



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

JOSÉ CARLOS DA SILVA FILHO

ESTUDO DO COMPORTAMENTO ATÉRMICO NO SISTEMA VÍTREO FOSFATO
PANK EM FUNÇÃO DA RAZÃO K_2O/Al_2O_3

UBERLÂNDIA - MG

2021

JOSÉ CARLOS DA SILVA FILHO

**Estudo do comportamento atérmico no sistema vítreo fosfato PANK em função da razão
 K_2O/Al_2O_3**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Física da Universidade Federal de Uberlândia, como parte dos requisitos para a obtenção do grau de doutor em física.

Orientador:

Prof. Dr. Acácio Aparecido de Castro Andrade

UBERLÂNDIA - MG

2021

Ficha Catalográfica Online do Sistema de Bibliotecas da UFU
com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).

S586 Silva Filho, José Carlos da, 1992-
2021 Estudo do comportamento atérmico no sistema vítreo
fosfato PANK em função da razão K_2O/Al_2O_3 [recurso
eletrônico] / José Carlos da Silva Filho. - 2021.

Orientador: Acácio Aparecido de Castro Andrade.
Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Uberlândia,
Pós-graduação em Física.
Modo de acesso: Internet.
Disponível em: <http://doi.org/10.14393/ufu.te.2021.579>
Inclui bibliografia.

1. Física. I. Andrade, Acácio Aparecido de Castro,
1970-, (Orient.). II. Universidade Federal de
Uberlândia. Pós-graduação em Física. III. Título.

CDU: 53

Bibliotecários responsáveis pela estrutura de acordo com o AACR2:

Gizele Cristine Nunes do Couto - CRB6/2091



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Física

Av. João Naves de Ávila, 2121, Bloco 1A, Sala 213 - Bairro Santa Mônica, Uberlândia-MG, CEP 38400-902
 Telefone: (34) 3239-4309 - www.infis.ufu.br - cpqfisica@ufu.br



ATA DE DEFESA - PÓS-GRADUAÇÃO

Programa de Pós-Graduação em:	Física		
Defesa de:	Defesa de Doutorado		
Data:	Trinta de setembro de 2021	Hora de início:	14:10
Matrícula do Discente:	11713FIS003		
Nome do Discente:	José Carlos da Silva Filho		
Título do Trabalho:	Estudo do comportamento atérmico no sistema vítreo fosfato PANK em função da razão K_2O/Al_2O_3		
Área de concentração:	Física		
Linha de pesquisa:	Óptica e Fotônica		
Projeto de Pesquisa de vinculação:	Investigação das propriedades ópticas e térmicas de materiais com interesse científico e tecnológico – FAPEMIG		

Reuniu-se por meio de Videoconferência a Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Física, assim composta: Professores Doutores: Daiane Damasceno Borges - INFIS/UFU, Gustavo Foreiro Brito de Almeida - INFIS/UFU, Dominike Pacine Andrade Deus - IFG, Sandro Márcio Lima - UEMS e Acácio Aparecido de Castro Andrade - INFIS/UFU orientador do candidato.

Iniciando os trabalhos o presidente da mesa, Dr. Acácio Aparecido de Castro Andrade, apresentou a Comissão Examinadora e o candidato, agradeceu a presença do público, e concedeu ao Discente a palavra para a exposição do seu trabalho. A duração da apresentação do Discente e o tempo de arguição e resposta foram conforme as normas do Programa.

A seguir o senhor(a) presidente concedeu a palavra, pela ordem sucessivamente, aos(as) examinadores(as), que passaram a arguir o(a) candidato(a). Última a arguição, que se desenvolveu dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu o resultado final, considerando o(a) candidato(a):

Aprovado Com Louvor

Esta defesa faz parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor.

O competente diploma será expedido após cumprimento dos demais requisitos, conforme as normas do Programa, a legislação pertinente e a regulamentação interna da UFU.

