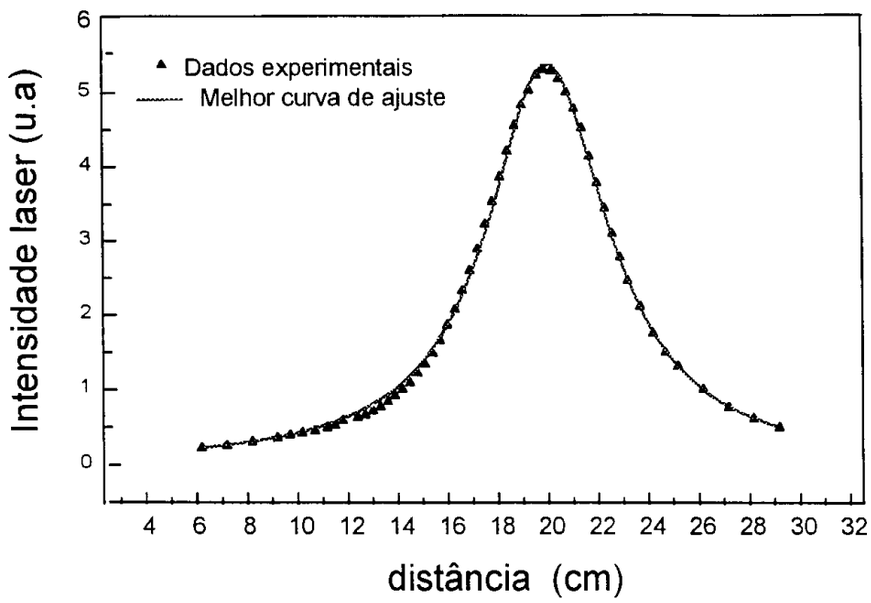

Figura 4.3- Posição da cintura do laser Ar, $\lambda = 514.5$ nm.

Laser	λ(nm)	z_0 (cm)	w_0(cm)
He-Ne	632.8	2.5	7.1×10^{-3}
Ar	514.5	2.6	6.5×10^{-3}

Tabela 4.2- Valores dos parâmetros obtidos.

Em nossas medidas, a amostra foi colocada no foco do laser de excitação e ligeiramente deslocada do foco do laser de prova (z = 8cm), possibilitando desta forma um aumento na sensibilidade do experimento, uma vez que a sensibilidade depende do parâmetro m, Eq. (3.43). Em nossa configuração, o diâmetro do feixe de prova na amostra era $w_p = 23.5 \times 10^{-3}$cm e com os parâmetros x = 3.15 e m = 13.

Estes parâmetros, quando introduzidos na Eq. (3.42), são mantidos fixos, enquanto que os parâmetros θ e t_c são variáveis. Fazendo-se iterações numéricas com a ajuda de um programa de computador, consegue-se ajustar a curva teórica aos dados experimentais. Os parâmetros θ e t_c possuem informações das propriedades

termo-ópticas da amostra, isto é, difusividade térmica e mudança do caminho óptico, ds/dT, induzida pela variação da temperatura.

4.1.2. Resultados

Em nossos experimentos utilizamos um laser de Ar^+ como feixe de excitação e medimos a variação de fase induzida com um laser de HeNe (λ = 633 nm) como feixe de prova. Nós medimos a evolução do sinal do feixe de prova, como mostra a Fig. 4.4. O ajuste teórico foi feito com a expressão (3.42). Deste ajuste teórico, tiramos θ = -0.089 e t_c = 1.8 ms. A difusividade térmica que está relacionada a t_c pode ser obtida através da Eq. 3.43.

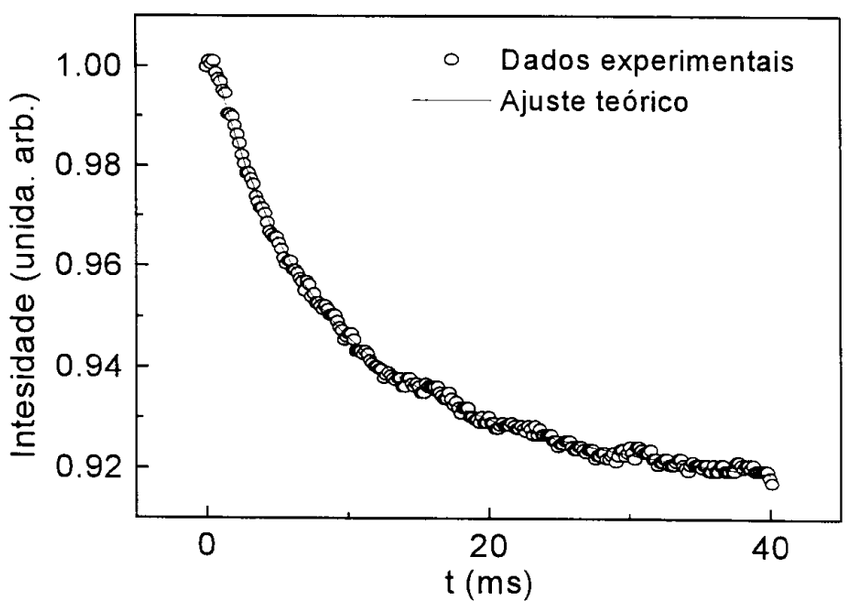

Figura 4.4- Desenvolvimento do sinal do feixe de prova na amostra $SrAlF_5:Cr^{+3}$ com potência do laser (P = 600 mW). Com o ajuste teórico obtivemos θ = -0.089 e t_c = 1.8 ms.

Realizamos ainda medidas em outras amostras, vidros fluorindatos dopados com Nd^{+3} e com Er^{+3} e vidros de aluminato de cálcio puro e dopados com Nd^{+3}, cujos resultados da difusividade estão apresentados na Tabela 4.3.

Amostra	**D (10^{-3} cm^2/s)**
$SrAlF_5:Cr^{+3}$ E ⊥ c	6.5
$SrAlF_5:Cr^{+3}$ E // c	6.4
$LiKYF_5$:Nd	6.0
vidro InSBZnGdN:Nd	4.0
vidro fluorindato:Er	2.0
vidro aluminato de cálcio:Nd	5.5 *

Tabela 4.3- Valores de difusividade térmica obtidos pelo método de lente térmica no modo descasado.

* valor médio para várias amostras com concentrações diferentes de Nd^{+3} (vide Fig. 4.5).

A Fig. 4.5 mostra o comportamento da difusividade térmica em função da concentração para a amostra de aluminato de cálcio. Podemos observar que a difusividade varia entre (5.7 - 5.2)x10^{-3} cm^2s^{-1} a medida que a concentração de Nd_2O_3 aumenta.

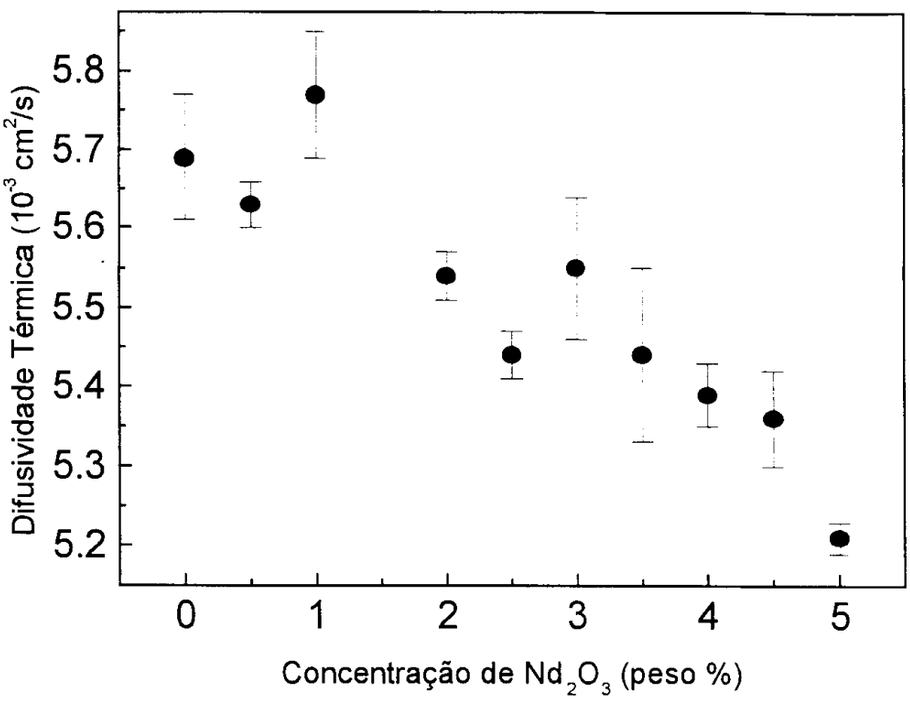

Figura 4.5- Difusividade térmica para várias concentrações de Nd_2O_3 em vidros aluminato de cálcio com pouca sílica.

Estas medidas foram realizadas por J. Sampaio, A. A. Andrade, T. Catunda e M. L. Baesso.

4.2. Medidas de Z-scan

4.2.1. Montagem Experimental

Na Fig. 4.6 temos o aparato experimental que utilizamos para realizar nossas medidas de varredura z.

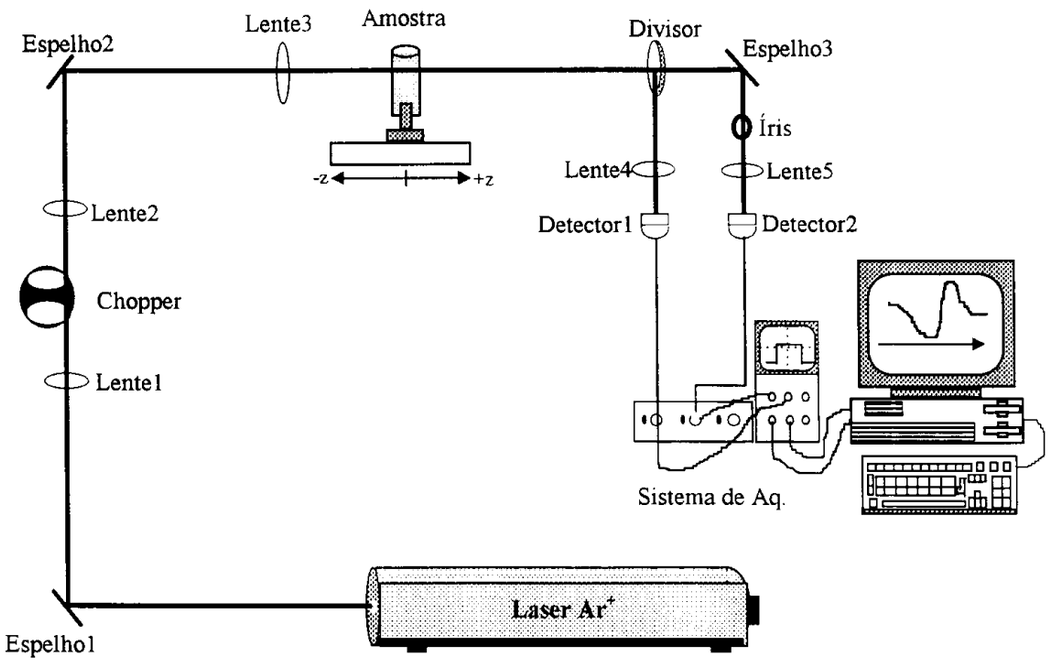

Figura 4.6- Aparato experimental utilizado para as medidas de varredura z. Onde as lentes 1,2 e 3, tem distâncias focais $f = 10$ cm e as lentes 4 e 5 tem $f = 4$ cm.

Na montagem exibida acima, foi utilizado como fonte um laser de Ar^+ (modelo Coherent innova 300C de 8 W). A lente 1 focaliza o feixe na pá do chopper que modula mecanicamente o feixe incidente tal que a transição aberto-fechado é minimizado. A lente 2 recolima o feixe enquanto que a lente 3 produz um foco em $z = 0$. As lentes 4 e 5 tem a finalidade de focalizar o feixe nos detectores. O divisor de feixe gera dois feixes: o feixe transmitido através da íris produz um sinal de varredura z com contribuições das partes real e imaginária do índice de refração não-linear, que é medido pelo detector 2. O outro feixe, medido pelo detector 1 produz um sinal que apresenta apenas a contribuição da parte imaginária.

Os efeitos lineares parasitas provenientes do mau polimento ou não paralelismo das faces da amostra, podem ser eliminados pela divisão de uma medida realizada com alta intensidade por outra realizada com baixa intensidade. Imediatamente após a abertura da pá do chopper, em $t_i = 0$, os estados excitados metaestáveis com tempos de vida longos (~ ms) ainda não foram populados (no caso de Lente de População) e/ou a amostra não recebeu energia suficiente para aumentar sua temperatura (no caso de Lente Térmica). Quando o tempo evolui, os estados excitados são populados e/ou a amostra se aquece o suficiente para que os efeitos não-lineares e/ou térmico comecem a ser manifestar. Para $t_f >> \tau$ a população do estado excitado atinge seu estado estacionário e a transmitância apresenta contribuições linear e não-linear. O sistema de aquisição sincronizado com o sinal do chopper, realiza uma medida de transmissão $T(t_i)$ em $t = t_i$ e uma segunda $T(t_f)$ em $t = t_f$ como mostra a Fig. 4.7. Como imediatamente após a abertura do chopper, em um tempo inicial $t = t_i \sim 0$ o laser não induz variação no índice de refração, o sinal pode ser normalizado pela medida em t_i pela medida em t_f. Este método permite também o estudo da evolução temporal do índice de refração o que é muito importante para distinguir efeitos de Lente Térmica (LT) de efeitos Lente População (LP).

Assumindo que o sinal de Lente de População tem um comportamento exponencial descrito pela Eq.(2.6), o efeito de t_i e t_f poderá ser considerado dividindo o sinal medido por um fator de correção válida para $t_i >> \tau$ e $t_f >> \tau$:

$$\exp\left[-t_i/\tau\right] - \exp\left[-t_f/\tau\right] \qquad (4.1)$$

Este fator de correção é importante, visto que uma medida não começa exatamente em t = 0 como seria esperado(veja Fig. 4.7). O início dá-se em um tempo t_i, logo após t = 0 do sinal, pois é necessário que se leve em consideração o tempo de subida do sinal (tempo que a pá do chopper leva para interromper o feixe laser). O fim da aquisição também ocorre em um tempo t_f (ligeiramente menor do que o final de meio período, T/2, do sinal), veja Apêndice B.

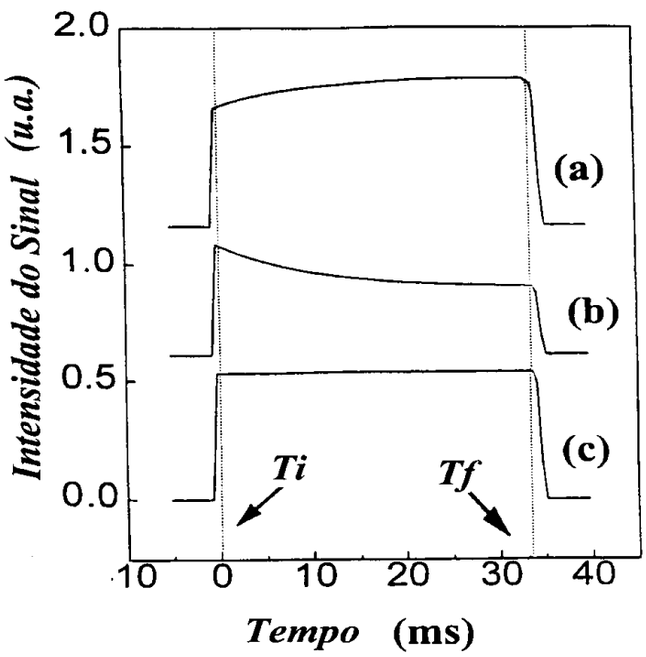

Figura 4.7- Evolução temporal do sinal de Z-scan da amostra de $GdAlO_3:Cr^{+3}$ ($n_2 > 0$), colocada em (a) $z = 0.85\ z_0$, (b) $z = -0.85\ z_0$ e (c) $z = 7\ z_0$ [10].

4.2.2. Resultados em cristais dopados com Cr^{+3}

Fizemos medidas em dois cristais dopados com Cr^{+3}, $SrAlF_5:Cr^{+3}$ e LiSAF, uma vez que estes cristais é de grande interesse da comunidade de lasers.

Nós excitamos o $SrAlF_5:Cr^{+3}$ com um laser de Ar^+ em λ_{exc} = 488 nm em ressonância com a banda de absorção $^4T_1$ centrada em 430 nm (vide espectro de

absorção da Fig.2.2) e com w_0 = 20 μm. Todas as medidas foram realizadas com a polarização do laser perpendicular ao eixo c. Nossa amostra tem uma espessura L = 3.1 mm e concentração de Cr^{+3} de 0.8 at.% (CrF_3 substituindo AlF_3 fusão) o qual corresponde a $N_0 = 8.9 \times 10^{19}$ cm^{-3}. Em 488 nm nós medimos o coeficiente de absorção A = 1.2 cm^{-1} e usando o tempo de vida τ_0 = 93 μs (a temperatura ambiente), através da Eq. 2.5a nós estimamos I_s = 330 kW/cm^2.

As medidas de Z-scan foram realizadas em duas diferentes freqüência do chopper, com a finalidade de discriminar os efeitos de LP e LT. A Fig. 4.8 mostra nossos dados de uma medida realizada com freqüência do chopper igual 822 Hz e com uma íris aberta e outra fechada. A medida foi realizada em um tempo t_i = 20 μs e t_f = 300 μs. O propósito desta medida é escolher $\tau_0 < t_f < t_c$ de maneira a termos em $t = t_f$, uma maior contribuição do sinal de LP do que do sinal de LT. Os dados da medida realizada com a íris aberta S_1 = 100%, apresenta um decréscimo na transmitância perto do foco devido a absorção do estado excitado. Para medirmos n_2', nós dividimos o sinal da íris com abertura S_2 = 50% pela medida com S_1 = 100%, como geralmente é feito na técnica de Z-scan[4]. O resultado da razão da curva indica: $n_2 = (6.6 + 1.7i)\times10^{-11}$ cm^2/W, um índice de refração não-linear n_2' positivo e n_2" negativo (comportamento de absorvedor saturável reverso). Com estes resultados pudemos calcular $\Delta\alpha = 3.1\times10^{-26} cm^3$ e $\Delta\sigma = -1.7\times10^{-20} cm^2$. A medida foi realizada em regime de baixa intensidade, $I_0 = 2P/\pi w^2$, logo $I_0 << I_s$, tal que os efeitos de saturação pode ser desprezado [9, 10].

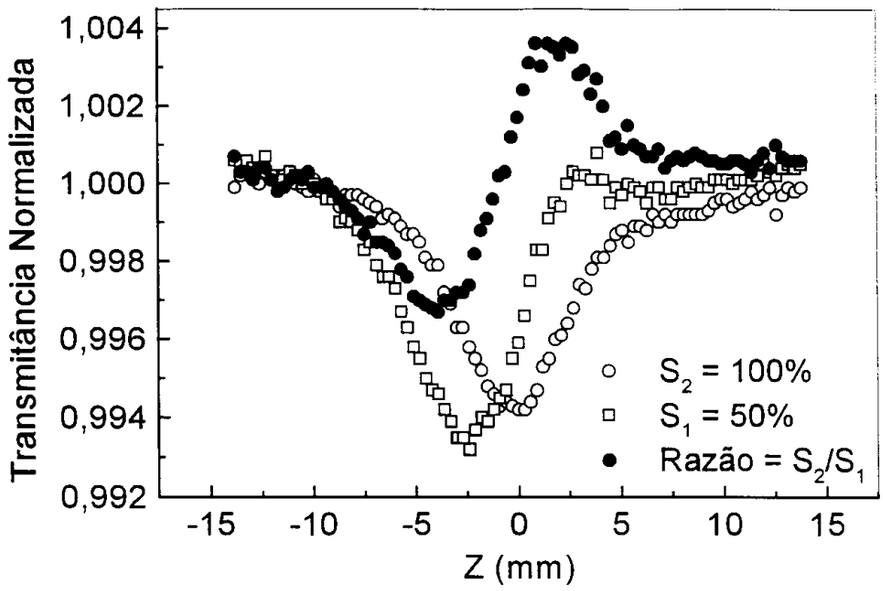

Figura 4.8- Transmitância normalizada obtida na amostra $SrAlF_5:Cr^{+3}$ com potência do laser (P = 90 mW), freqüência do chopper (f = 822 Hz). Onde S_1 = 100% abertura (○), S_2 =50% abertura (□) e razão S_2/S_1 (•).

As medidas em tempo longo, ou seja, baixa freqüência (f = 186 Hz), foram realizadas num intervalo entre t_i = 0.46 ms e $t_f \sim$ 2.5 ms. Neste caso, a curva com a íris fechada indica uma não-linearidade negativa, a qual é uma característica usual de não-linearidade térmica em fluoretos que apresentam ds/dT < 0 [11]. Nós notamos que como $t_i >> t_o$, em t = t_i o sinal LP está próximo do valor estacionário (pois $t_i >> \tau_0$) tal que ele não contribui para a razão.

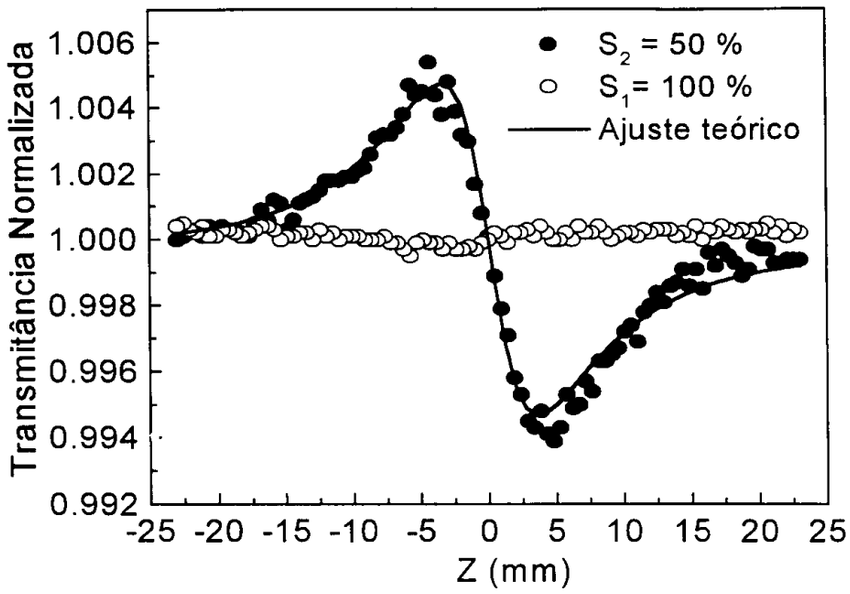

Figura 4.9- Transmitância normalizada obtida na amostra $SrAlF_5:Cr^{+3}$ com potência do laser de P = 175 mW e freqüência do chopper f = 186 Hz, onde S_1 = 100% (O) e S_2 = 50% (•). O ajuste teórico com a expressão de LT forneceu z_0 = 2.6 mm.

Podemos observar nesta figura que o valor entre o pico e o vale é $\Delta Z_{pv} \sim 3.4 z_0$, como é esperado no caso de não-linearidade térmica, (veja Eq.3.42 para o caso m=1) [20, 21]. Esta é uma importante diferença entre o efeito de LT e o efeito de LP. Em um meio tipo Kerr, onde o índice de refração é dado por $n = n_0 + n_2 I$, se o perfil de intensidade do laser I(r) for gaussiano, o perfil do índice de refração terá a mesma variação. Usando este fato, pode-se mostrar que para um meio tipo Kerr a diferença entre o pico e o vale é $\Delta Z_{pv} \sim 1.7 z_0$, vide Eq. (3.28) do capítulo 3[4]. Porém no efeito de LT, devido a difusão radial de calor, o perfil do índice de refração n(r) é mais largo do que o perfil de intensidade I(r) e por isso causa um ΔZ_{pv} maior. Com o uso da expressão de lente térmica com um único feixe (m = 1), ajustamos a curva a qual nos forneceu um z_0 = 2.5 mm, o qual está em bom acordo com o z_0 obtido através da

razão da Fig.4.8. O valor de D e θ/P estão em bom acordo com o valor obtido com a técnica de Lente Térmica (Fig. 4.4).

Para o LiSAF com concentração de 7 at% de Cr^{+3}, calculamos $N_0 = 6.2 \times 10^{20}$ íons cm^{-3}. Nós encontramos o coeficiente de absorção $A = 3\ cm^{-1}$ e usando o tempo de vida $\tau_0 = 67\ \mu s$ [22], nós estimamos $I_s = 621\ kW/cm^2$. Nossas medidas foram realizadas com freqüência (f = 822 Hz) e novamente para medirmos n_2', dividimos o sinal da 'ris com abertura $S_2 = 50\%$ pela medida com $S_1 = 100\%$. O resultado dessas medidas nos forneceu $n_2 = (0.33 + 3.9i) \times 10^{-11}\ cm^2/W$. Com estes resultados calculamos $\Delta\alpha = 8.4 \times 10^{-26} cm^3$ e $\Delta\sigma = 2 \times 10^{-20}\ cm^2$.

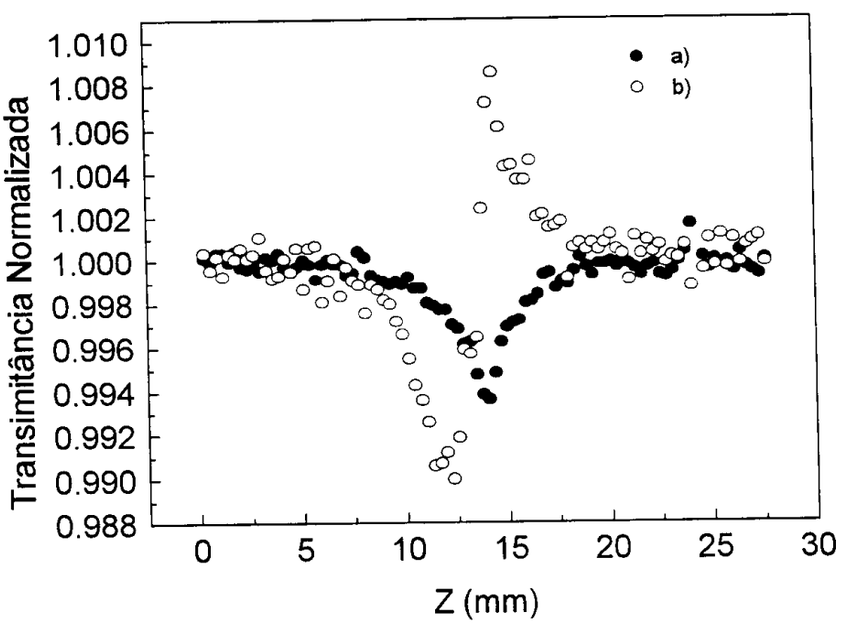

Figura 4.10- Transmitância normalizada obtida no LiSAF com potência do laser de P = 95 mW) e freqüência do chopper f = 822 Hz. A curva a) é o resultado da medida feita com $S_1 = 100\%$ e a curva b) é o resultado da divisão da medida feita com $S_2 = 50\%$ por $S_1 = 100\%$.

4.2.3. Efeitos de Saturação

A ação laser em cristais fluoretos dopados com Cr^{+3} é limitada por diversos que aquecem o cristal. Isto foi demonstrado em diversos experimentos, por exemplo de ação laser [23] e medidas de ganho em LiSAF [24]. Como em todo meio laser, a diferença de energia entre o fóton absorvido e o emitido é convertida em calor causando o processo conhecido como "quenching" térmico da fluorescência. Além disso efeitos de transferência de energia ("up-convertion") entre pares de Cr que causam decaimento não-radiativo[24]. Estes processos fazem com que a potência emitida e o ganho do laser atingem um máximo com potências de excitação muito menores que as esperadas considerando-se o efeito de saturação usual.

Em nossas medidas variamos a potências do laser de bombeio e observamos que a medida que aumentamos a potência, a variação de fase $\Delta\Phi_0$ atinge um valor máximo e depois decresce. A Fig. 4.11 mostra nossos resultados, onde cada ponto do gráfico representa uma varredura Z-scan com abertura $S_2 = 50\%$ normalizada por $S_1 = 100\%$. A Fig. 4.12 mostra os dados das medidas de Z-scan com a íris em abertura $S_1 = 100\%$, com a qual podemos determinar a absorção não linear do cristal.

IFSC — SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO

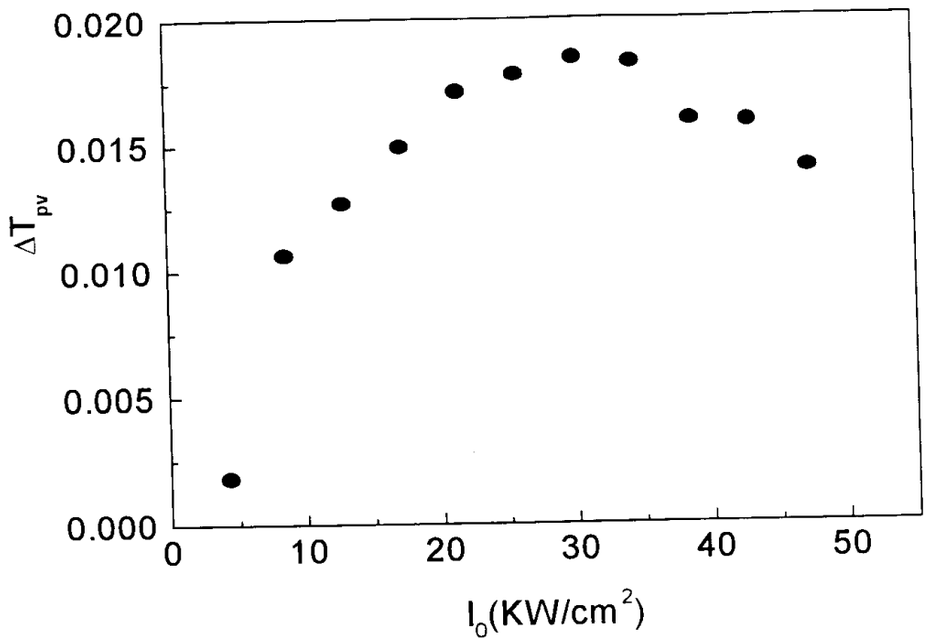

Figura 4.11- Medidas de Z-scan realizadas em várias potências do laser. O valor de $\Delta\Phi_0$ foi obtido através do ajuste de Z-scan realizado na curva $S_2 = 50\%$ normalizado pela curva $S_1 = 100\%$.

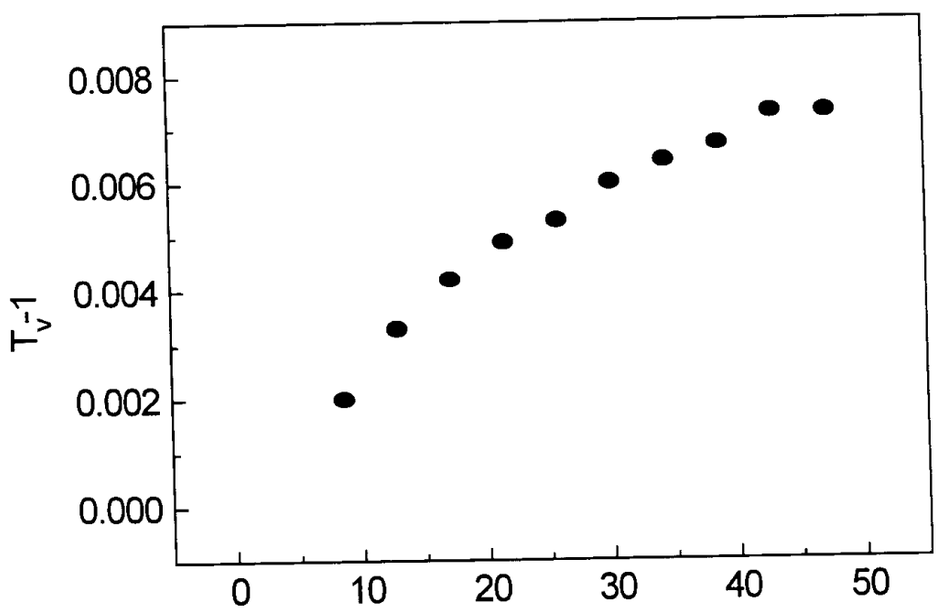

Figura 4.12- Medidas de absorção não-linear por Z-scan com abertura S_1=100%.

Obtivemos medidas de transiente, colocando a amostra na posição de vale da razão entre as curvas S_2 e S_1 (S_2/S_1 - Fig. 4.8). A Fig. 4.13 mostra que o sinal com a íris aberta se comporta similarmente a $N_{Ex}(t)$ dado pela Eq.(2.6) como esperado para uma absorção não-linear devido ao efeito de LP. A Fig. 4.14 mostra que a razão S_2/S_1 tem um comportamento similar, o qual também caracteriza um sinal de LP para uma refração não-linear. Os dados das curvas S_1 = 100% e S_2/S_1 foram obtidos com um ajuste de decaimento exponencial, onde encontramos τ = 80 μs e τ = 67 μs, respectivamente.

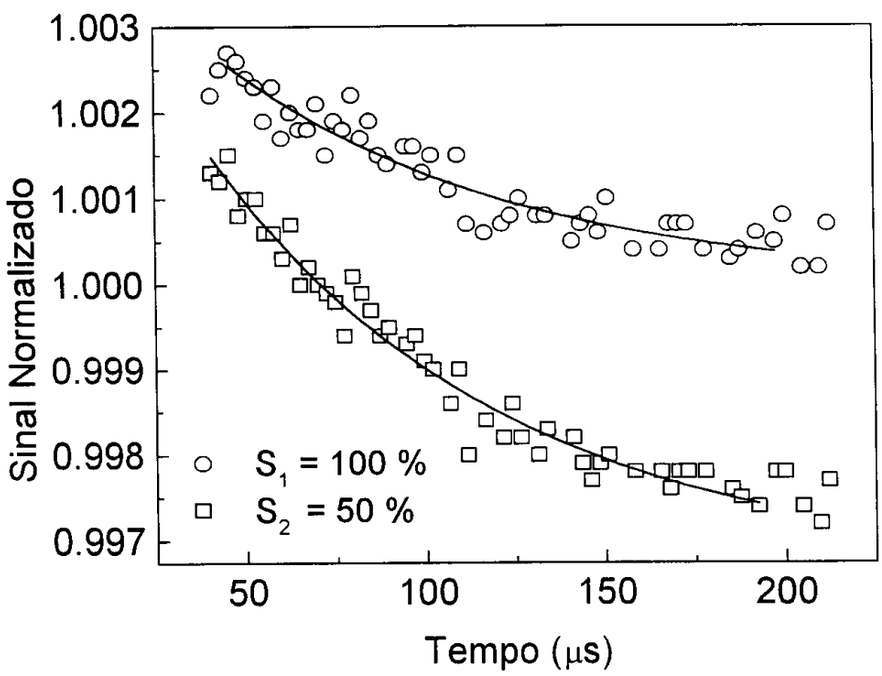

Figura 4.13- Dependência do sinal com a amostra $SrAlF_5:Cr^{+3}$ na posição de vale (z = -0.85 z_0), com potência do laser P = 335 mW e freqüência do chopper f = 822 Hz. A parte (a) mostra a medida com a íris aberta S_1 = 100% (O) e com a íris em S_2 = 50% (□). A linha sólida representa um simples decaimento exponencial com τ = 80 μs para (O).

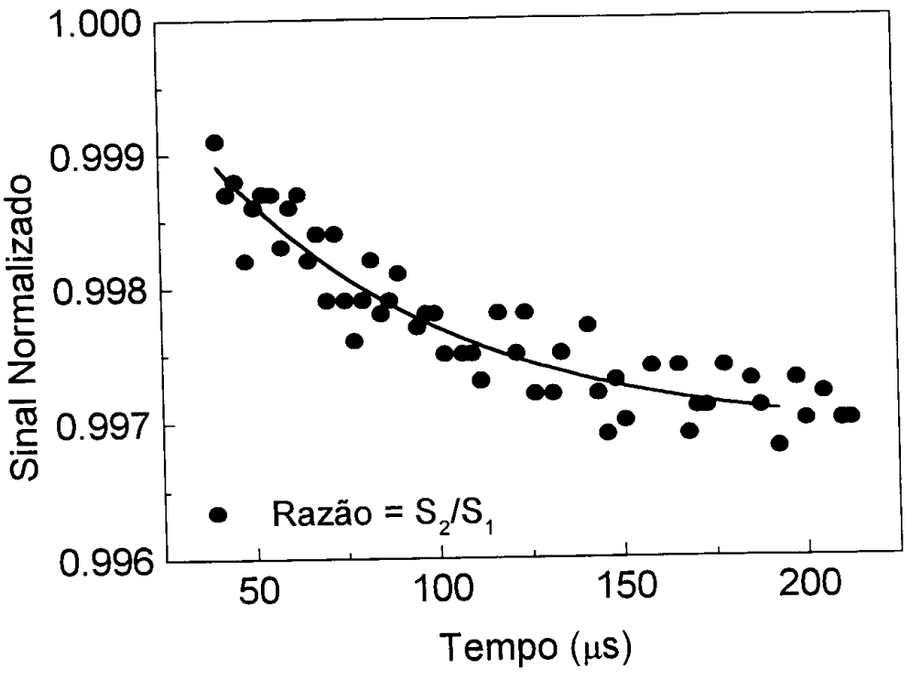

Figura 4.14- Razão das curvas S_2/S_1 (•). O ajuste exponencial forneceu $\tau = 67\mu s$.

Os tempos de decaimento encontrados, são ligeiramente menores que o tempo de vida $\tau = 93$ μs, e esta diferença nós acreditamos que sejam devidos a efeitos de saturação da população do estado excitado. A Eq.(2.7a) mostra que o tempo de resposta de N_{Ex} diminui com o aumento da intensidade e este comportamento já foi observado em mididas de Z-scan na alexandrita[1]. Nesta medida, nós tínhamos $I_0 = 53kW/cm^2 \sim 0.71I_s$ e da Eq.(3.7a) encontramos $\tau \sim 80$ μs o qual está em acordo com o resultado da curva S_1. O pequeno valor do tempo de vida (τ) obtido com a razão S_2/S_1, possivelmente seja devido a uma pequena contribuição do efeito de LT.

Ainda com a amostra na posição de vale, foram realizadas medidas variando a potência do laser (vide Fig. 41.5).

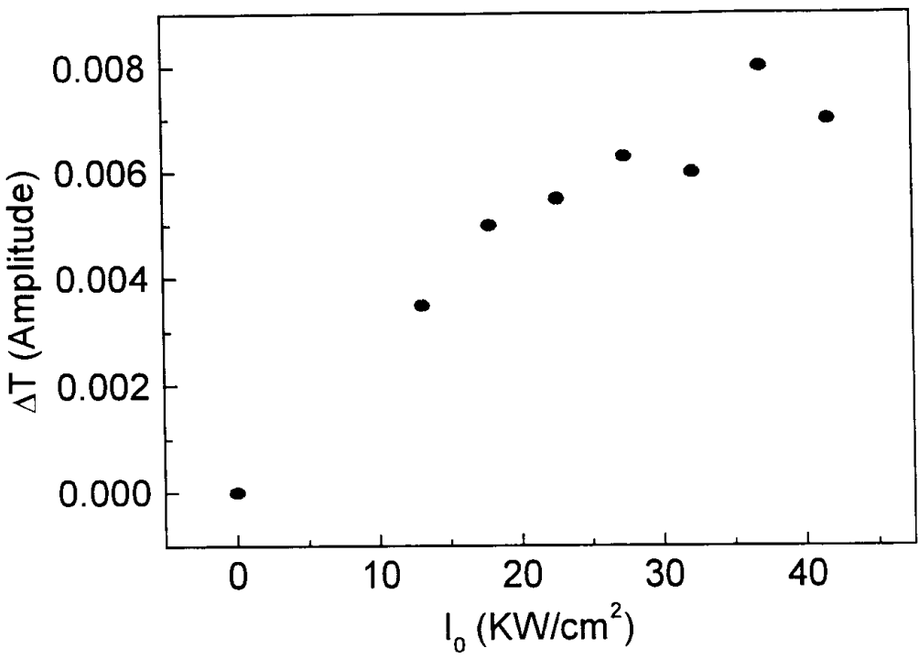

Figura 4.15- Medidas transiente no ponto de vale. Abertura da íris $S_1 = 100\%$.