Nada mais havendo a tratar foram encerrados os trabalhos. Foi lavrada a presente ata que após lida e achada conforme foi assinada pela Banca Examinadora.



Documento assinado eletronicamente por **Gustavo Foresto Brito de Almeida, Professor(a) do Magistério Superior**, em 01/10/2021, às 10:18, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **DOMINIKE PACINE DE ANDRADE DEUS, Usuário Externo**, em 01/10/2021, às 10:31, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Acacio Aparecido de Castro Andrade, Professor(a) do Magistério Superior**, em 01/10/2021, às 11:52, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Sandro Marcio Lima, Usuário Externo**, em 01/10/2021, às 16:54, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Daiane Damasceno Borges, Professor(a) do Magistério Superior**, em 01/10/2021, às 17:01, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://www.sei.ufu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **3074688** e o código CRC **09501F8D**.

Dedico esse trabalho aos meus pais Aparecida e José Carlos, pelo apoio e os desafios que superaram para que eu pudesse vencer mais essa etapa da minha vida. Sem vocês nada disso teria sido finalizado. Essa vitória também é de vocês que desde pequenos batalharam para dar o melhor aos filhos.

“Nunca confunda educação com inteligência, você pode fazer um doutorado e ainda ser um idiota.”

“Eu aprendi bastante cedo a diferença entre saber o nome de algo e saber de algo.”

Richard Feynman

Agradecimentos

Agradeço à Deus e as pessoas que ele colocou no meu caminho durante o trajeto do doutorado, as quais foram fundamentais para eu me reerguer depois de um momento sem esperança.

A minha família, que sempre me incentivou e me apoiou nas minhas escolhas.

Ao meu sobrinho “GH”, que mesmo sendo uma criança nessa época, me ajudou.

Ao meu orientador Prof. Acácio A. Andrade pela confiança, pela paciência, principalmente durante o ano de 2020, pela liberdade dentro do laboratório e pelos ensinamentos desde o início.

Ao Prof. Dr. Djalmir Nestor Messias pelas frequentes dúvidas solucionadas e ensinamentos.

Ao Prof. Sergio C. Zílio pelos ensinamentos, auxílio no experimento de interferometria ótica, por fazer o polimento das amostras no IFSC-USP e pelas conversas sobre séries e filmes e etc.

Ao Prof. Dr. Noélio O. Dantas por sintetizar as amostras utilizadas neste trabalho.

Ao Prof. Dr. Jefferson L. Ferrari do instituto de química da UFU, pela confiança e colaboração.

Aos meus colegas do laboratório GPOTM, do Instituto de Física e da vida em ordem alfabética: Diego Borges, Diego Silva, Gabriel, Guilherme, Jackson, Jhenifer, Joelson, John Kenedy, Lucas, Marina, Nelson, Nilmar, Sthanley e Wellington. Todos contribuíram de alguma forma.

Aos colegas do grupo roda do X pelas conversas e discussões, mesmo querendo me colocar no “paredão” toda semana.

A todos os professores que participaram do meu desenvolvimento acadêmico.

Aos técnicos da UFU, em especial ao Carlão da oficina mecânica e o Guilherme do laboratório multiusuário do INFIS, que sempre estiveram à disposição.

Por fim,

A Capes pela bolsa concedida.

A FAPEMIG e ao CNPq pela concessão de recursos financeiros para a realização deste trabalho.