4.2.4. Resultados em sólidos dopados com Nd^{+3}

Nos vidros dopados com Nd^{+3}, as medidas foram realizadas em $\lambda = 514$ nm onde a absorção é maior que em 488 nm (veja Fig. 2.1) e com $w = 17\mu m$.

Novamente nossas medidas foram realizadas em duas diferentes freqüências, afim de discriminar o efeito devido a Lente de População do efeito de Lente Térmica [11]. A Fig. 4.16 mostra as medidas de Z-scan resolvido no tempo no vidro fluorindato dopado com 1% de Nd^{+3}. Em alta freqüência, os resultados mostram que o efeito devido a Lente de População é maior do que o devido a Lente Térmica. A Fig. 4.16a mostra uma curva característica de Z-scan com não-linearidade positiva (para f = 840 Hz) a qual é atribuída ao efeito de Lente de População. Esta curva foi

normalizada pela medida realizada com abertura total da iris, Fig. 4.17, afim de eliminar o efeito de absorção do estado excitado.

As medidas realizadas em baixa freqüência nos forneceu uma curva invertida, indicando que $\Delta n < 0$ e consequentemente a variação do caminho óptico $ds/dT < 0$, veja Fig. 4.16b. A partir da curva da LP (Fig. .416a) determinamos $n_2 = 1.06 \times 10^{-10}$ cm^2/W. Para esta amostra temos $N_0 = 1.97 \times 10^{20}$ íons/cm^3, $\tau_0 = 470\mu s$ e $I_s = 25 \times 10^4 W/cm^2$ de modo que podemos calcular o valor da diferença de polarizabilidade, $\Delta\alpha = 1.6 \times 10^{-26} cm^3$. Vidros fluoretos dopados geralmente apresentam um baixo valor para $\Delta\alpha$ e consequentemente baixo efeito de Lente População. Portanto, mostramos que estes dois efeitos devido a LP e LT podem ser temporalmente distinguidos através da freqüência do chopper.

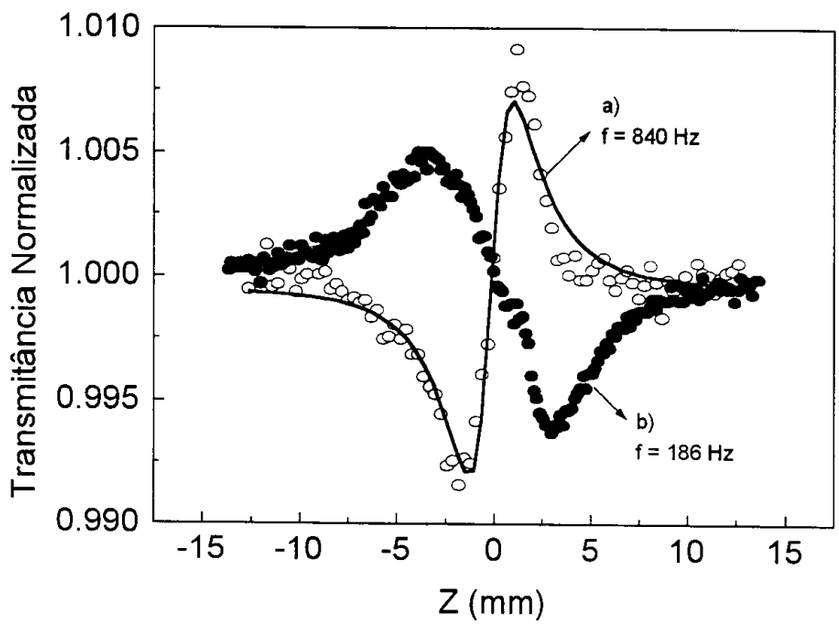

Figura 4.16- Medidas de Z-scan resolvido no tempo do vidro fluorindato dopado com Nd^{+3}, (a) com freqüência (f = 840 Hz) e potência (P = 0.187W) e (b) com freqüência do chopper (f =186 Hz) e potência (P = 0.23 W).

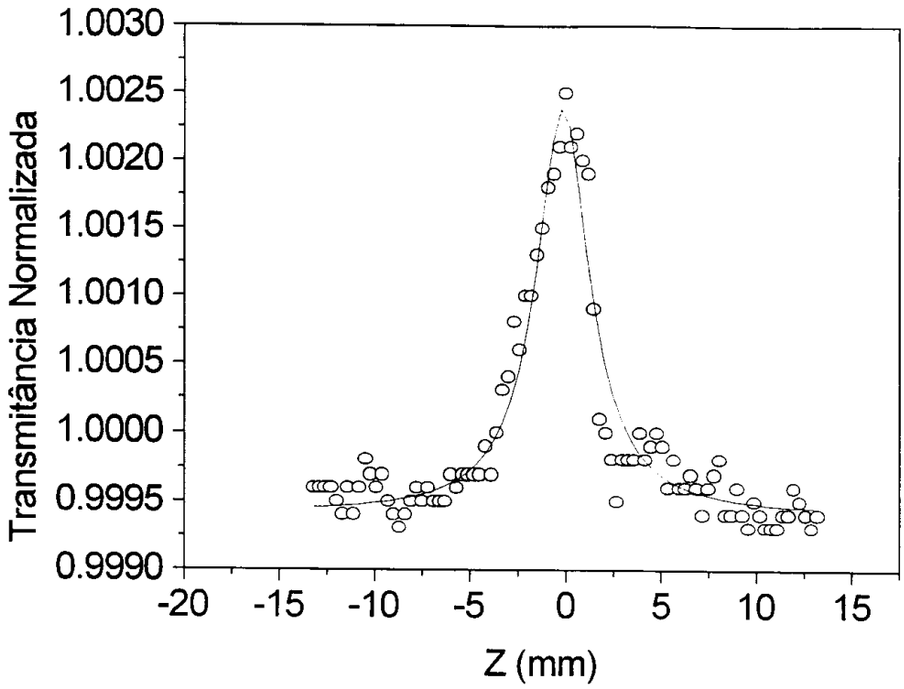

Figura 4.17- Medidas de Z-scan resolvido realizada com abertura S_1=100%, com freqüência (f = 840 Hz) e potência (P = 0.187W). A linha cheia é o ajuste teórico.

A curva da Fig. 4.17 foi ajustada por meio da Eq. (3.38), fornecendo z_0 = 0.17cm. Analisando os dados obtidos com a medida realizada com abertura S_1 = 100%, encontramos n_2" = -5.4×10^{-12} cm^2/W e consequentemente $\Delta\sigma = -1.7\times10^{-21}$ cm^2.

Realizamos também medidas no ZBLAN com 1% de Nd^{+3} e no YAG. Para o ZBLAN (veja Fig. 4.18) em ambas as freqüências do chopper observamos sempre $\Delta n<0$. Isto indica que ou $n_2<0$ ou o efeito de Lente de População (LP) é muito menor comparado ao efeito de Lente Térmica (LT). Portanto pudemos apenas estimar $\Delta\alpha < 0.2\times10^{-26}$ cm^3.

IFSC — SERVIÇO DE PÓS-GRADUAÇÃO

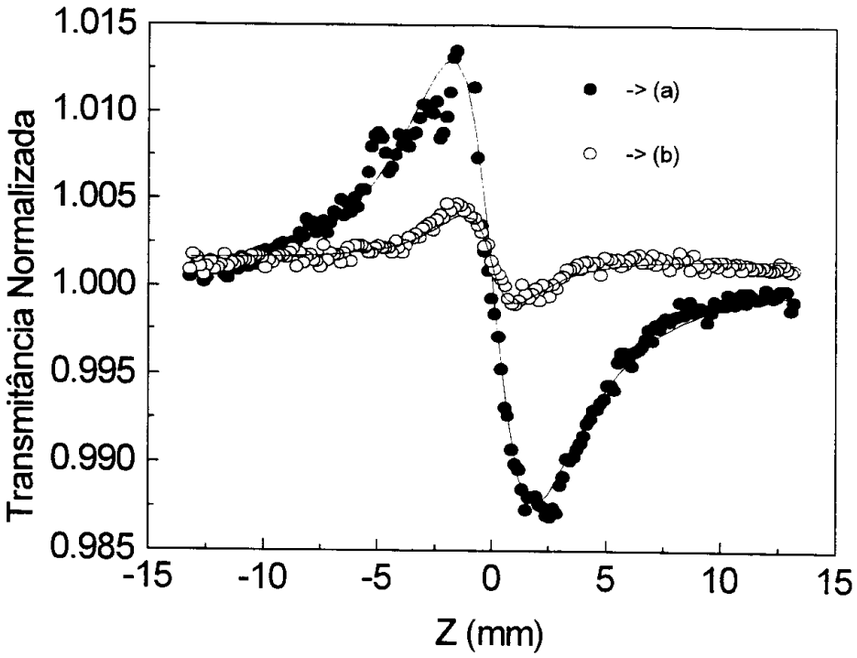

Figura 4.18- Medida realizada no ZBLAN 1% Nd^{+3}. A curva com círculos fechados, curva (a), representa a medida com freqüência baixa (f = 186 Hz), a curva (b), círculo abertos, representa a medida com freqüência alta (f = 824 Hz).

No ZBLAN ambas medidas foram realizadas com potência P = 250 mW e abertura da íris em S_2 = 50%. A linha cheia na curva (a) é o ajuste teórico feito com a expressão da Lente Térmica para o caso (m = 1) e a linha da curva (b) é o ajuste feito com a expressão de Z-scan.

Para o cristal YAG, através de nossas medidas encontramos $n_2' = 1.36 \times 10^{-10}$ cm^2/W e $\Delta\alpha = 4.12 \times 10^{-26}$ cm^3 em bom acordo com[2]. Os resultados estão mostrados nas figuras abaixo.

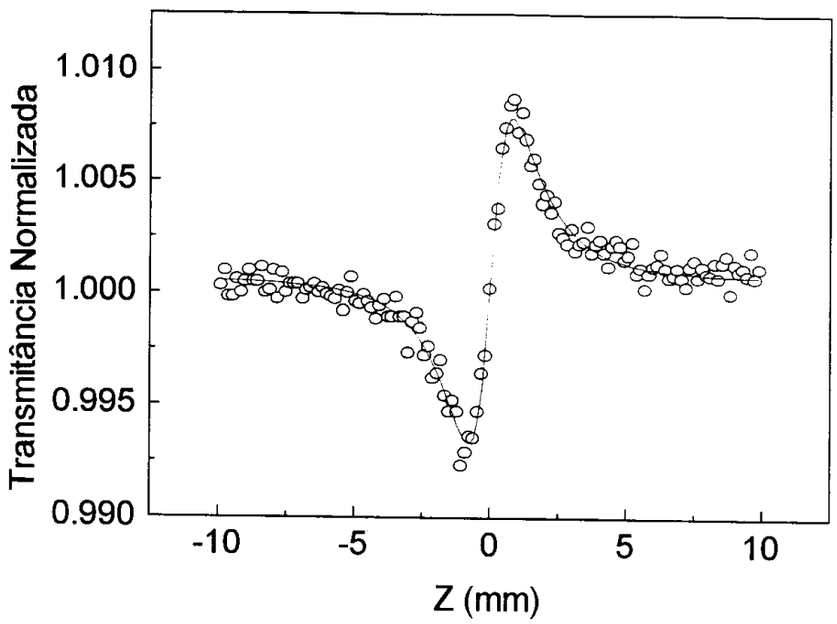

Figura 4.19- Medida de Z-scan no YAG. Abertura da íris (S_2 = 50%), potência do laser (P = 190mW) e freqüência do chopper (f = 824 Hz). Características da amostra: L = 1.4 mm, τ_0 = 230 μs e I_s = 78.3 KW/cm^2

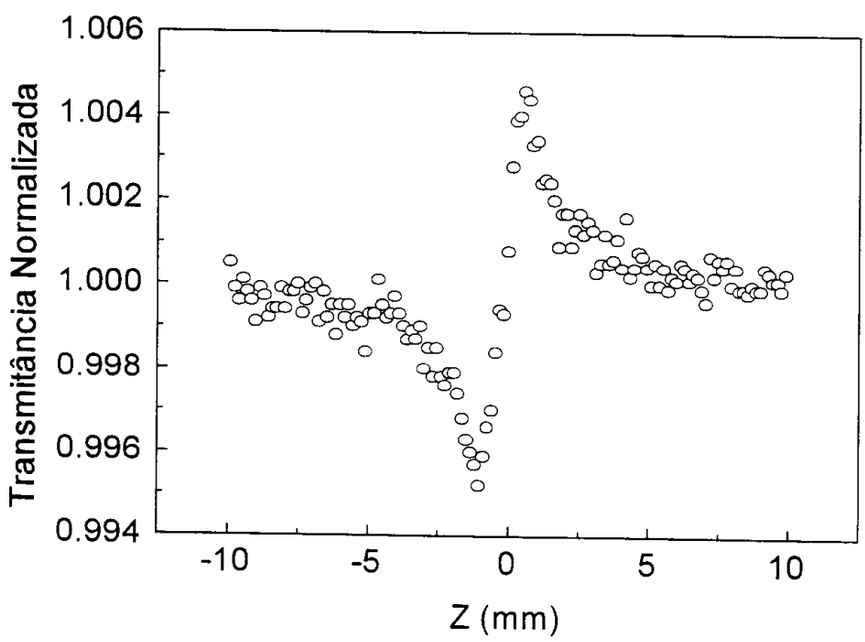

Figura 4.20- Medida de Z-scan no YAG. Abertura da íris (S_2 = 50%), potência do laser (P = 190mW) e freqüência do chopper (f = 186 Hz).

CAPÍTULO 5

ESTUDO DO EFEITO TÉRMICO E ELETRÔNICO

5.1. Efeito térmico e eletrônico simultâneos

Nos cristais óxidos o efeito de Lente de População é muito maior do que o de Lente Térmica, logo o sinal de Z-scan é atribuído apenas a Lente de População. Entretanto, os materiais fluoretos geralmente apresentam diferença de polarizabilidade $\Delta\alpha$ e condutividade térmica k muito pequenos o que diminui o efeito de Lente de Populaçãc e aumenta o de Lente Térmica. Consequentemente, os efeitos de Lente de População e Lente Térmica podem dar contribuições de mesma magnitude ao sinal de Z-scan e para determinar $\Delta\alpha$ é preciso discriminar estes dois efeitos.

No capítulo anterior mostramos que é possível distinguir temporalmente, os efeitos de Lente de População e Lente Térmica, através da variação da freqüência do chopper. As Eqs. (3.21) e (3.46) podem ser relacionadas de maneira que podemos determinar qual dos efeitos é mais importante. Primeiro, nós devemos relembrar que em ambos os casos as medidas do sinal é proporcional a potência do laser. Porém , o efeito de LP é proporcional a intensidade do laser, o qual é também proporcional a potência, mas depende da distribuição radial I(r). Portanto, $\Delta\Phi_0$ depende criticamente do raio do feixe w_0, mas θ depende somente da potência P. Usando as Eqs.(3.21) e (3.46), e relembrando que $\alpha = N_0\sigma$, nós obtemos a seguinte expressão:

$$\frac{\Delta\Phi_0}{\theta} = \left(\frac{8\pi\lambda_{exc}}{\varphi w_0^2 ch}\right)\left(\frac{f_L^2\tau_0\Delta\alpha}{n_0}\right)\left(\frac{K}{ds/dT}\right) \qquad (5.1)$$

onde a fração da energia absorvida e convertida em calor pelo fóton e é dada por $\varphi = (1-\phi\lambda_{exc}/\lambda_{em})$. Em sólidos onde há remissão de luz nem toda a energia absorvida é

transformada em calor. A fração da energia reemitida, que é transformada em calor é proporcional a razão entre as energias do fóton absorvido pela energia do fóton emitido, ou seja, $\phi\lambda_{exc}/\lambda_{em}$ onde ϕ é a eficiência quântica de emissão, λ_{exc} é o comprimento de onda de excitação e λ_{em} o comprimento de onda de emissão. A Eq.(5.1) é válida para o caso estacionário e no regime de baixa saturação ($I << I_s$), onde segundo a Eq. (2.6) $N_{ex} \sim N_0 I/I_s$, e para o caso estacionário ($t >> \tau_0$ ou t_c). Nós também desprezamos a absorção da matriz por usar $A = N_0\sigma_g$ (onde N_0 é a concentração do dopante), consequentemente ambos os termos $\Delta\Phi_0$ e θ são proporcionais a $N_0\sigma_g$ de tal forma que este termo se cancela na razão $\Delta\Phi_0/\theta$. Uma outra consideração deve ser feita nesta equação. Relembrando que θ definido pela Eq.(3.46) é a diferença de fase do laser de prova induzida pela lente térmica entre $r = 0$ e $r = 1.44w_e$. Definimos agora como $\Delta\phi_{th}$ como sendo o valor da variação de fase estacionária entre $r = 0$ e $r \rightarrow \infty$ devido ao efeito de LT, similarmente com a definição de $\Delta\phi_0$ dado pela Eq. (3.21).Utilizando as simulações do perfil de temperatura $\Delta T(r, t=1000t_c)$ obtidas por Shen e Snook [20, 21] estimamos que $\Delta\phi_{th} \sim 3.2\theta$, portanto a Eq.(5.1) pode ser reescrita como:

$$\frac{\Delta\phi_0}{\Delta\phi_{th}} = \left(\frac{7.85\pi\lambda_{exc}}{\varphi w_0^2 ch}\right)\left(\frac{f_L^2\tau_0\Delta\alpha}{n}\right)\left(\frac{K}{ds/dT}\right) \qquad (5.2)$$

Material	k $Wcm^{-1}K^{-1}$	D cm^2s^{-1}	ρ gcm^{-3}	C $Jg^{-1}K^{-1}$	n_0	ds/dT $10^{-6}K^{-1}$
$Al_2O_3:Cr^{+3}$	0.42	0.13			1.76	18.35
$YAG:Nd^{+3}$	0.13	0.046	4.56	0.59	1.82	15.3
$YLF:Nd^{+3}$	0.06	0.019			1.47	5.9
$LiCAF:Cr^{+3}$	0.0458	0.0164	2.988	0.935	1.38	7.0
$LiSaF:Cr^{+3}$	0.031	0.01	3.45	0.842	1.405	-7.7
$SrAlF_5:Cr^{+3}$	0.017	0.0065	3.86	0.694	1.44	-1.0
$InSBZnGdN:Nd^{+3}$	0.01	4.5	4.8		1.5	-0.67
ZBLAN	0.0041	0.00155	4.45	0.6	1.48	-6.1

Tabela 5.1- Parâmetros usados para o cálculo da relação entre as diferenças de efeito de Lente de População e Lente Térmica, $\Delta\Phi_0/\Delta\phi_{th}$ (Eq. 5.2) em diversos materiais. Os dados para o rubi foram retirados de [7]; para o YAG, YLF [25]; para o $LiCaAlF_6:Cr^{+3}$ de [12] e para o ZBLAN de[26].

A Eq.(5.2) foi escrita como o produto de três diferentes parêntesis com a finalidade de facilitar sua interpretação. O primeiro termo depende de w_0 e da matriz hospedeira devido a λ_{em} e φ. O segundo parêntesis é proporcional ao efeito de Lente de População e depende fortemente das características da matriz devido a τ_0 e $\Delta\alpha$. O terceiro parêntesis é inversamente proporcional ao efeito e Lente Térmica e também depende da matriz hospedeira. Por exemplo, a safira e o YAG apresentam alta condutividade térmica (K = 0.42 e 0.14 $Wcm^{-1}K^{-1}$ respectivamente) enquanto que para o $SrAlF_5$ nós estimamos K~0.017 $Wcm^{-1}K^{-1}$. Consequentemente, $\Delta\phi_{th}$ é geralmente maior em fluoretos do que em óxidos devido a sua pequena condutividade térmica k. O comportamento da variação de fase transiente, também é diferente para o efeito de LP e LT. A resposta transiente de LP depende de τ_0. Por outro lado, para LT t_c depende de w_0 e D (Eq. 3.48). Usando os dados obtidos neste trabalho

calculamos $\Delta\Phi_0/\Delta\phi_{th}$~0.7 para nosso experimento de Z-scan no $SrAlF_5:Cr^{+3}$, onde w_0 = 20 μm. Consequentemente no caso estacionário, as contribuições de LP e LT tem magnitude comparáveis. Entretanto, pudemos separar os dois efeitos por meio de medidas resolvidas no tempo, através da variação da freqüência do chopper. É interessante para observar que um comportamento completamente diferente é esperado para o mesmo íon em matrizes diferentes.

Como exemplo vamos comparar o $SrAlF_5:Cr^{+3}$ com o rubi ($Al_2O_3:Cr^{+3}$). A safira (Al_2O_3) apresenta difusividade 20 vezes maior do que o $SrAlF_5$. O valor de $\Delta\alpha$ para o Cr^{+3} na safira é 5.5 vezes maior que no $SrAlF_5$. Além disso, no rubi τ_0 ~ 3.8 ms (41 vezes maior do que o tempo do $SrAlF_5:Cr^{+3}$) tal que no rubi o efeito de LT é muito mais rápido no que o LP.

Calculamos ainda a razão de $\Delta\Phi_0/\Delta\phi_{th}$ para outros sólidos os quais estão listados na Tabela 5.2.

Material	10^{-5} F_{th} (cm/W)	10^{-30} F_0 ($sec.cm^{-3}$)	t_c (μs)	τ_0 (μs)	$10^{-25}\Delta\alpha$ (cm^3)	$\Delta\Phi_0/\Delta\phi_{th}$
$Al_2O_3:Cr^{+3}$	4.0	1100	7.7	3800	1.70	995
$YAG:Nd^{+3}$	9.1	18	20	214	0.46	8.3
$YLF:Nd^{+3}$	-9.8	8.8	53	480	0.14	3.8
$InSBZnGdN:Nd^{+3}$	6.26	9.2	222	430	0.16	6.2
$LiCaAlF_6:Cr^{+3}$	-6.2	4.3	61	175	<0.2	<2.5
$LiSaF:Cr^{+3}$	-24.8	7.05	92	67	0.84	1.03
ZBLAN	-150	<1.38	333	523	<0.02	<0.03
$SrAlF_5:Cr^{+3}$	2.37	3.7	154	93	0.31	0.7

Tabela 5.2- Parâmetros usados para o cálculo da relação entre as diferenças de efeito de LP e LT, $\Delta\Phi_0/\Delta\phi_{th}$ (Eq. 5.2) em diversos materiais. $F_{th} = K^{-1}$ ds/dT é um fator proporcional a $\Delta\phi_{th}$ e $F_0 = \tau_0\ \Delta\alpha\ f_L^2/n$ é um fator proporcional a LP. Para estes cálculo foi utilizado w_0 = 20 μm. Os dados para o rubi foram retirados de [7]; para o YAG e YLF [25]; para o $LiCaAlF_6:Cr^{+3}$ de [12] e para o ZBLAN de [26].

Temos portanto dois fatores principais que contribuem para que a razão $\Delta\Phi_0/\Delta\phi_{th}$ seja menor nos fluoretos do que nos óxidos[27]:

1^0 - $\Delta\alpha$ do Cr^{+3} ou do Nd^{+3} é menor em fluoretos do que em óxidos;

2^0 - A condutividade térmica é bem menor nos fluoretos causando maior efeito térmico do que nos óxidos.

5.2. Simulações Teóricas

A superposição dos efeitos de LT e LP, é um problema geral da técnica de Z-scan, não só no caso de sólidos mas também em líquidos e [28-30], polímeros[31], etc. Mostramos no capítulo 4, que em alguns casos conseguimos separar a contribuição destes dois efeitos, no $SrAlF_5:Cr^{+3}$[6] e no $InSbZn:Nd^{+3}$ [5].

Com o intuito de verificar até que ponto conseguimos distinguir temporalmente a contribuição dos efeitos, Lente Térmica e não-linear, elaboramos um modelo teórico que considera a ação simultânea destes efeitos. A expressão obtida foi (veja apêndice C):

$$\Delta T = \frac{4\Delta\Phi_0 x\left(1 - \exp\left[-\frac{t}{\tau}\right]\right)}{(1+x^2)(9+x^2)} + \theta\tan^{-1}\left(\frac{2x}{(9+x^2)\frac{t_c}{2t} + 3 + x^2}\right) \qquad (5.3)$$

onde $\Delta\Phi_0$ é a diferença de fase da LP dada pela Eq. 3.21, $x = z/z_0$, onde z é a posição da amostra normalizada pela distância confocal z_0 ($z = 0$ quando a amostra está no foco), θ a diferença de fase devido ao efeito de LT, t o tempo de medida e t_c o tempo

de resposta térmico característico da amostra (vide Eq. 3.46). O primeiro termo representa a equação que rege o efeito não-linear de LP (equação para o Z-scan) [4] e o segundo o efeito térmico (equação de LT com m =1 tal como definida em [32]).

A Fig. 5.1 mostra curvas de Z-scan calculadas através da Eq. 5.3. Neste exemplo mostramos simulações de um experimento com o Nd:YAG, onde a contribuição do efeito térmico no tempo curto (300 μs) é praticamente desprezível, indicando desta forma que podemos separar temporalmente a contribuição dos dois efeitos.

Na Fig. 5.2 mostramos a curva de Z-scan e de Lente Térmica. Podemos observar que, no caso da lente térmica ocorre um alargamento da curva em relação àquela devido ao efeito eletrônico. Ou seja, há um aumento na distância ΔZ_{pv}. Para o efeito eletrônico esta distância é de $1.7z_0$, enquanto que para o efeito térmico $\Delta Z_{pv} \sim 3.4z_0$. Na Fig. 5.3 temos a simulação do efeito de LT na técnica de Z-scan para vários valores de t/t_c. Podemos verificar que para $t/t_c \geq 5$ o perfil de temperatura $\Delta T(r)$ praticamente atinge o estado estacionário.

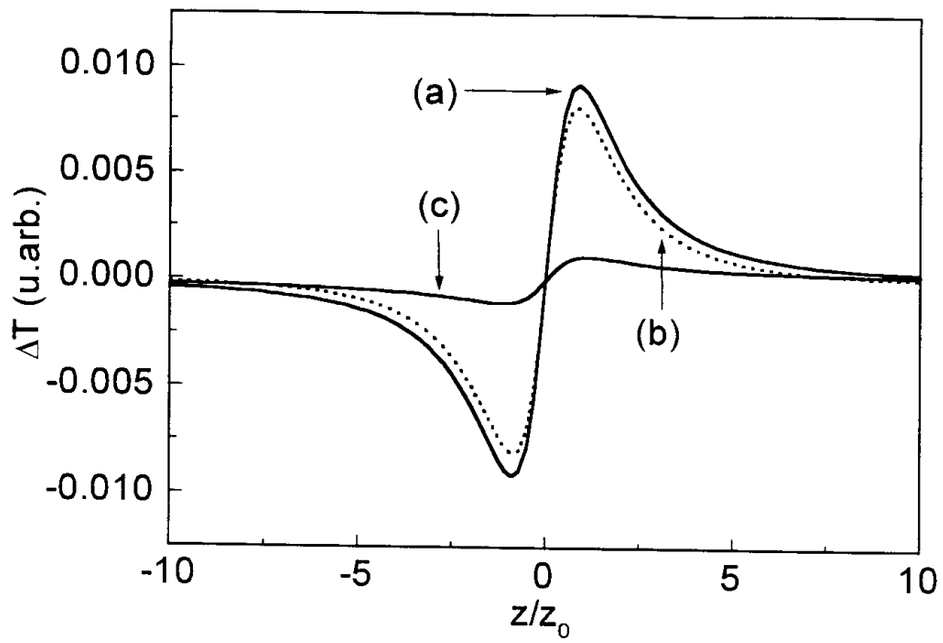

Figura 5.1 - Simulações teóricas para o YAG, com $\Delta\Phi_0 = 0.06$, $\theta = 0.013$, $t_c = 12$ μs e $t = 350$ μs. A curva (a) representa a simulação onde é levado em conta os dois efeitos. A curva (b) contribuição do efeito de LP ($\theta = 0$) e a curva (c) o efeito de LT ($\Delta\Phi_0 = 0$).

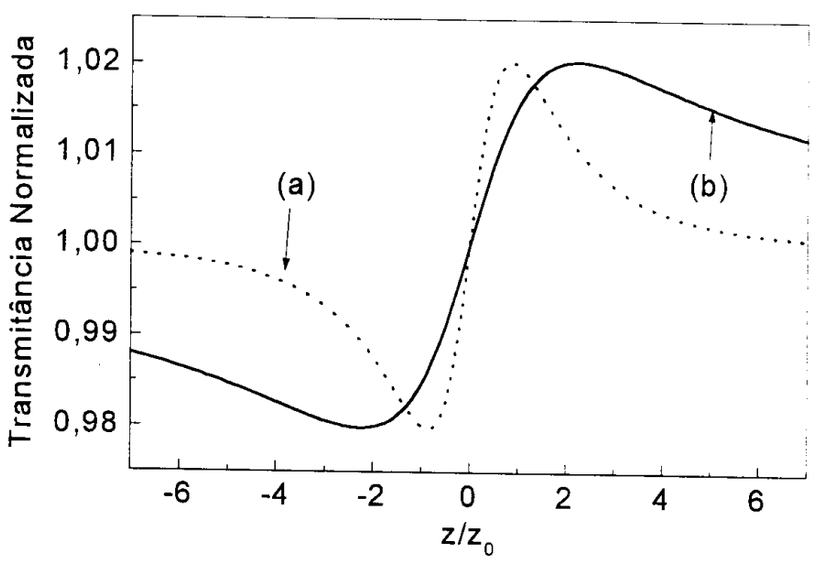

Figura 5.2 - Simulações teórica. Em (a) temos a curva teórica de Z-scan e (b) a curva de Lente Térmica.

IFSC — SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO

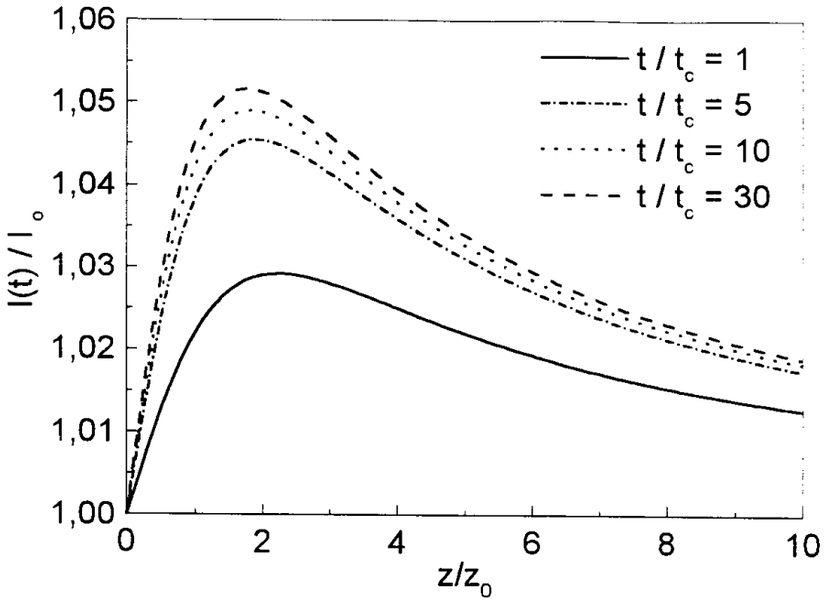

Figura 5.3 - Simulações do efeito de LT na Técnica Z-scan.

CAPÍTULO 6

CONCLUSÃO

Neste trabalho mostramos resultados em sólidos dopados obtidos através do uso da técnica de Lente Térmica na configuração descasada, Z-scan resolvida no tempo e analisamos a contribuição do efeito de Lente Térmica (LT) e efeito de Lente de População (LP) em sólidos dopados com íons Nd^{+3} e Cr^{+3}. Apresentamos os primeiros resultados de medidas de $\Delta\alpha$ de íon Nd^{+3} em vidros fluoretos e cristais fluoretos dopados com Cr^{+3} Mostramos que estes sólidos tem um índice de refração não-linear n_2 que é devido a diferença de polarizabilidade $\Delta\alpha$ entre os estados excitados e fundamental.

Com o uso da técnica de Z-scan resolvida no tempo mostramos que é possível, através da freqüência do chopper, distinguir temporalmente a contribuição do efeito de LP de LT, uma vez que o tempo de resposta característico da LP é τ_0 e o tempo do efeito térmico é $t_c = w_0^2/4D$. Entretanto, no caso do ZBLAN:Nd e outro vidros fluoretos observamos apenas o efeito térmico e não conseguimos observar o efeito não-linear. No cristal $SrAlF_5:Cr^{+3}$ observamos efeitos de saturação com intensidades aproximadamente 10 vezes menores que a intensidade de saturação ($I_s = 330$ KW/cm^2).

Nos cristais óxidos observamos que o efeito de Lente de População é muito maior que o de Lente Térmica. Estes cristais apresentam um alto valor da condutividade térmica k, logo pudemos atribuir ao sinal de Z-scan apenas o efeito de Lente de População. No entanto, os materiais fluoretos dopados com Nd^{+3} apresentam baixos valores de $\Delta\alpha$ e condutividade térmica k que aumenta o efeito de LT nestes materiais.

Mostramos que podemos relacionar os perfis de fase devido a LP e LT de tal maneira a podermos verificar qual destes efeitos é mais significativo. Ou seja:

$$\frac{\Delta\phi_0}{\Delta\phi_{th}} = \left(\frac{7.85\pi\lambda_{exc}}{\varphi w_0^2 ch}\right)\left(\frac{f_L^2\tau_0\Delta\alpha}{n}\right)\left(\frac{K}{ds/dT}\right)$$

Como podemos observar, esta razão depende de w_0^2 e isto implica em podermos alterar o arranjo experimental de maneira tal que se possa aumentar ou eliminar a contribuição de um dos efeitos.

Portanto, mostramos que a técnica de Z-scan resolvida no tempo é uma ferramenta poderosa e confiável no estudo de efeitos não-lineares e térmicos, além de apresentar alta sensibilidade. Por esta técnica nós conseguimos medir pela primeira vez a diferença de polarizabilidade $\Delta\alpha$ do $SrAlF_5:Cr^{+3}$ [6].

APÊNDICE A

A.1. Tratamento Teórico da Técnica de Z-scan com dois feixes

Generalizando o tratamento teórico da técnica de Z-scan para o caso onde se trabalha com dois feixe, um feixe de prova (w_p) e um feixe de excitação (w_e) que apresentam diâmetros diferentes o perfil de fase será dado por:

$$\Delta\phi(y,x) = \Delta\phi_0(x)\exp\left[-2my^2\right] \tag{A.1}$$

com

$$\Delta\phi_0(x) = \frac{\Delta\Phi_0}{\left(1+x^2\right)} \tag{A.2}$$

e

$$\Delta\Phi_0 = kL_{eff}n_2\left(\frac{2P}{\pi w_0^2}\right) \tag{A.3}$$

onde $m = (w_p/w_e)^2$

Resolvendo as integrais da Eqs. (3.15) e (3.16) temos:

$$H = \frac{\exp\left[-\beta^2 / 4(1+ix)\right]}{2(1+ix)} \tag{A.4}$$

$$\delta H = -i\Delta\phi_0(x_\alpha)\frac{\exp\left[-\beta^2 / 4(1+2m+ix)\right]}{2(1+2m+ix)} \tag{A.5}$$

Analisando apenas o campo no centro ($r_1 = 0$), temos $\beta = 0$ e a função $J_0(0) = 1$, desta maneira as integrais (A.4) e (A.5) se tornam simples e temos como resultado:

$$H = \frac{1}{2(1 + ix)} \tag{A.6}$$

$$\delta H = -i\Delta\phi_0(x)\frac{1}{2(1 + 2m + ix)} \tag{A.7}$$

A transmitância normalizada ao caso $\Delta\phi(r_0)=0$, é dada por:

$$T = 1 + 2Re\{\delta H/H\} \tag{A.8}$$

Logo, utilizando as Eqs. (A.2), (A.6) e (A.7) em (A.8) teremos:

$$T(x, \Delta\Phi_0) = 1 + \frac{4x\Delta\Phi_0}{\left(1 + 4m^2 + 4m + x^2\right)\left(1 + x^2\right)} \tag{A.9}$$

No capítulo 3, comentamos que no caso não-linear a perturbação $\Delta n(r)$ é localizada enquanto que no caso térmico ela se expande até valores de r bem maiores que w, devido a difusão de calor. Na figura abaixo, fica claro que quando aumentamos o parâmetro m, a sensibilidade da técnica de Z-scan diminui, contrário a técnica de Lente Térmica, que tem sua sensibilidade aumentada com o parâmetro m (Eq. 3.42).

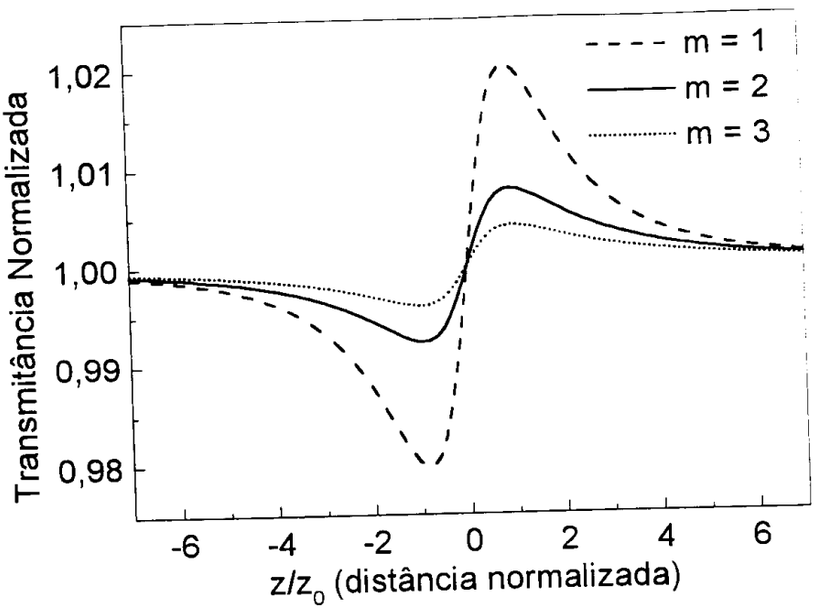

Figura A.1- Simulações teórica para a expressão de Z-scan com diferentes valores do parâmetro m.

Este cálculo pode ser utilizado para estimar a contribuição do efeito de LP no experimento de LT de modo descasado. É interessante observar que a contribuição do efeito de LT aumenta com m enquanto que o efeito de LP diminui vide Fig. A.1. Este fato pode ser usado para medir o efeito de LT em materiais que apresentam $\Delta\Phi_0 >> \Delta\phi_{th}$, que é o caso do rubi onde $\Delta\Phi_0/\Delta\phi_{th} = 995$ (vide Tabela 5.2)

IFSC — BIBLIOTECA INFORMAÇÃO

APÊNDICE B

B.1. Fator de correção

Em qualquer medida experimental usando um "chopper" a resolução temporal está limitada ao tempo de subida e descida, ou seja, o tempo que a pá do chopper demora para interromper o feixe de luz. Isto provoca um arredondamento do sinal tal como mostra a Fig. B1 que compara o caso de um feixe com diâmetro grande (partes a e c) com o caso de diâmetro pequeno (partes b e d). Neste apêndice vou comentar como este tempo pode ser minimizado e como corrigir seu efeito no cálculo de n_2.