RESUMO

Um grande número de sistemas vítreos tem sido estudados nos últimos anos a partir da combinação de diferentes óxidos a fim de obter uma matriz hospedeira de íons terras raras para ser aplicada como meio ativo de laser. Entre esses sistemas destaca-se os vidros fosfatos, que são conhecidos por terem a capacidade de serem atérmicos, visto que eles exibem o coeficiente termo-ótico negativo que se contrapõe à expansão térmica do material. O comportamento atérmico elimina as distorções óticas no material que é essencial para aplicações em lasers de alta potência e alta taxa de repetição, onde ocorre um aumento de temperatura no material. Assim, a proposta desta tese é investigar a origem da atermalidade no sistema vítreo fosfato $P_2O_5-Al_2O_3-Na_2O-K_2O$ próximo de 180 K, verificar se esse efeito atérmico pode ser deslocado para próximo da temperatura ambiente e mostrar que a técnica de lente térmica é a mais indicada para observar o efeito atérmico. Utilizando um interferômetro duplo de braço único foi possível obter, simultaneamente, o coeficiente de expansão térmica (α) e o coeficiente termo-ótico (dn/dT) em função da temperatura. Verificou-se, por meio do padrão de interferência, que próximo da região atérmica do material o período da franja é longo, e isso indica uma mudança na sua direção com a temperatura. A partir deste resultado, foi proposto um procedimento de obter os parâmetros α e dn/dT através da derivada da fase do padrão de interferência. Além disso, mudando a razão K_2O/Al_2O_3 do sistema vítreo concluiu-se que o efeito atérmico foi deslocado para a temperatura ambiente por meio da técnica de lente térmica, que ainda permitiu supor que a amostra com razão $K_2O/Al_2O_3 \sim 9$ é aquela que indica ser totalmente atérmica.

Palavras chaves: efeito atérmico, vidro fosfato, temperatura, lente térmica, interferômetro ótico, coeficiente de expansão térmica, coeficiente termo-ótico.

ABSTRACT

A large number of vitreous systems have been studied in recent years from the combination of different oxides in order to obtain a host matrix of rare-earth ions to be applied as an active laser medium. Among these systems, phosphate glasses stand out, which are known to have the ability to be athermal, since they exhibit a negative thermo-optical coefficient that opposes the thermal expansion of the material. The athermal behavior eliminates optical distortions in the material that is essential for high average power lasers where an increase in material temperature occurs. Thus, the purpose of this thesis is to investigate the origin of the athermal behavior in the phosphate glass matrix $\text{P}_2\text{O}_5\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-K}_2\text{O}$ close to 180 K, to verify if this athermal effect can be shifted to room temperature and to show that the thermal lens technique is the most suitable for observing the athermal effect. Using a double single-arm interferometer, it was possible to obtain simultaneously the thermal expansion coefficient (α) and the thermo-optical coefficient (dn/dT) as a function of temperature. It was verified, through the interference pattern, that close to the athermal region of the material, the fringe period is long, and this indicates a change in its direction with temperature. From this result, a procedure to obtain the parameters α and dn/dT through the phase derivative of the interference pattern was proposed. Furthermore, changing the $\text{K}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio of the vitreous system, it was shown that the athermal effect was shifted to room temperature using the thermal lens technique, which also allowed us to assume that the sample with $\text{K}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 \sim 9$ is athermal at room temperature.

Keywords: athermal effect, phosphate glass, temperature, thermal lens, optical interferometry, thermal expansion coefficient, thermo-optical coefficient.

SUMÁRIO

LISTA DE SÍMBOLOS	XIV
LISTA DE FIGURAS.....	XVI
LISTA DE TABELAS.....	XIX
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 ASPECTOS FUNDAMENTAIS.....	6
2.1 Materiais Atérmicos	6
2.2 Interferometria Ótica	10
2.2.1 <i>Princípio da superposição e interferência</i>	11
2.2.2 <i>Interferência de duas ondas monocromáticas</i>	12
2.2.3 <i>Interferência de dois feixes em uma placa paralela</i>	13
2.2.4 <i>Determinação de α, dn/dT utilizando interferômetros óticos</i>	14
2.3 Espectroscopia de Lente Térmica.....	20
2.3.1 <i>Eficiência quântica da luminescência</i>	26
2.4 O íon terra-rara Nd^{3+}	27
2.5 Vidros fosfatos	30
2.5.1 <i>O vidro fosfato - $40P_2O_5-20Al_2O_3-35Na_2O-5K_2O$</i>	32
3 MATERIAIS E MÉTODOS	35
3.1 Amostras utilizadas	35
3.2 Procedimentos experimentais.....	38
3.2.1 <i>Aparato experimental da interferometria ótica</i>	40
3.2.2 <i>Configuração experimental da técnica de Lente Térmica</i>	44
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	47
4.1 Influência da temperatura no α e dn/dT do vidro PAN5K	47
4.1.1 <i>Interferometria ótica</i>	48
4.1.2 <i>Lente térmica</i>	52
4.2 Influência da razão K_2O/Al_2O_3 nas propriedades termo-ópticas do sistema vítreo PANK 55	
4.2.1 <i>Propriedades físicas e térmicas</i>	55
4.2.2 <i>Espectros Raman</i>	57
4.2.3 <i>Espectros de absorção</i>	61
4.2.4 <i>Interferometria ótica</i>	63
4.2.5 <i>Lente térmica</i>	69
4.3 Como verificar se um material é atérmico?.....	75

5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS.....	78
APÊNDICE	83
A PARÂMETROS GEOMÉTRICOS DA TÉCNICA DE LT	83
B PROCEDIMENTO PARA OBTER A FASE ϕ.....	85
C CÁLCULO DA EFICIÊNCIA QUÂNTICA A PARTIR DO TEMPO DE VIDA	90
D TRABALHOS PUBLICADOS E RELACIONADOS A ESTA TESE	93
E DEMAIS TRABALHOS PUBLICADOS	94
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	97

LISTA DE SÍMBOLOS

<i>TR</i>	Sigla para terras raras
<i>VF</i>	Sigla para vidros fosfatos
<i>NBO</i>	Sigla para oxigênios não ligados
<i>BO</i>	Sigla para oxigênio ligados
<i>LT</i>	Sigla para lente térmica
<i>JO</i>	Sigla para Judd-Ofelt
<i>IO</i>	Sigla para interferometria ótica
<i>IMZ</i>	Sigla para interferômetro de Mach-Zehnder
<i>IFP</i>	Sigla para interferômetro de Fabry-Pérot
<i>PL</i>	Sigla para fotoluminescência
<i>NAT</i>	Sigla para níveis de energia acoplados termicamente
<i>DSC</i>	Sigla para calorimetria diferencial de varredura
<i>GPOTM</i>	Sigla para Grupo de Propriedades Óticas e Térmicas de Materiais
<i>LNMISS</i>	Sigla para Laboratório de Novos Materiais e Isolantes e Semicondutores
<i>INFIS</i>	Sigla para Instituto de Física
<i>UFU</i>	Sigla para Universidade Federal de Uberlândia
<i>PANK</i>	Sigla para $P_2O_5 \cdot Al_2O_3 \cdot Na_2O \cdot K_2O$
<i>IFSC</i>	Sigla para Instituto de Física de São Carlos
<i>UFAL</i>	Sigla para Universidade Federal de Alagoas
η	eficiência quântica da luminescência
τ_{rad}	Tempo de vida radiativo
τ_{exp}	Tempo de vida obtido experimentalmente
<i>N</i>	Concentração de íons
<i>D</i>	Difusividade térmica
<i>K</i>	Condutividade térmica
<i>c</i>	Calor específico
ρ	Densidade
<i>n</i>	Índice de refração
<i>L</i>	Comprimento
V_m	Volume molar
T_g	Temperatura de transição vítrea
W_{rad}	Taxa de decaimento radiativo
W_{NR}	Taxa de decaimento não-radiativo
$\Delta T(r,t)$	Distribuição de temperatura com dependência radial e temporal