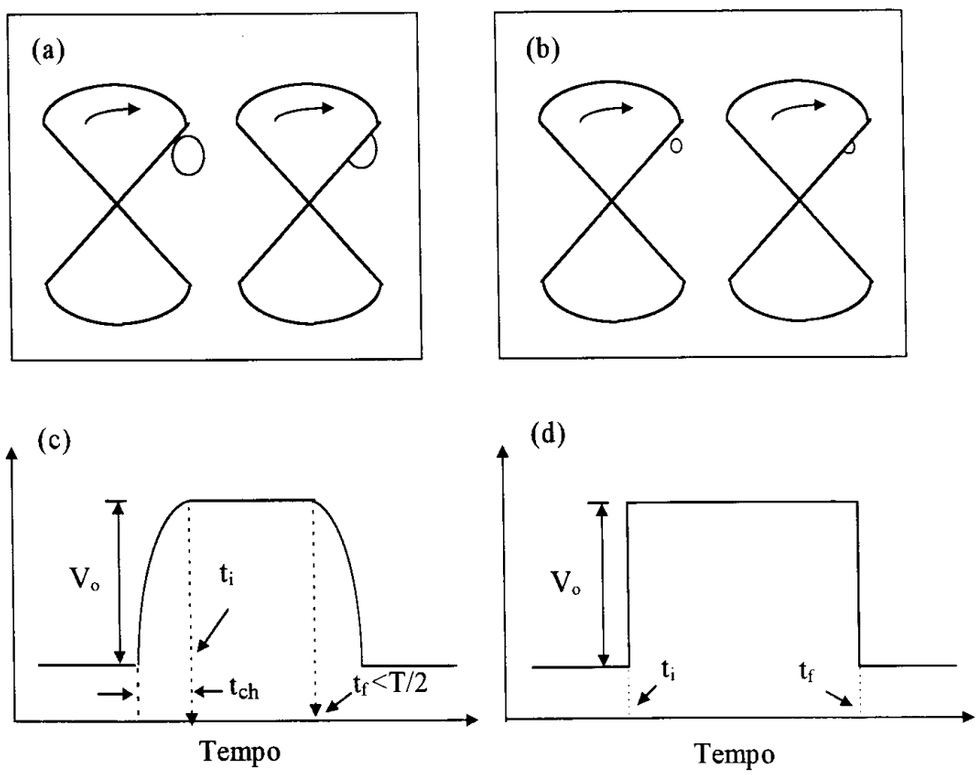

Figura B.1 - A Figura (a) e (c) onde há a deformação na forma do sinal. A Figura (b) e (d) apresenta um caso ideal, sem deformação do sinal.

Este tempo é dado por $t_{ch} = v/2w$, onde 2w é o diâmetro do feixe do laser, $v = \omega R$ é a velocidade linear da pá do "chopper" na posição do centro do feixe a uma

distância R do centro, e ω a velocidade angular da pá (o disco do "chopper"). Se o disco tem n aberturas, a freqüência do sinal é $f = 2\pi n/\omega$, logo:

$$t_{ch} = \frac{w}{\pi R}\frac{n}{f} \qquad (B.1)$$

onde podemos observar que t_{ch} e w são grandezas diretamente proporcionais.

A Fig. B.1 mostra um disco com 2 aberturas. Neste trabalho utilizamos discos com n =2 e n = 6, e R = 45 mm. Sendo o raio do feixe do laser (w) na saída do laser igual a 750 μm e usando uma freqüência de 826 Hz (o valor mais alto utilizado) da Eq. B.1 temos um t_{ch} = 39 μs. Este valor representa uma resolução temporal muito baixa em alguns experimentos, por exemplo no caso do $SrAlF_5:Cr^{+3}$, onde o tempo de vida τ_0 ~90 μs. Para obter um bom sinal da evolução temporal de Δn(t) é preciso ter $t_{ch} << \tau_0$. Isto pode ser feito diminuindo o valor de w na posição da pá do chopper através de um par de lentes de distância focal curta foco ~ 10cm, vide Fig. 4.6 onde utilizamos f = 826 Hz e lentes de 10 cm de foco. Através de medidas de z_0 obtidos nos experimentos de Z-scan sabemos que estas lentes focalizam o feixe com w ~ 17 μm, 44 vezes menor que o valor original, o que nos dá então t_{ch} ~1 μs.

Consideraremos agora o cálculo da amplitude ΔV do sinal quando a medida é feita em t_i e t_f (vide Fig. B.2). Supondo-se que o sinal é uma exponencial crescente com a amplitude ΔV e tempo τ temos:

$$V(t_f) = V_0 + \Delta V\left(1 - \exp\left[-t_f/\tau\right]\right) \qquad (B.2)$$

$$V(t_i) = V_0 + \Delta V\left(1 - \exp\left[-{}^{t_i}\!/_{\tau}\right]\right) \tag{B.3}$$

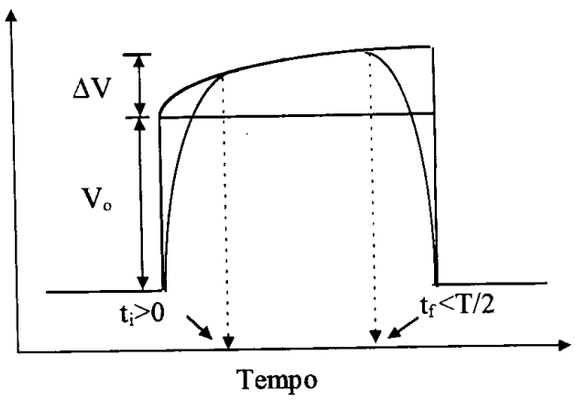

Figura B.2 - Forma do sinal com uma deformação devido ao tempo de abertura do chopper.

uma vez que no Z-scan trabalha-se com amplitudes pequenas $\Delta V << V_0$, logo de (B.2) e (B.3), temos:

$$\frac{V(t_f)}{V(t_i)} \approx 1 + \frac{\Delta V}{V_0} - \frac{\Delta V}{V_0}\exp\left[-{}^{t_f}\!/_{\tau}\right] - \frac{\Delta V}{V_0} + \frac{\Delta V}{V_0}\exp\left[-{}^{t_i}\!/_{\tau}\right] - \cdots \tag{B.4}$$

portanto teremos:

$$\frac{\Delta V}{V_0} \approx \frac{\dfrac{V(t_f)}{V(t_i)} - 1}{\left(\exp\left[-{}^{t_i}\!/_{\tau}\right] - \exp\left[-{}^{t_f}\!/_{\tau}\right]\right)} \tag{B.5}$$

onde

$$\frac{V(t_f)}{V(t_i)} - 1 = \Delta T \tag{B.6}$$

Portanto, para considerar o efeito de $t_i \neq 0$ e $t_f < \infty$ nos cálculos basta dividir o valor pelo denominador da expressão B.5.

APÊNDICE C

C.1. Cálculo da expressão que considera o efeito de LT e LP.

A superposição dos efeitos de LT e LP é um problema geral da técnica de Z-scan, não só no caso dos sólidos mas também em líquidos, polímeros, etc. Com o intuito de verificar até que ponto conseguimos distinguir temporalmente a contribuição deste efeitos, elaboramos um modelo teórico que considera a ação simultânea destes dois efeitos. A expressão para o Z-scan é dado pela Eq. (3.27):

$$T(x,\Delta\Phi_0) = 1 + \frac{4x\ \Delta\Phi_0}{(9+x^2)(1+x^2)} \tag{C.1}$$

e a expressão para a Lente Térmica normalizada, para o caso de um único feixe (m = 1) é dada pela Eq. (3.42):

$$\frac{I(t)}{I(0)} = \left\{ 1 - \frac{\theta}{2}\,\mathrm{atan}\left[\frac{2\ x}{[\,9\ +\ x^2\,]\frac{t_c}{2t}\ +\ 3\ +\ x^2} \right] \right\}^2 \tag{C.2}$$

expandindo a Eq. (C.2) e tomando apenas o termo de primeira ordem para θ, temos:

$$1 - \theta\,\mathrm{atan}\left[\frac{2\ x}{[9\ +\ x^2\,]\frac{t_c}{2t}\ +3\ +\ x^2} \right] \tag{C.3}$$

IFSC — SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO

agora considerando as Eqs. (C.1) e (C.3) temos como resultado final:

$$\Delta T = \frac{4\Delta\Phi_0 x}{(1+x^2)(9+x^2)} + \theta\tan^{-1}\left(\frac{2x}{(9+x^2)\frac{t_c}{2t}+3+x^2}\right) \qquad (C.4)$$

REFERÊNCIAS

[1] V. PILLA, IMPINNISI, P.R. and CATUNDA, T., "Measurement of Saturation Intensity in Ion Doped Solids by Transient Nonlinear Refraction," Appl. Phys. Lett., vol. **70**, pp. 817, 1997.

[2] R. 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, 1990.

[3] M. L. BAESSO, SHEN, J. and SNOOK, R. D., "Mode Mismatched thermal Lens Determination of Temperature Coefficientc of optical path Length in Soda Lime Glass at Different Wavelenghts," J. Appl. Phys., vol. **75**, pp. 3732-3748, 1994.

[4] M. SEIK-BAHAE, SAID, A. A., WEI, T., HAGAN, D. and ETRYLAND, E. W. V., "Sensitive Measurement of Optical Nonlinearities Using a Single Beam," IEEE J. Quantum Electronics, vol. **26**, pp. 760-769, 1990.

[5] A. A. ANDRADE, CATUNDA, T.; LEBULLENGER, R.; HERNANDES, A.C. and BAESSO, M.L., "Time-resolved study of thermal and electronic nonlinearities in Nd^{+3} doped fluoride glasses," Electronics Letters, vol. **38**, pp. 117-119, 1998.

[6] A. A. ANDRADE, TENÓRIO, E., CATUNDA, T., BAESSO, M.L. CASSANHO, A. and JENSSEN, H, P., "The discrimination between electronic and thermal contributions to the nonlinear refractive index of SrAlF5:Cr^{+3}," submetido a publicação no JOSA B, 1998.

[7] W. KOECHNER, Solide-State Laser engineering. New York: Spring - Verbag, 1988.

[8] H. P. JENSSEN, LAI, S. T., "Tunable-laser characteristics and spectroscopic properties of SrAlF5:Cr^{+3}," J. Opt. Soc. Am. B, vol. **3**, pp. 115, 1986.

[9] L. C. OLIVEIRA, ZILIO, S. C., "Single-beam time-resolved Z-scan measurements of slow absorbers," Appl. Phys. Lett., vol. **65**, pp. 1-3, 1994.

[10] L. C. OLIVEIRA, CATUNDA, T. and ZILIO, S. C., "Saturation effects in Z-scan measurements," Jnp. J. appl. Phys., vol. **35**, pp. 25-28, 1996.

[11] T. CATUNDA, BAESSO, M. L., MESSADDEQ, Y. and AEGERTER, M., "Measurement of the complex nonlinear refractive index of Er and Nd doped glasses," Jounal of Non-Crystalline Solids, vol. **213&214**, pp. 225-230, 1997.

[12] S. C. WEAVER, PAYNE, S., "Determination of excited-state polarizabilities of Cr^{+3} doped materials by degenerate four-wave mixing," Phys. Rev. B, vol. **40**, pp. 10727, 1989.

[13] T. CATUNDA, CURY, L. A., "Transverse self-phase modulation in Ruby and GdalO3:Cr^{+3} crystals," J. Opt. Soc. Am. B, vol. **7**, pp. 1445-1455, 1990.

[14] C. R. MENDONÇA, B. J. COSTA, Y., MESSADDEQ and S. C. ZÍLIO, "Optical properties of chromium-doped fluoroindate glasses," Physical Review B, vol. **56**, pp. 2483-2487, 1997.

[15] R. POWELL, PAYNE, S., "Dispersion Effects in Four-Wave Mixing Measurements of Ion in Solids," Optics Letters, vol. **15**, pp. 1233-1235, 1990.

[16] H. J. G. EICHLER, P., and POHL,D. W., Laser-Induced Dynamic Gratings, vol. **50**. Berlin: Spring - Verlag, 1986.

[17] M. SHEIK-BAHAE, SAID, A. A. and STRYLAND, E. W. V., "High sensitivity single beam n_2 measuremente," Opt. Lett., vol. **14**, pp. 955-957, 1989.

[18] M. L. BAESSO, SHEN, J. and SNOOK, R. D., "Time-resolved thermal lens measurement of thermal diffusivity of soda-lime glass," Chemical Physics Letters, vol. **197**, pp. 255-258, 1992.

[19] H. L. FRAGNITO, E. PALANGE., "Medidas de n_2 com a técnica de Z-Scan," presented at Escola de Verão Jorge André Swieca de Óptica Quântica e Óptica Não-linear, IFGW- UNICAMP, Campinas, 1994.

[20] S. J. SHELDON, KNIGHT, L. V. and THORNE, J. M., "Laser-induced thermal lens effect: a new theoretical model," Appl. Opt., vol. **21**, pp. 1663-1669, 1982.

[21] J. SHEN, SNOOK, R. D., "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.

[22] A. P. STEPHEM, SMITH, L. K., BEACH, J. R. et al., "Properties of Cr:LiSrAlF$_6$ crystals for laser operation," Applied Optics, vol. **33**, pp. 20, 1994.

[23] S. UEMURA, MIYAZAKI, K., "Thermal Characteristics of a Continuous-Wave Cr:LiSAF Laser," Jpn. J. Appl. Phys., vol. **36**, pp. 4312-4315, 1997.

[24] F. BALEMBOIS, FAOCOS, F., FRÉDÉRIQUE, K., FRÉDÉRIC, D., GEORGES, P. and BRUN, A., "Theoretical and Experimental Investigations of Small-Signal Gain for a Diode-Pumped Q-Switched Cr:LiSAF Laser," IEEE Journal of Quantum Electronics, vol. **33**, pp. 269-278, 1997.

[25] R. POWELL, PAYNE, S. A. PAYNE, L. L. and WILKE, G. D., "Index of Refraction Change in Optically Pumped Solid Laser Materials," Opt. Lett., vol. **14**, pp. 1204 -1207, 1989.

[26] T. IZUMITANI, YAMASHITA, T., TOKIDA, M., MINURA, K. and TAJIMA, H., Mat, Sci. Forum, vol. **19**, pp. 19-20, 1987.

[27] T. CATUNDA, "Estudo de índice de refração não-linear e efeitos fototérmicos em sólidos dopados," Tese apresentada ao IFSC. São Carlos: USP, 1989.

[28] A. MARCANO, HERNÁNDEZ, F.E., "Two-color near-field eclipsing Z-scan techinique for the determination of nonlinear refraction," J. Opt. Soc. Am. B, vol. **12**, pp. 3363-3367, 1997.

[29] M. TERAZIMA, "Ultrafast transient Kerr lens in soltion detected by the dual-beam thermal-lens method," Optics Letters, vol. **20**, pp. 25-27, 1995.

[30] M. TERAZINA, HARA, T. and HIROTA, N., "Separation of Transient Absoption and Population Lens Effect from the "Thermal Lens" Signal," J. Phys. Chem., vol. **97**, pp. 13668-13672, 1993.

[31] C. R. MENDONÇA, COSTA, M. M., GIACOMETTI, J. A., NUNES, F. D. and ZILIO, S. C., "Nonlinear refractive indices of polystyrene films doped with azobenzene dye Disperse Red 1," Electronics Letters, vol. **38**, pp. 116-117, 1998.

[32] M. L. BAESSO, BENTO, A.C., ANDRADE, A. A., CATUNDA, T., SAMPAIO, J. and GAMA, S., "Neodymium concentration dependence of the thermo-optical properties inlow silica calcium aluminate glasses," J. Non-Cryst. Solids, vol. **219**, pp. 165-169, 1997.

ANEXOS

TRABALHOS PUBLICADOS

erence [5]. Defining ΔR_{pv} as the difference of $R(z,f)$ for the peak and valley positions, we can measure the dependence of ΔR_{pv} on f, shown in Fig. 2*b*. The relationship between the thermal response time at the peak (or valley) position z_p and the modulation frequency is:

$$T_{th} = \frac{w(z_p)^2}{4D} = \frac{w_0^2}{4D}\left(1 + \left[\frac{z_p(f)}{z_0}\right]^2\right) \qquad (1)$$

where w_0 is the beam waist radius and $z_p(f)$ is the frequency-dependent peak position, which is experimentally available. Using the expression for $R(z,f)$ with the thermal time given by eqn. 1, we can fit the experimental data, as shown by the solid curve of Fig. 2*b*. We obtained $n_2 = -9.3 \times 10^{-9}$cm²/W and $D = 6.6 \times 10^{-4}$cm²/s, which is in good agreement with values presented in the literature for a pure polystyrene film.

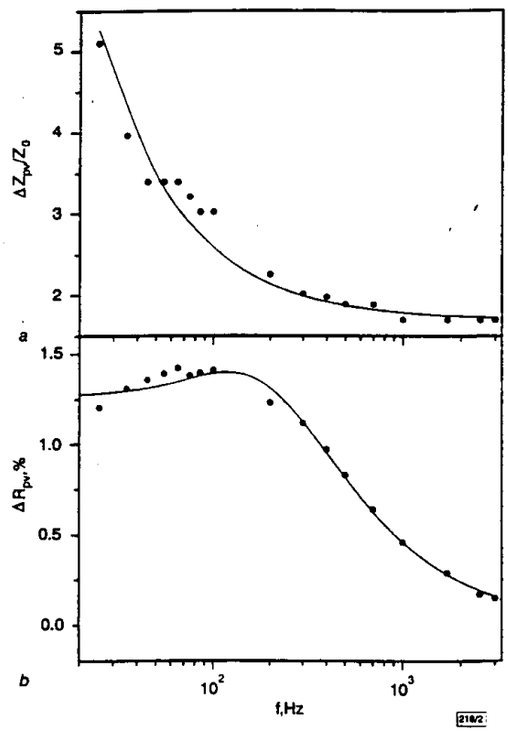

Fig. 2 *Dependence of ΔZ_{pv} on chopper frequency and ΔR_{pv} against modulation frequency*

a ΔZ_{pv} against chopper frequency
——— theoretical fit with function $1/f$ + constant
b ΔR_{pv} against modulation frequency
——— theoretical fit provided by eqn. 4 of [5]

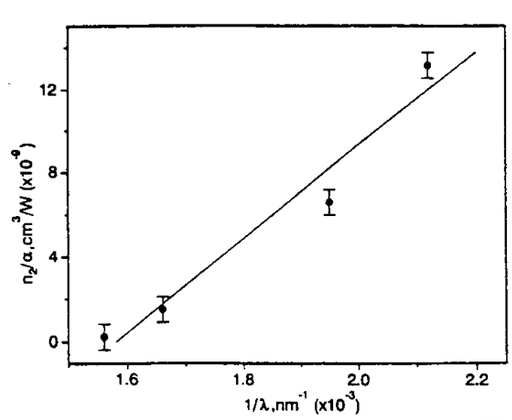

Fig. 3 *Dependence of ratio n_2/α on the wavenumber ($1/\lambda$)*

We have also carried out measurements as a function of the wavelength. We carefully determined the linear absorption coefficient α at each wavelength used, and obtained the ratio n_2/α shown in Fig. 3. This ratio is enhanced in the blue region where the energy of the incident photon increases, as expected for a thermal nonlinearity.

Conclusions: In summary, we have measured nonlinear refractive indices in a polystyrene film containing DR1, using the Z-scan technique with Fourier analysis. We observed a dependence of ΔZ_{pv} on the chopper frequency, which is characteristic of thermal effects. The value obtained for the thermal diffusivity, and the behaviour of the ratio n_2/α as a function of the wavelength, supports the thermal origin of the signal. Although the excitation was carried out in a pre-resonant condition, the small residual absorption in the wing of the band, not observed with a conventional spectrometer, is enough to give rise to the thermal nonlinearity. We believe that the same situation occurs for the samples studied in [4].