dn/dT	Coefficiente térmico ótico
ds/dT	Coefficiente térmico do caminho ótico
$(ds/dT)_{FP}$	Coefficiente térmico do caminho ótico do interferômetro de Fabry-Pérot
$(ds/dT)_{MZ}$	Coefficiente térmico do caminho ótico do interferômetro de Mach-Zehnder
$(ds/dT)_{LT}$	Coefficiente térmico do caminho ótico da Lente Térmica
θ	Amplitude do sinal de lente térmica
Θ	Amplitude do sinal de lente térmica normalizado pela potência absorvida
t_c	Tempo característico de formação da lente térmica
ω_p	Raio do laser de prova na posição da amostra
ω_{op}	Raio do laser de prova em sua cintura
ω_{oe}	Raio do laser de excitação em sua cintura
Z_1	Distância entre as cinturas dos feixes de prova e excitação
Z_c	Distância confocal do feixe de prova
Z_2	Distância entre o centro da amostra e o detector
m	Razão entre os raios dos feixes de prova e de excitação na posição da amostra
V	Parâmetro geométrico da lente térmica
P_{abs}	Potência absorvida
φ	Eficiência térmica
α	Coefficiente de expansão linear
λ_p	Comprimento de onda do feixe de prova
λ_{exc}	Comprimento de onda do feixe de excitação
$\langle \lambda_{em} \rangle$	Comprimento de onda de emissão médio
R	Refletância
$A(\lambda)$	Coefficiente de absorção
Φ	Coefficiente térmico da polarizabilidade eletrônica
β	Coefficiente térmico de expansão volumétrica
$\Delta\phi(T)$	Diferença de fase em função da temperatura

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 - Esquema da cavidade ótica de um laser com um meio ativo sendo bombeado por outro laser.	1
Figura 1.2 – Sinal de Lente térmica normalizado pela potência absorvida ($\Theta = -\theta/P_{\text{abs}}$) para a matriz $40\text{P}_2\text{O}_5\text{-}20\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}35\text{Na}_2\text{O}\text{-}5\text{K}_2\text{O}$ dopada com diferentes concentrações de Nd^{3+} em função da temperatura. Figura retirada do trabalho [1].	4
Figura 2.1 - Esquema da variação do caminho ótico induzido pelo feixe laser alterando a espessura radialmente $\Delta l(r)$ e gerando uma lente térmica. (b) Representação da formação da LT devido ao perfil gaussiano do laser de excitação, que faz com que o feixe de laser tenha caminhos óticos diferente.	8
Figura 2.2 – Interferência de dois feixes em uma placa paralela de espessura d , com meios de índices de refração n_1 e n_2	14
Figura 2.3 - Distribuição gaussiana da intensidade de um feixe laser com a coordenada radial.	21
Figura 2.4 - Transmissão de um feixe gaussiano num material com índice de refração (a) aumentando radialmente com a temperatura, de comportamento semelhante ao de uma lente convergente e (b) diminuindo radialmente com a temperatura de modo que o caminho ótico do centro do feixe é semelhante ao de uma lente divergente.	22
Figura 2.5 - Arranjo da posição geométrica dos feixes de excitação e prova na configuração do experimento de LT com feixe duplo no modo descasado. Z_1 é a distância da amostra a cintura do feixe de prova. Z_2 é a distância da amostra ao plano do detector e deve ser muito maior que o parâmetro confocal Z_c do laser de excitação. ω_{0e} e ω_{0p} são os raios do feixe de excitação e de prova e ω_p o raio do feixe de prova na posição da amostra.	23
Figura 2.6 - Imagem meramente ilustrativa da estrutura atômica dos íons TR. Adaptado da ref. [42].	28
Figura 2.7 - Níveis de energia do íon terra-rara Nd^{3+} e suas linhas de emissões radiativa quando bombeado por um laser emitindo em 532 nm.	29
Figura 3.1 – Imagens das amostras do sistema vítreo PANK, denominadas como PAN5K, PAN7.5K, PAN10K, PAN12.5K e PAN17.5K, depois de feito o polimento