Acknowledgments: This research was supported by Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) and the program PRONEX, grant 4.1.96.0935.00

© IEE 1998
26 August 1997
Electronics Letters Online No: 19980010

C.R. Mendonça, M.M. Costa, J.A. Giacometti, F.D. Nunes and S.C. Zilio (*Departamento de Física e Ciência dos Materiais, Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, Caixa Postal 369, 13560-907 São Carlos, SP, Brazil*)

References

1 BLOEMBERGEN, N.: 'Nonlinear optics of polymers: fundamental and applications', *J. Nonlinear Opt. Phys. Mater.*, 1996, **5**, pp. 1–7
2 CHEMLA, D.S., and ZYSS, J. (Eds.): 'Nonlinear optical properties of organic molecules and crystals' **2**, (Academic Press, NY, 1987)
3 PRASAD, P.N., and WILLIAMS, D.J.: 'Introduction to nonlinear optical effects in molecules and polymers' (Wiley, NY, 1991)
4 ZHANG, Z.X., QIU, W., PUN, E.Y.B., CHUNG, P.S., and SHEN, Y.Q.: 'Doped polymer films with high nonlinear refractive indices', *Electron. Lett.*, 1996, **32**, pp. 129–130
5 MENDONCA, C.R., MISOGUTI, L., and ZILIO, S.C.: 'Z-scan measurements with Fourier analysis in ion-doped solids', *Appl. Phys. Lett.*, 1997, **71**, (15), pp. 2094–2096
6 SHEIK-BAHAE, M., SAID, A.A., and VAN STRYLAND, E.W.: 'High-sensitivity, single beam n_2 measurements', *Opt. Lett.*, 1989, **14**, pp. 995–957
7 SHEIK-BAHAE, M., SAID, A.A., WEI, T., HAGAN, D.J., and VAN STRYLAND, E.W.: 'Sensitive measurement of optical nonlinearities using a single beam', *IEEE J. Quantum Electron.*, 1990, **QE-26**, pp. 760–769

Time-resolved study of thermal and electronic nonlinearities in Nd^{+3} doped fluoride glasses

A.A. Andrade, T. Catunda, R. Lebullenger, A.C. Hernandes and M.L. Baesso

Using a time resolved Z-scan technique, the authors distinguished electronic (population lens) and thermal nonlinearites. The first measurements of the polarisability difference $\Delta\alpha$ between excited ($^4F_{3/2}$) and ground ($^4I_{9/2}$) states of Nd^{+3} ions in fluoride glasses are presented. A value of $\Delta\alpha = 1.6 \times 10^{-26}$cm³ was obtained in fluorindate glass and $\Delta\alpha < 0.2 \times 10^{-26}$cm³ was estimated for ZBLAN.

The nonlinear properties of ion-doped solids have been studied by different techniques. Particularly, solids doped with Cr^{+3} and Nd^{+3} have been much investigated due to their applications as laser materials [1 – 6]. This nonlinearity can be used for all optical switching and transient gratings in fibres [4]. In these materials, the nonlinearity originates from the population of the dopant ion metastable state, which has a complex susceptibility different from that of the ground state. The real part of the nonlinear refractive

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO

index is proportional to the polarisability difference $\Delta\alpha$ between excited and ground states; the imaginary part is proportional to the absorption cross-section difference $\Delta\sigma$ between excited and ground states. We call this process the population lens effect (PL). Most of these solids present a nonlinearity whose real part is one order of magnitude greater than the imaginary part. Usually, part of the excited state decay is non-radiative, so the laser heats the sample and an optical path change is established owing to the temperature coefficient of the optical path, ds/dT, which causes the so-called thermal-lens (TL) effect. As in other materials, the Z-scan technique [7] has been shown to be the best one for the study of ion-doped solids which have a slow nonlinearity (in the order of milliseconds) [1 – 3]. In fluoride glasses, $\Delta\alpha$ is usually very small and it has been observed that the PL effect is smaller than the TL effect [2]. In this Letter, we show that it is possible to temporally distinguish these two effects, and we present the first $\Delta\alpha$ measurements for Nd^{+3} doped fluoride glasses.

In the first-order (for $I \ll I_s$), the excited state population is given by $N_{ex} \simeq N_o I/I_s$, where N_o is the total ion concentration and I is the laser intensity. The saturation intensity is given by $I_s = \hbar\omega/\sigma\tau_o$, where $\hbar\omega$ is the pump photon energy, τ_o is the excited state lifetime and σ is the absorption cross-section. The PL laser induced phase shift is given by $\Delta\phi_{pop} = (2\pi/\lambda)\Delta n'_{pop} L$ and can be written as [1]

$$\Delta\phi_{pop} = (4\pi^2 f_L^2/\lambda n_o)\Delta\alpha L N_o I_o/I_s \qquad (1)$$

where $f_L = (n_o^2 + 2)/3$ is the Lorenz local field correction factor, $\Delta\alpha$ is the polarisability difference between excited and ground states of the dopant ion, $I_o = 2P/\pi w_o^2$ is the on-axis intensity of the Gaussian TEM_{00} profile, w_o is the beam radius at focus, and P is the laser power.

The thermal lens (TL) effect is caused by deposition of heat, via a non-radiative decay process after the laser energy has been absorbed by the sample. The TL effect can be treated through the calculation of the temporal evolution of the sample temperature profile $\Delta T(r, t)$, caused by a Gaussian beam. The TL transient signal amplitude is proportional to its phase shift given by [2]

$$\Delta\phi_{th} = \frac{PAL}{K\lambda_p}\varphi\frac{ds}{dT} \qquad (2)$$

where P is the excitation laser power, A is the absorption coefficient, K is the thermal conductivity, λ_p is the probe beam wavelength, L is the sample length and φ is the fraction of absorbed energy converted into heat per photon. The TL signal response time is given by

$$t_c = \frac{w^2}{4D} \qquad (3)$$

where $D = K/\rho C$ is the thermal diffusivity, ρ is the density, C is the specific heat and w is the excitation beam radius. The propagation of a TEM_{00} Gaussian laser beam through a phase profile due to PL and/or TL is affected, resulting in either beam spreading with a reduction in its on-axis intensity, or beam focusing with an increase in on-axis intensity. By measuring the beam on-axis intensity in the far-field, the thermo-optical and/or nonlinear properties of the sample can be obtained. The beam behaviour (spreading or focusing) depends on the sign of $\Delta\phi$ and the sample position relative to focus. This is the main idea of both Z-scan [7] and thermal lens [2] techniques which, although being experimentally very simple, are very sensible.

When the nonlinearity response time is slow, due to a long-lived excited or thermal effect, transient response measurements can be used in order to eliminate parasitic linear effects (like surface imperfections, for instance), allowing measurements of very small phase shifts [3]. Assuming that at $t = 0$ the laser is turned on, from the rate equations we obtain the ion excited state population $N_{ex} \propto N_0(1 - e^{-t/\tau})(I/I_s)$ with $\tau^{-1} = \tau_o^{-1}(1 + I/I_s)$ [1].

The experiment was performed with an Ar^+ laser at $\lambda = 515$nm, in a 1% Nd doped InSBZnGdN fluorindate glass [2], where $I_s = 2.5 \times 10^5 W/cm^2$ ($\sigma = 3.2 \times 10^{-21}cm^2$ and $\tau_o = 470\mu s$). Fig. 1 shows single beam time-resolved Z-scan measurements performed at two different chopper frequencies in order to discriminate between PL and TL effects in Nd^{+3} doped fluorindate glass [2]. In this experiment the PL effect is faster than the TL, so at high chopper frequencies the characteristic Z-scan curve for positive nonlinearity was observed and attributed to the PL effect. The PL curve shown is already normalised by the open aperture Z-scan (due to excited state absorption) as is usually done in this technique [1]. In the PL curve the computer was set to measure at $t \simeq 300\mu s$ where $\Delta\phi_{pop}$ is ~0.4 of its stationary value given by eqn. 1.

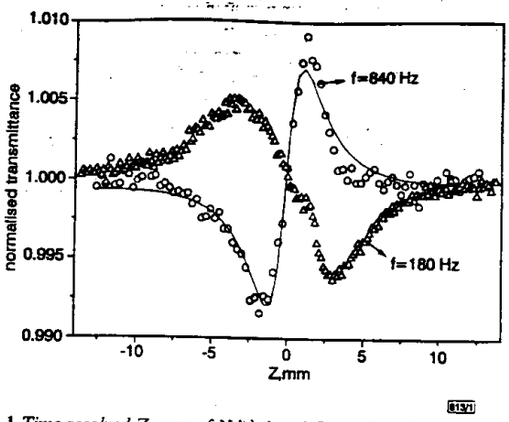

Fig. 1 *Time-resolved Z-scan of Nd^{+3} doped fluorindate glass*

△ Chopper frequency $f = 90$Hz, $P = 0.23$W
○ $f = 840$Hz, $P = 0.187$W

At lower chopper frequencies (indicated by PL in Fig. 1) the curve is inverted, indicating that $\Delta n < 0$ and consequently that $ds/dT < 0$, as usually observed in fluoride glasses. The distance between the peak and the valley is doubled ($\Delta T_{p-v} \simeq 3.4\ z_o$) as expected for a TL Z-scan [2].

We also measured Nd^{+3} doped ZBLAN glass. However, in this sample, the electronic nonlinearity is too small compared to the thermal one, so we could only estimate $\Delta\alpha < 0.2 \times 10^{-26}cm^3$.

Using a four-wave-mixing technique, Powell *et al.* [6] measured $\Delta\alpha$ in several kinds of host material (crystal and glasses). They observed that in fluoride crystals and fluorophosphate glasses, $\Delta\alpha$ is up to one order of magnitude smaller than in oxides. From our PL data, we calculated $\Delta\alpha \sim 1.6 \times 10^{-26}cm^3$, which is similar to the values found for fluoride crystals and fluorophosphate glasses. Most of the active ion doped solids simultaneously present both PL and TL effects [5]. Ion doped fluorides usually have low $\Delta\alpha$ and, consequently a low PL effect. We have shown that even when $\Delta\phi_{th} > \Delta\phi_p$, these two effects can be distinguished temporally by measuring with appropriate chopper frequencies. The same procedure has been used before to distinguish the nonlinear effect of the two different sites of Cr^{+3} in alexandrite [1].

Acknowledgments: This work was supported by FAPESP, CAPES and CNPq.

© IEE 1998
13 October 1997
Electronics Letters Online No: 19980056

A.A. Andrade, T. Catunda, R. Lebullenger and A.C. Hernandes (*Instituto de Fisica de São Paulo, Universidade de São Carlos, C.P. 369, 13560-970, São Carlos, SP, Brazil*)

M.L. Baesso (*Departamento de Fisica, Universidade Estadual de Maringá, Av. Colombo 5790, 87020-900, Maringá, PR, Brazil*)

References

1 PILLA, V., IMPINNISI, P.R., and CATUNDA, T.: 'Measurement of saturation intensity in ion doped solids by transient nonlinear refraction', *Appl. Phys. Lett.*, 1997, **70**, pp. 817–819

2 CATUNDA, T., BAESSO, M.L., MESSADDEQ, Y., and AEGERTER, M.A.: 'Time-resolved Z-scan and thermal lens measurements in Er^{+3} and Nd^{+3} doped glasses', *J. Non-Cryst. Solids*, 1997, **213&214**, pp. 225–230

3 OLIVEIRA, L.C., and ZILIO, S.C.: 'Single-beam time-resolved Z-scan measurements of slow absorbers', *Appl. Phys. Lett.*, 1994, **65**, pp. 2121–2123

4 SADOWSKI, R.M., DIGONNET, M.J., PANTELL, R.H., and SHAW, H.J.: 'Microsecond optical-optical switching in a neodymium-doped two-mode fibre', *Opt. Lett.*, 1993, **11**, pp. 927–929

5 HÖMMERICH, U., EILERS, H., STRAUSS, E., and YEN, W.M.: 'Optically induced lensing effects in Nd^{+3} doped laser glass measured by photothermal beam-deflection spectroscopy', *Opt. Lett.*, 1992, **17**, pp. 213–214

6 POWELL, R., PAYNE, S., CHASE, L., and WILKE, G.: 'Four-wave mixing of Nd^{+3} doped crystals and glasses', *Phys. Rev. B*, 1990, **41**, pp. 8593–8602

7 SHEIK-BAHAE, M., SAID, A.A., WEI, T., HAGAN, D., and STRYLAND, E.W.V.: 'Sensitive measurement of optical nonlinearities using a single beam', *IEEE J. Quantum Electron.*, 1990, **QE-26**, pp. 760–769

550GHz bandwidth photodetector on low-temperature grown molecular-beam epitaxial GaAs

P. Kordoš, A. Förster, M. Marso and F. Rüders

The authors demonstrate that a 550GHz bandwidth photodetector can be fabricated on low-temperature grown MBE GaAs. The pulse response shows 0.4 and 0.6ps rise and fall times, respectively. The bandwidth is in agreement with a value calculated using a carrier lifetime of 0.2ps, measured by femtosecond time-resolved reflectivity, and a capacitance of 0.014fF/μm², determined from microwave measurements. The device bandwidth is RC limited.

Introduction: Molecular-beam epitaxial GaAs grown at a low substrate temperature (150–350°C, called LT GaAs, is nonstoichiometric (≤ 1.5at.% of excess arsenic) and highly resistive (≤ 10^7 Ωcm) [1]. LT GaAs is useful in microelectronics, as a buffer to substantially reduce short-channel effects in MESFETs, or as an insulator in MISFETs. The I-V product of 16.8 W/mm was obtained on LT GaAs based MISFETs [2]. Owing to an extremely high density of defects (up to 10^{18}cm^{-3}) the LT GaAs should be a favourable material for high-speed optoelectronic applications [3] and metal-semiconductor-metal (MSM) photoconductive switches with sub-picoseconds rise time, and a few picoseconds FWHM were reported [4, 5]. However, in these devices, after a fast initial decay of the pulse response, an additional slower decay is observed, which degrades the bandwidth of a photodetector (PD). This effect is attributed to the different trapping and recombination times in LT GaAs [6]. The properties of LT GaAs are critically dependent on growth and annealing conditions. The main parameter here is the substrate temperature. The density of defects increases strongly if the substrate temperature decreases. In addition, growth should be limited to a thickness less than the critical thickness for the formation of the pyramidal defects and polycrystalline material [1]. The critical thickness decreases strongly along with decrease in the substrate temperature. For example, for T_s = 200°C the critical thickness is only 0.6μm. Conversely, the absorption length in GaAs is $1/\alpha \simeq 1\,\mu$m, where α is the absorption coefficient at 0.8μm wavelength. Therefore, in order to optimise the properties of LT GaAs PDs, detailed analysis of all parameters which can influence the material [7], as well as the device behaviour, needs to be performed.

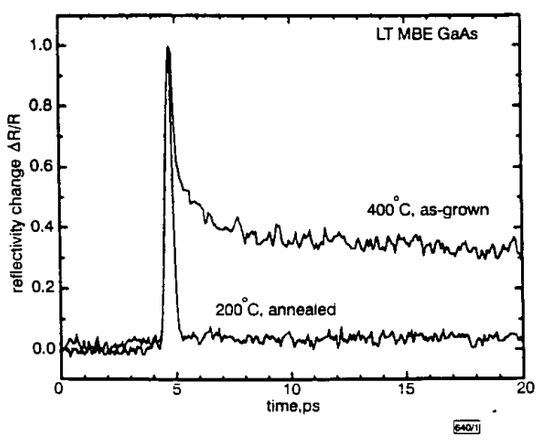

Fig. 1 *Reflectivity change (normalised) in LT GaAs grown at different substrate temperatures*

In this Letter, we report on an LT GaAs MSM photodetector that has faster pulse response (rise and fall times of 0.4 and 0.6ps, respectively) and a higher 3dB bandwidth (550GHz) than previously reported. The observed bandwidth is in agrement with a value calculated using measured data about carrier lifetime and the microwave capacitance.

Device fabrication: The LT GaAs layers were grown in a Varian Mod GEN II MBE system on semi-insulating GaAs wafers. An As_4/Ga beam-equivalent pressure ratio of 19, and a growth rate of 1μm/h, were used to grow 2μm thick GaAs layers. Wafers with a GaAs layer were cleaved and a part was annealed at 600°C for 10min by rapid thermal processing under local As overpressure. PD fabrication consisted of optical lithography, metal evaporation and lift-off processes. Interdigitated finger electrodes with finger-spacing s and -width w of 1–3μm ($s + w$ = 3, 3.5 and 4μm) were used. The devices had an area of 20 × 20 and 50 × 50μm².

Results and discussion: At first the lifetime of photogenerated carriers in LT GaAs was studied using femtosecond time-resolved reflectivity measurements. A Ti:Al_2O_3 laser, producing 100fs FWHM pulses at 700nm (1.77eV) with a repetition rate of 76MHz in the pump-probe arrangement, was used. As-grown and annealed LT GaAs layers grown at the substrate temperature T_s = 200–400°C were used. The carrier lifetime was evaluated as an 1/e-decay of the measured signal. Two limiting results of the time-resolved reflectivity (normalised), for as-grown LT GaAs grown at T_s = 400°C and annealed LT GaAs grown at T_s = 200°C, are shown in Fig. 1. The change of the reflectivity in the as-grown sample exhibits two time constants: an initial fast decay and an additional much slower tail. Time constants of 0.2 and 32ps follow from the fitting of the reflectivity change by two exponential decays. Conversely, the annealed sample shows extremely fast reflectivity decay, and a carrier lifetime of 0.20ps was found. Similar values of 0.17–0.24ps were obtained on annealed samples prepared at higher substrate temperatures. From this it follows that for an intrinsically limited PD, i.e. if the RC time constant is smaller than the carrier lifetime, a bandwidth of ~640GHz might be expected.

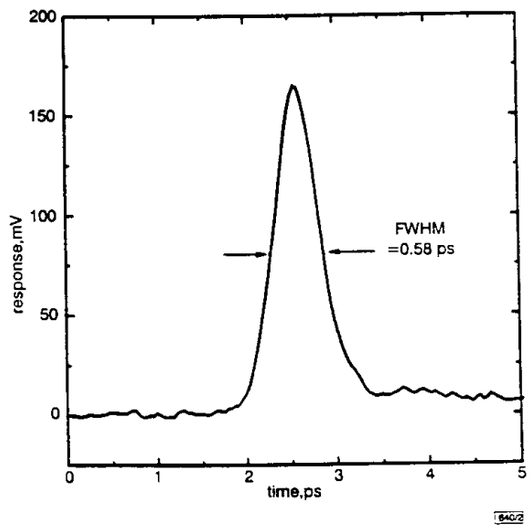

Fig. 2 *Time-resolved response of LT GaAs MSM photodetector*
λ = 820nm, T = 300K, U_b = 10V

Transient behaviour of LT GaAs MSM PDs was studied by measurements of the photoresponse on the femtosecond pump pulse from a sapphire laser (λ = 820nm). Fig. 2 shows a typical time-resolved photoresponse measured on devices with an active area of 20 × 20μm², interdigitated electrodes with a finger-width w = 1μm and finger-spacing s = 2μm, and 10V bias voltage. The measured signal was nearly symmetric, i.e. without any tail, and the rise and fall times (10–90) are 0.4 and 0.6ps, respectively. The FWHM is 0.6ps. This is, according to our knowledge, the fastest response reported on a semiconductor photodetector. Fig. 3 shows

1 May, 10545-10550

PHYSICAL REVIEW B VOLUME 57, NUMBER 14 1 APRIL 1998-II

Absolute thermal lens method to determine fluorescence quantum efficiency and concentration quenching of solids

M. L. Baesso and A. C. Bento
Departamento de Física, Universidade Estadual de Maringá, Av. Colombo 5790, 87020-900, Maringá PR, Brazil

A. A. Andrade, J. A. Sampaio, E. Pecoraro, L. A. O. Nunes, and T. Catunda
Instituto de Física de São Carlos, Grupo de Espectroscopia de Sólidos, Universidade de São Paulo, Av. Dr. Carlos Botelho 1465, CEP 13560-250, São Carlos SP, Brazil

S. Gama
Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas, 13083-970, Campinas SP, Brazil
(Received 1 December 1997)

An absolute thermal lens method to determine fluorescence quantum efficiency and concentration quenching of solids is described in this work. The quantum efficiency of low silica calcium aluminate glasses doped with different concentrations of neodymium dioxide and melted under vacuum conditions to remove water, has been measured by using mode-mismatched thermal lens spectrometry. It has been shown that the thermal lens signal amplitude is linearly dependent on neodymium concentrations up to 4.0 wt %, changing significantly from 4.5 to 5.0 wt %, indicating that there was quenching of the fluorescence only above 4.0 wt % neodymium dioxide. The quantitative treatment for the thermal lens effect provided the absolute value of the samples fluorescence quantum efficiency. The technique is simple to perform and can be applied for a wide range of fluorescent materials. [S0163-1829(98)00714-0]

PACS number(s): 78.40.Ha, 42.65.Jx, 42.70.Hj

I. INTRODUCTION

Fluorescence quantum efficiency (ϕ) is one of the most important optical properties of fluorescent materials. The determination of its absolute value, especially for solid samples, has been shown to be difficult. Controversial results in the literature are due to the limitations of the employed experimental methods.[1–7] First, pure optical measurements such as the integrating sphere method, demand calibration of the detector. The fluorescent light is polychromatic, therefore introducing inaccuracy in the results. The use of fluorescence lifetime is also inadequate, especially for multilevel energy systems, because it depends on both the value of the nonradiative lifetime and the fluorescence decay. These do not obey a single exponential shape. The introduction of photothermal techniques to measure the quantum efficiency in the last decade has brought new perspectives to obtaining more accurate values for this parameter. These methods are based on the determination of the nonradiative quantum efficiency, and are therefore complementary to the purely optical procedures.[1,2,4,5] A good review on the subject can be found in Ref. 1, which also presents the use of noncontact quadrature photopyroelectric spectroscopy to measure quantum efficiency of Ti:sapphire laser crystals.

In 1978, Brannon and Magde[8] introduced the thermal lens spectrometry (TLS) to measure fluorescence quantum efficiency. Since then, the technique has been used to determine this parameter in fluorescent solutions[9] and fluorescent polymers.[10] In those experiments, single beam or mode-matched configuration have been used, and the data were analyzed through the parabolic model. However, it has been shown that this model is not realistic, since it cannot predict the rings observed in the far field during the experiments. Furthermore, the use of mode-mismatched experimental configuration has increased the sensitivity of the technique.

TLS is a noncontacting technique and can be performed in a low-frequency range (time resolved measurements) and in the steady-state mode. In these procedures, the ratio of the absorbed energy that is converted into heat and into fluorescence can be determined. This technique has received special attention in the last few years, particularly its dual-beam mode-mismatched configuration, which has been shown to be very sensitive and therefore appropriate for measurements in highly transparent materials. In this arrangement, the sample is positioned at the waist of the excitation beam, where the power density is maximum, and at the confocal position of the probe beam. By using this arrangement optical absorption coefficient as low as 10^{-7} cm^{-1} can be measured. The thermal lens effect is created when the excitation laser beam passes through the sample and the absorbed energy is converted into heat, changing the optical path length s and producing a lenslike optical element at the sample. The propagation of the probe beam through the TL will result in either a spreading or a focusing of the beam center, depending on the temperature coefficient of the thermal expansion and electronic polarizability of the sample.[11] The theoretical model for thermal lens in the mode-mismatched configuration was developed by taking into account the absorbed energy that is converted into heat. This model considers both the aberrant nature of the thermal lens and the whole change in the optical path length induced by the laser beam. It provides a simple analytical expression to interpret the experimental results. This model has been applied successfully to measure quantitatively the thermooptical parameters of transparent materials.[11,12]

Rare-earth doped glasses are interesting for many optical

 © 1998 The American Physical Society

applications, including active medium for glass lasers. The fluorescence quantum efficiency of these glasses decreases with the increase in the doping concentration. The fall in its value is highly dependent on the glass composition and structure. For silicate glasses the reduction in the radiative quantum efficiency becomes significant over 2% of Nd_2O_3, while in phosphate glasses with Nd_2O_3 concentration up to 6% the decrease in ϕ is very small.[13] Usually the quenching can be observed by monitoring the fluorescence lifetime (τ) of the sample. A decrease in τ value would indicate interaction between metal-metal and multiphonon relaxation processes, inducing a reduction in the fluorescence intensity. However, for quantitative measurements this is a limited procedure, since, as mentioned before, the fluorescence decay usually does not obey a single exponential shape.

It is desirable, therefore, to have a quantitative and accurate method to determine concentration quenching of doped samples without using lifetime measurements.

The effects induced by the introduction of large amounts of rare earth on both the glass structure and the fluorescence quantum efficiency have not yet been investigated in low silica calcium aluminate glasses. These glasses are transparent in the infrared spectral range up to 6 μm, for samples melted under vacuum conditions. Low silica calcium aluminate glasses are interesting because they can be obtained without using the traditional network former.[14–16] Their excellent qualities, good chemical durability and high transformation temperatures, allow their use in hostile environments,[14] such as the cavity of solid-state lasers. The addition of rare-earth oxides to these glasses demands the determination of their quantum efficiency (ϕ) for the different doping concentration.

The addition of a rare earth increases the thermal lens effect. The absorbed incident light is converted into heat and fluorescence, and the ratio between the two depends on the temperature induced optical path length change (ds/dT) in the sample. The theoretical treatment for the mode-mismatched TL effect has been used quantitatively to determine ds/dT of silicate glasses by using an analytical expression for the thermal lens signal which permits evaluation of the fraction of energy that is converted into heat.[11] The advantage of this method compared with lifetime measurements is that the absorbed energy that is converted into heat is taken into account quantitatively. Furthermore, the method is very sensitive and simple to perform.

The aim of this work is to present the mode-mismatched TL as a quantitative method to determine absolute fluorescence quantum efficiency and the concentration quenching of solids. The experiments have been performed in low silica calcium aluminate glasses prepared with different concentrations of neodymium dioxide. For comparison, the quantum efficiency values were also obtained through the Judd-Ofelt model.

II. EXPERIMENTAL

The glasses were prepared by melting low silica calcium aluminate glasses doped with different concentrations of neodymium dioxide in graphite crucibles. The sample compositions were 41.5 wt % Al_2O_3-X, 47.4 wt % CaO, 7 wt % SiO_2, 4.1 wt % MgO, where X=0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0, 3.5, 4.0, 4.5, and 5.0 wt % of Nd_2O_3. The mixture was melted under vacuum conditions at 1500 °C. After two hours of melting the heater was switched off and the moved to a cooled chamber close to room tempera samples obtained were cut and polished, resulting in approximately 1 cm in diameter and 3 mm in thickness. The were analyzed using both x-ray diffraction and optical microscopy in order to investigate their homogeneity. All of them presented good optical quality with a low level of scattering and no evidence of devitrification. The doping concentration for all samples was verified by measuring the optical absorption coefficient in the peak of the absorption band at 590 nm.

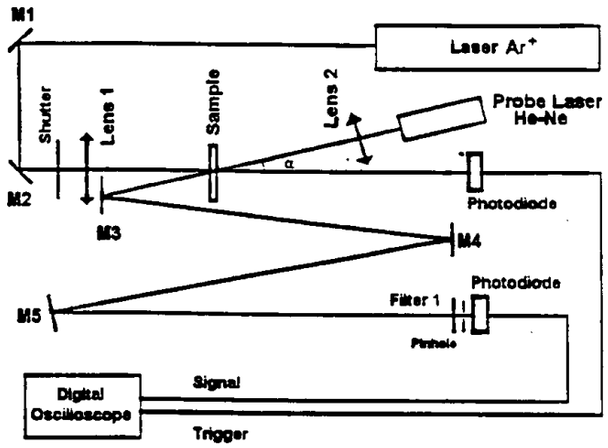

FIG. 1. Mode-mismatched thermal lens experimental setup.

The mode-mismatched thermal lens experimental setup is shown in Fig. 1. The excitation laser used was an argon ion laser (Coherent Innova 90 Plus) at 514.5 nm and a He-Ne laser as the probe beam at 632.8 nm. The sample was placed at the waist of the excitation beam and at the confocal position of the probe beam. The probe beam and excitation beam spot sizes at the sample were 236 μm and 64.7 μm, respectively. The experiments were performed by using both time resolved and steady-state methods. In the time resolved procedure the exposure of the sample to the excitation beam was controlled by a shutter. The signal was recorded for about 30 ms during the buildup of the thermal lens. For the steady-state method the thermal lens signal was recorded after 2 s of illumination. For each sample, the signal was obtained as a function of the excitation laser beam power.

The optical absorption coefficients were determined using the same experimental configuration applied for the TL measurements. The transmitted light of the argon laser at 514.5 nm was recorded for different incident power. The reflections at the two sample surfaces were taken into account.

The fluorescence quantum efficiency value was also obtained by using the Judd-Ofelt model by following the same procedure described in Refs. 17 and 18.

III. THEORY

In the aberrant theoretical model for the mode-mismatched TL configuration, the thermal lens effect is treated as an optical path length change to the probe laser beam, which can be expressed as an additional phase shift on

the probe beam wave front after its passing through the sample. The variation of the intensity in the center of the probe beam at the detector caused by the thermal lens can be expressed as[11,12]

$$I(t)=I(0)\left[1-\frac{\theta}{2}\tan^{-1}\left(\frac{2mv}{[(1+2m)^2+v^2]\frac{t_c}{2t}+1+2m+v^2}\right)\right]^2, \quad (1)$$

where

$$m=\left(\frac{\omega_{1p}}{\omega_e}\right)^2; \quad v=\frac{Z_1}{Z_c} \text{ when } Z_c \gg Z_2; \quad t_c=\frac{\omega_e^2}{4D};$$

$$\theta=-\frac{P_e A_e l_0}{K\lambda_p}\frac{ds}{dT}. \quad (2)$$

Here, t_c is the characteristic thermal lens time constant, ω_e is the excitation laser beam radius at the sample, D is the sample thermal diffusivity (cm^2/s), K is thermal conductivity ($J\ s^{-1}\ cm^{-1}\ K^{-1}$), P_e is excitation laser beam power (mW), A_e is the optical absorption coefficient at the excitation beam wavelength (cm^{-1}), l_0 is the sample thickness (cm), Z_c is the confocal distance of the probe beam, Z_1 is the distance between the probe beam waist and the sample, Z_2 is the distance between the sample and the detector, ω_{1p} is the probe beam radius at the sample, θ is approximately the phase difference of the probe beam at $r=0$ and $r=2^{1/2}\omega_e$ induced by the thermal lens, λ_p is the probe beam wavelength and $I(0)$ is the value of $I(t)$ when the transient time t or θ is zero.

The above expressions are valid when all the absorbed energy is converted into heat. For fluorescent samples a factor must be introduced in order to take into account the energy emitted. This can be accomplished rewriting the equation for θ as

$$\theta=-\frac{P_e l_0}{K\lambda_p}\frac{ds}{dT}\left[A_0+(A_D-A_0)\left(1-\phi\frac{\lambda_e}{\langle\lambda_{em}\rangle}\right)\right], \quad (3)$$

where ϕ is the sample radiative quantum efficiency, λ_e is the excitation beam wavelength and $\langle\lambda_{em}\rangle$ is the average wavelength of the fluorescence.

From these data the quantum efficiency can be calculated by taking the ratio of Eq. (3) for the doped and undoped samples as follows:

$$\frac{\theta_D}{\theta_0}=\frac{A_0+(A_D-A_0)\left(1-\phi\frac{\lambda_e}{\langle\lambda_{em}\rangle}\right)}{A_0}. \quad (4)$$

Here, θ_0 and θ_D are the probe beam phase shift for the undoped and doped samples, respectively (normalized to the excitation beam power and sample thickness) and A_0 and A_D their optical absorption coefficients. The doped sample absorption coefficient is considered to be comprised of two contributions coming from the doping and the sample itself, such as

$$A_D=A_0+A_{Nd},$$

where A_{Nd} is associated to the neodymium optical absorption coefficient.

Therefore, by measuring the sample optical absorption coefficient and taking the average wavelength of the fluorescence $\langle\lambda_{em}\rangle$ for neodymium as approximately 1.054 μm, the values of the quantum efficiency ϕ can be obtained.

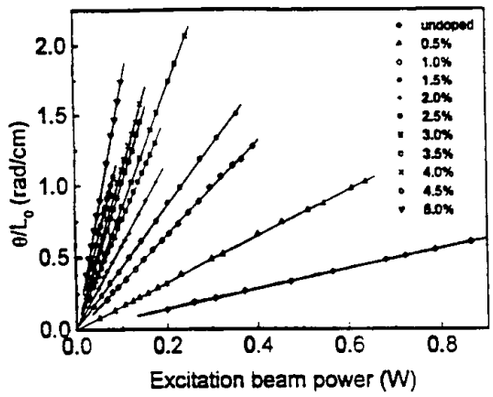

FIG. 2. Normalized thermal lens signal for different excitation laser beam power at 514.5 nm. The probe beam wavelength is 632.8 nm.

IV. RESULTS AND DISCUSSION

In Fig. 2 the steady-state thermal lens results are shown for different excitation beam power for the samples doped with Nd_2O_3. From the linear curve fitting, the values of θ (normalized to the sample thickness and excitation beam power) were determined for each sample and represented in Fig. 3. The time resolved measurements provided similar results for the θ values, as expected. It can be seen that the thermal lens signal increased linearly with neodymium concentration up to 4% wt Nd_2O_3. Above 4% wt Nd_2O_3, the

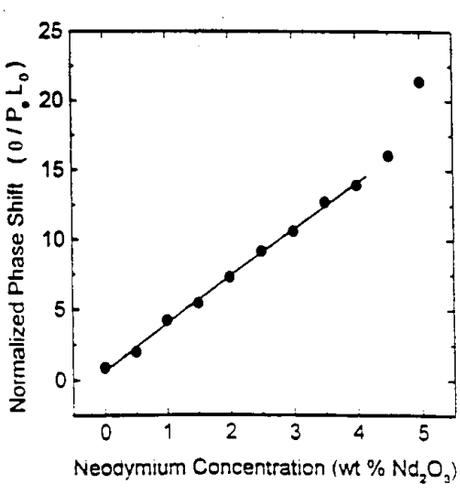

FIG. 3. Normalized thermal lens signal vs different Nd_2O_3 concentration in low silica calcium aluminate glasses.

thermal lens signal increased faster than observed for low doping concentration. This result suggests that the fluorescence rate is constant up to 4% wt Nd_2O_3 and that there was quenching of the fluorescence only for the samples with 4.5% wt and 5.0% wt of Nd_2O_3.

From these data the quantum efficiency was calculated by performing the linear curve fitting shown in Fig. 3 for the θ values of the undoped and doped samples with neodymium concentrations up to 4%. Taking the linear angular coefficient, the optical absorption coefficient of the sample and by using Eq. (3), the fluorescence quantum efficiency was determined to be 0.92 ± 0.05. For the samples with 4.5% wt and 5.0% wt of Nd_2O_3, the values of ϕ were 0.86 ± 0.04 and 0.67 ± 0.04, respectively. The standard deviation of the results was observed to be controlled by the measurements of the optical absorption coefficient, which was about 3% for all measured samples. The results shown in Figs. 2 and 3 were repeated 5 times and the deviations found for each measurement sequence were always below 1.5%. The standard deviation of ϕ values provided by thermal lens in this work are smaller than those accepted in the literature for the Judd-Ofelt model, which are higher than 10%.[19]

Uhlmann *et al.*,[20] analyzing four different compositions of calcium aluminate glasses doped with 0.5% wt of Nd_2O_3, have found that the value of the quantum efficiency was around 0.83, higher than those of silicates, attributing this difference to the lower phonon energy of aluminates. Our results of 0.92 are even higher than those of the authors, and may be associated to the fact that our samples are melted under vacuum conditions, removing the water, and therefore reducing the contribution of the OH to fluorescence quenching.

In Fig. 4 the values of the quantum efficiency obtained by TL are compared with those determined through the Judd-Ofelt model in the same samples. If we consider 10% as the standard deviation of the data obtained through the Judd-Ofelt model, the results provided by the two methods are in good agreement for doping concentrations up to 2.0% wt of Nd_2O_3. In contrast, for higher doping concentrations, the Judd-Ofelt model, which considers the experimental radiative lifetime, showed quenching of the fluorescence at lower concentrations than those from TL results. It is well known that the increase in ion concentration induces interactions between the pairs of ions, depopulating the $^4F_{3/2}$ level. The lifetime of this level thus is reduced with a consequent decrease in its emission. The depopulation of the $^4F_{3/2}$ level has been attributed to the following cross relaxation process: $(^4F_{3/2}, {}^4I_{9/2}) \rightarrow (^5I_{15/2}, {}^4I_{15/2})$, followed by a nonradiative decay to ground state, generating heating.[21] Our results indicate that an additional process, not taken into account by the Judd-Ofelt theory, might be involved. A fraction of those

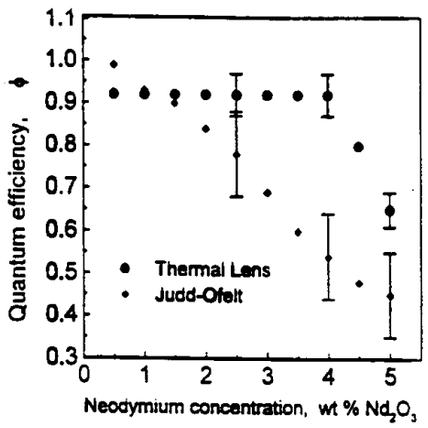

FIG. 4. Fluorescence quantum efficiency vs different Nd_2O_3 concentration determined by thermal lens and Judd-Ofelt methods.

photons would populate higher energy levels, with consequent emission in the visible or UV, with no generation of heat or TL signal. The latter mechanism may explain the difference observed between the two methods. The TL method provides therefore the total fluorescence, while the Judd-Ofelt model determines the emission from the $^4F_{3/2}$.

In conclusion, our results provided quantitative information about the thermal lens effect in low silica calcium aluminate glasses doped with neodymium. Fluorescence rates appear to be constant for the investigated samples with concentrations up to 4.0 wt % of Nd_2O_3. Quenching of the fluorescence was significant only for the samples doped with 4.5% wt and 5% wt of Nd_2O_3. The experimental configuration used is very sensitive and we have presented a new method to determine the sample quantum efficiency and, therefore, to evaluate the fraction of the radiative and nonradiative processes in these glasses. The method has been shown to be useful to investigate concentration effects on neodymium fluorescence. The technique is simple to perform, is noncontacting and its high sensitivity indicates that it can be applied for a wide range of fluorescent materials. Furthermore, our results have shown that by melting the glasses under vacuum conditions the fluorescence quantum efficiency of the doping is increased, indicating that calcium aluminate glasses are strong candidates to be used as an active medium for solid-state lasers.

ACKNOWLEDGMENTS

We are thankful to the Brazilian National Council (CNPq) and to FAPESP for the financial support of this work.

[1] A. Mandelis, J. Vanniasinkan, and S. Budhudu, Phys. Rev. B **48**, 6808 (1993).
[2] A. Rosencwaig and E. A. Hildum, Phys. Rev. B **23**, 3301 (1981).
[3] I. M. Tomas, S. A. Payne, and G. D. Wilke, J. Non-Cryst. Solids **151**, 183 (1992).
[4] R. S. Quimby and W. M. Yen, Opt. Lett. **3**, 181 (1978).
[5] R. C. Powell, D. P. Neikirk, and D. Sardar, J. Opt. 70 486 (1980).
[6] A. J. Ramponi and J. A. Caird, J. Appl. Phys. **63**, 5476
[7] E. M. Dianov, A. Ya. Karasik, V. B. Neustruev, Prokhorov, and I. A. Shcherbakov, Sov. Phys. Dokl. **20**, (1976).

[8] J. H. Brannon and D. Magde, J. Phys. Chem. **82**, 705 (1979).
[9] J. Shen and R. D. Snook, Chem. Phys. Lett. **155**, 583 (1989).
[10] M. L. Lesiecki and J. M. Drake, Appl. Opt. **21**, 557 (1982).
[11] M. L. Baesso, J. Shen, and R. D. Snook, J. Appl. Phys. **75**, 3232 (1994).
[12] J. Shen, R. D. Lowe, and R. D. Snook, Chem. Phys. **165**, 385 (1992).
[13] O. Deutschbein, M. Faulstich, W. Jahn, G. Krolla, and N. Neuroth, Appl. Opt. **17**, 2228 (1978).
[14] J. E. Shelby, J. Am. Ceram. Soc. **68**, 155 (1985).
[15] W. A. King and J. E. Shelby, Phys. Chem. Glasses **37**, 1 (1996).
[16] J. R. Dawy, Glass Technol. **19**, 32 (1978).
[17] B. R. Judd, Phys. Rev. **127**, 750 (1962).
[18] G. S. Felt, J. Chem. Phys. **37**, 511 (1962).
[19] M. J. F. Digonnet, *Rare Earth Doped Fiber Lasers and Amplifiers* (Marcel Dekker, New York, 1993).
[20] E. V. Uhlmann, M. C. Weinberg, N. J. Kreidl, L. L. Burgner, R. Zanoni, and K. H. Church, J. Non-Cryst. Solids **178**, 15 (1994).
[21] H. G. Danielmeyer, M. Blatte, and P. Balmer, Appl. Phys. **1**, 269 (1973).

ELSEVIER

Journal of Non-Crystalline Solids 219 (1997) 165–169

JOURNAL OF NON-CRYSTALLINE SOLIDS

Neodymium concentration dependence of thermo–optical properties in low silica calcium aluminate glasses

M.L. Baesso [a,*], A.C. Bento [a], A.A. Andrade [b], T. Catunda [b], J.A. Sampaio [c], S. Gama [c]

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

[b] *Instituto de Física de São Carlos, Grupo de Espectroscopia de Sólidos, Universidade de São Paulo, Av. Dr. Carlos Botelho 1465, CEP 13560-250, São Carlos / SP, Brazil*

[c] *Intituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas, Unicamp, 13083-970, Campinas SP, Brazil*

Abstract

Thermal lens spectrometry of thermo–optical properties of low silica calcium aluminate glasses doped with different concentration of neodymium dioxide was conducted. Thermal lens signal amplitude presented a linear dependence for neodymium concentrations up to 2.0 wt%, indicating that there was no fluorescence quenching. The quantitative treatment for the thermal lens effect also allowed determination of the absolute value of quantum efficiency, 0.87, for all samples. Thermal diffusivity is around 5.5×10^{-3} cm^2/s with some dependence on Nd concentration. © 1997 Elsevier Science B.V.

1. Introduction

Low silica calcium aluminate glasses are transparent in the infrared (IR) to 5 μm. Several matrix compositions and preparing conditions have been developed in order to understand their optical and structural properties [1–7]. These glasses are interesting not only because of their good chemical durability and high transformation temperatures, but also because they can be obtained without using the traditional network former [3,6]. It has been shown that the introduction of small amounts of silica and magnesium oxide(or barium oxide) in binary calcium aluminate glass improves the glass forming region in the phase diagram without significant IR transmission [2] loss. Transmission in the infrared can also be affected by water which can be avoided by melting under vacuum conditions. With this procedure Davy [2] has achieved IR transmission as high as that of sapphire.

It has been shown that addition of rare earth oxides to glasses induces structural changes, modifying thermal expansion coefficient, density and molar volume [8–10]. Rare earth oxides can act either as a network formers for fluorozirconate glasses or as modifiers for others known fluorides and oxides glasses which contain smaller network formers [8–10]. In the latter they induce fluorescence broadening. These rare earth doped glasses are interesting for many optical applications, including active media glass lasers. It is desirable, therefore, to introduce large amounts of rare earth and investigate the changes in the glass structure and properties. The great limitations of working close to the limit of the phase diagram, as in the case of low silica calcium

* Corresponding author. Fax: +55-16 272 2218; e-mail: tomaz@ifsc.sc.usp.br.

0022-3093/97/$17.00 © 1997 Elsevier Science B.V. All rights reserved.
PII S0022-3093(97)00324-4

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO

aluminate glasses, is that the introduction of a small amount of rare earth in the glass composition introduces devitrification and, therefore, significant changes in the glass.

Another problem to consider is that the quantum efficiency decreases with increase in the doping concentration. For phosphate glasses with Nd_2O_3 concentration up to 6% reduction in radiative quantum efficiency is small [11]. Usually the quenching can be observed by monitoring the fluorescence lifetime of the sample. A fall in its value would indicate interaction between metal–metal and multiphonon relaxation processes, inducing reduction in the fluorescence intensity. The introduction of rare earth is therefore controlled by both the limit of vitrification and fluorescence [11–13] quenching.

Addition of rare earth also increases the thermal lens effect (TL) when the glass is illuminated by a laser beam. Absorbed incident light is converted into heat and fluorescence, and the ratio between the two depends on the temperature induced optical path length change (ds/dT) in the sample. Recently, the TL effect has been used in a quantitative way to determine ds/dT of silicate glasses by using an analytical expression for the TL signal which permits evaluation of the fraction of energy which is converted into heat [14]. The advantage of this method compared with lifetime measurement is that the absorbed energy is taken into account quantitatively.

Neodymium is the most studied rare earth element in glasses and its properties are well known for several glass compositions. In this works 41.5 wt% Al_2O_3, 47.4 wt% CaO, 7 wt% SiO_2, 4.1 wt% MgO glasses were prepared with neodymium dioxide (0.5 wt%, 1.0 wt%, 1.5 wt% and 2 wt%) under vacuum melting conditions. Since this composition stands close to the edge of the phase diagram, our interest is to investigate the ratio between fluorescence and thermal heating of the samples as a function of doping concentration. To do so the mode mismatched thermal lens spectrometry was employed. In addition, a new method to determine the quantum efficiency will be presented.

2. Experimental

Glasses were prepared by melting low silica calcium aluminate glasses with neodymium dioxide of 0.5 wt%, 1.0 wt%, 1.5 wt% and 2 wt% of Nd_2O_3 in graphite crucibles. The basic sample composition was 41.5 wt% Al_2O_3, 47.4 wt% CaO, 7 wt% SiO_2, 4.1 wt% MgO. This concentration range (0.5–2 wt%) is equivalent to $(0.65–2.6)\times 10^{20}$ Nd^{3+}/cm^3. The mixture was melted under vacuum conditions at 1500°C. After 2 h of melting the heater was switched off and the crucible moved to a cooled chamber near room temperature. Samples obtained were cut and polished into 1 cm diameter and around 3 mm thick disks and analyzed using both X-ray diffraction and a He–Ne laser in order to investigate their homogeneity. They presented good optical quality with low scattering and no observed devitrification.

In the mode mismatched thermal lens measurement the sample is illuminated by a TM_{00} Gaussian laser beam (excitation beam), and a temperature rise is produced by non-radiative decay processes following the optical energy absorption. The change in refractive index with temperature produces a lens like optical element at the sample, called thermal lens. Propagation of a weak probe beam through the thermal lens will be affected, resulting in a variation of its intensity at the beam center in the far field. By measuring these changes, information of the thermo-optical properties of the samples can be obtained. In the theoretical model for the mode mismatched configuration, the variation of intensity in the center of the probe beam caused by the thermal lens can be expressed as [14,15]

$$I(t) = I(0)\times\left\{1-\frac{\theta}{2}\operatorname{atan}\left[\frac{2mv}{[(1+2m)^2+v^2]t_c/2t+1+2m+v^2}\right]\right\}^2. \quad (1)$$

where

$$m=\left(\frac{\omega_{1p}}{\omega_e}\right)^2;\quad V=\frac{Z_1}{Z_c}\quad \text{when } Z_c \gg Z_2;$$

$$t_c=\frac{\omega_e^2}{4D};\quad \theta=-\frac{P_e A_e l_0}{K\lambda_p}\frac{ds}{dT}. \quad (2)$$

Here, t_c is the characteristic thermal lens time constant, ω_e excitation laser beam radius at the sample.

D is the sample thermal diffusivity (cm^2/s), K is thermal conductivity ($J\ s^{-1}\ cm^{-1}\ K^{-1}$), P_e is excitation laser beam power (W), A_e is the optical absorption coefficient at the excitation beam wavelength (cm^{-1}), l_0 is the sample thickness (cm), Z_c is the confocal distance of the probe beam, Z_1 is the distance between probe beam waist and sample, Z_2 is the distance between the sample and the detector, ω_{1p} is probe beam radius at the sample, θ is approximately the phase difference of the probe beam at $r = 0$ and $r = 2^{1/2}\ \omega_e$ induced by the thermal lens, λ_p is the probe beam wavelength and $I(0)$ is the value of $I(t)$ when the transient time, t, or θ is zero.

The above expressions are valid when all absorbed energy is converted into heat. For fluorescent samples, a factor should be introduced in order to take into account the energy emitted. For a doped sample we consider that $A_{Nd} = A_D - A_0$ is the ion contribution to the absorption, where A_D and A_0 are the absorption coefficients at λ_e of the doped and undoped samples respectively. In this case the expression for θ in Eq. (2) should be rewritten as

$$\theta = -\frac{P_e l_0}{K\lambda_p}\frac{ds}{dT} \times\left[A_0 + (A_D - A_0)\left(1 - \phi\frac{\lambda_e}{\langle\lambda_{em}\rangle}\right)\right]. \qquad (3)$$

where ϕ is the sample radiative quantum efficiency, λ_e is the excitation beam wavelength and $\langle\lambda_{em}\rangle$ is the average wavelength of the fluorescence. In the case of the Nd^{+3} ion, when a green photon (λ_e = 514.5 nm or $\sim 1.94 \times 10^4\ cm^{-1}$) is absorbed, the system rapidly decays to the metastable $^4F_{3/2}$ level (at $\sim 1.1 \times 10^4\ cm^{-1}$). The $^4F_{3/2}$ level can decay radiatively to the states: $^4I_{5/2}$, $^4I_{3/2}$, $^4I_{11/2}$ and $^4I_{9/2}$ with emission at 1880, 1350, 1060 and 880 nm, respectively. It is also possible nonradiative decay $^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (with the emission of phonons). In this work the fluorescent quantum efficiency ϕ is the total radiative probability from $^4F_{3/2}$.

Apparatus for mode mismatched thermal lens measurements is shown elsewhere [14,15]. The excitation laser used was an argon ion laser at 514.5 nm and a He–Ne laser as the probe beam at 632.8 nm. The sample was placed at the waist of the excitation beam and at the confocal position of the probe beam. The probe beam and excitation beam spot sizes at the sample were 236 μm and 61 μm respectively. Exposure of the sample to the excitation beam was controlled by means of a shutter. The signal was recorded for about 100 ms during the build up of the thermal lens.

Optical absorption spectra were determined by using a Perkin–Elmer Lambda-9 Spectrophotometer. The absorption coefficients A_0 and A_D, at λ_e = 514.5 nm, were measured with the Ar^+ laser. The reflections in the two surfaces were taken into account. The lifetime measurements was performed following the same procedure as described by Snoeks et al. [16,17]. Here, an Argon laser was used at 514.5 nm and the fluorescent signal was recorded by using a fast photodiode.

3. Results

In Table 1 the values of all parameters obtained in this work are presented. Fig. 1 shows a normalized time resolved thermal lens signal for the 0.5 wt% Nd_2O_3 doped sample, where the excitation beam power is 610 mW. From the curve fitting using Eq. (1) we found $\theta = -(0.239 \pm 0.002)$ and $t_c = (1.68 \pm 0.01)$ ms. Using this t_c and Eq. (2) we calculated the thermal diffusivity $D = 5.5 \times 10^{-3}\ cm^2/s$ and the same procedure was used to obtain the D values presented in Table 1. The thermal diffusivity was

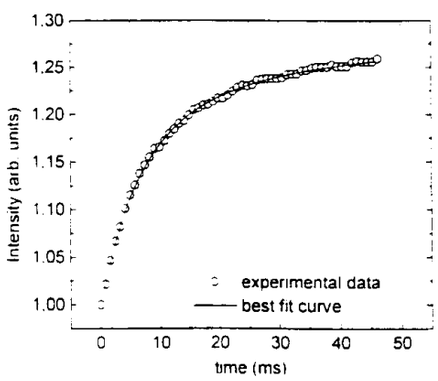

Fig. 1. Time resolved experimental data and their best fit curve for the 0.5 wt% Nd_2O_3 doped sample. The power of excitation beam is 610 mW at 514.5 nm; the probe beam is at 632.8 nm.

Table 1
Thermo-optical experimental parameters of the investigated glasses: A, absorption coefficient at $\lambda_e = 515$ nm, thermal diffusivity D and fluorescence lifetime τ

Sample	Absorption coefficient (cm^{-1})	D (cm^2/s)	τ (μs)
Undoped	0.073 ± 0.003	5.5 ± 0.05	
0.5 wt% Nd_2O_3	0.19 ± 0.01	5.6 ± 0.05	325 ± 6
1.0 wt% Nd_2O_3	0.57 ± 0.01	5.8 ± 0.05	317 ± 6
1.5 wt% Nd_2O_3	0.78 ± 0.01	6.0 ± 0.05	293 ± 6
2.0 wt% Nd_2O_3	0.96 ± 0.01	5.5 ± 0.03	279 ± 6

shown to increase with the concentration up to 1.5 wt%, from 5.5×10^{-3} cm^2/s for the undoped sample, to 6.0×10^{-3} cm^2/s for 1.5 wt% of Nd_2O_3. However the sample with 2 wt% presented smaller diffusivity $D = 5.5 \times 10^{-3}$ cm^2/s.

Measurements of the fluorescence lifetime showed small fluorescence quenching effects in the concentration range studied: τ varies between 325 μs (0.5 wt%) to 279 μs (2 wt%).

The quantum efficiency can be calculated by taking the ratio of Eq. (3) for the doped and undoped samples as follows:

$$\frac{\theta_D}{\theta_0} = 1 + \frac{(A_D - A_0)}{A_0}\left(1 - \phi\frac{\lambda_e}{\langle\lambda_{em}\rangle}\right). \qquad (4)$$

Here, θ_0 and θ_D are the probe beam phase shift for the undoped and doped samples respectively (normalized with respect to the excitation beam power and sample thickness), $\lambda_e = 515$ nm and $\langle\lambda_{em}\rangle \sim 1.01$ nm. In Fig. 2, the results normalized to the sample thickness and laser beam power ($\theta/P_e l_0$) are shown for different samples. It can be observed that the thermal lens effect increases linearly with neodymium concentrations. The linear coefficient obtained in the fit of Fig. 2 has an uncertainty of $\sim 4\%$ indicating a good linear behavior. Once ($A_D - A_0$) increases linearly with the concentration, from Eq. (4) the behavior on Fig. 2 suggests that, in this concentration range, the quantum efficiency is approximately constant and $\phi = (0.87 \pm 0.1)$.

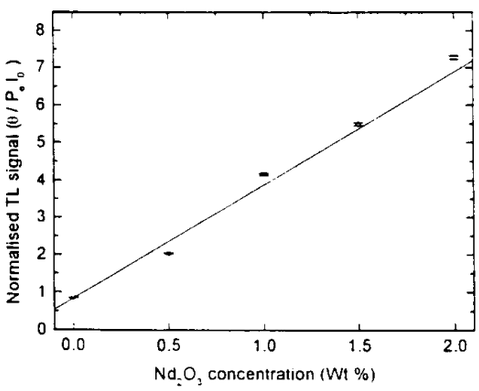

Fig. 2. Normalized thermal signal versus different Nd_2O_3 concentration in low silica calcium aluminate glasses.

4. Discussion

The quantitative result obtained by the TL technique shows a direct way to investigate the ratio between radiative and nonradiative processes in neodymium doped low silica calcium aluminate glasses. It is a new method to investigate quantum efficiency in glasses and has been shown to be useful for investigations of concentration effects in doped fluorescent glasses. The source of errors in this method are related to the determination of the optical absorption coefficient through conventional measurement, which can introduce some deviations in the results. Here an approximation was made considering that the ratio between ds/dT and thermal conductivity remained constant for the different samples. This can be done because the parameter ds/dT is associated with the probe wavelength, i.e., 632.8 nm, where the absorption coefficient does not present significant changes for the different samples investigated. For studies using the probe beam wavelength in the absorption bands, this is not valid since the value for this parameter can change drastically for doped samples [14].

The result $\phi = (0.87 \pm 0.1)$ is in reasonable agreement with ϕ between 0.75 to 0.83 calculated using Judd–Ofelt model for similar glasses [18], and with $\phi \sim (0.9 \pm 0.08)$ measured in silicate glasses with photoacoustics [19].

5. Conclusions

Results provided quantitative information about thermal lens effect in low silica calcium aluminate

glasses doped with neodymium. The experimental configuration used is very sensitive and we have presented a new method to determine the sample quantum efficiency ϕ and, therefore, to evaluate the fraction of the radiative and nonradiative processes in these glasses. Fluorescence rates presented small quenching effect up to 2.0 wt% of Nd_2O_3, in good agreement with the constant ϕ obtained by thermal lens. We also determined the thermal diffusivity of these glasses. The method appears to be useful to investigate concentration effects on neodymium fluorescence.

Acknowledgements

We are thankful to the Brazilian National Council (CNPq) and to FAPESP for the financial support of this work.

References

[1] H.C. Halner, N.J. Kreidl, R.A. Weidel, J. Am. Ceram. Soc. 41 (1958) 315.
[2] J.R. Dawy, Glass Technol. 19 (1978) 32.
[3] J.E. Shelby, J. Am. Ceram. Soc. 68 (1985) 155.
[4] P.L. Higby, R.J. Ginther, I.D. Aggarwal, E.J. Friebele, J. Non-Cryst. Solids 126 (1990) 209.
[5] D.A. Dutt, P.L. Higby, D.L. Griscom, Phys. Chem. Glasses 33 (1992) 51.
[6] W.A. King, J.E. Shelby, Phys. Chem. Glasses 37 (1996) 1.
[7] C. Oprea, D. Togan, C. Popescu, Thermochim. Acta 194 (1992) 165.
[8] L. Lucas, M. Chanthanasinh, M. Poulain, M. Poulain, P. Brun, M.J. Weber, J. Non-Cryst. Solids 27 (1978) 273.
[9] J.T. Kohli, J.E. Shelby, Phys. Chem. Glasses 32 (1991) 67.
[10] J.E. Shelby, J.T. Kohli, J. Am. Ceram. Soc. 73 (1990) 39.
[11] O. Deutschbein, M. Faulstich, W. Jahn, G. Krolla, N. Neuroth, Appl. Opt. 17 (1978) 2228.
[12] J. Fernandes, R. Balda, M.A. Arriandiaga, Opt. Mater. 4 (1994) 91.
[13] H. Ebendorff-Heidepriem, W. Seeber, D. Ehrt, J. Non-Cryst. Solids 183 (1995) 191.
[14] M.L. Baesso, J. Shen, R.D. Snook, J. Appl. Phys. 75 (1994) 3232.
[15] J. Shen, R.D. Lowe, R.D. Snook, Chem. Phys. 165 (1992) 385.
[16] E. Snoeks, P.G. Kik, A. Polman, Opt. Mater. 5 (1996) 159.
[17] W. Koechner, Solid State Laser Engineering, 4th Ed. (Springer, Berlin, 1996) p. 55.
[18] E.V. Uhlmann, M.C. Weinberg, N.J. Kreidel, L.L. Burgner, R. Zanoni, K.H. Church, J. Non-Cryst. Solids 178 (1994) 15.
[19] A. Rosencwaig, E.A. Hildum, Phys. Rev. B23 (1981) 3301.

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO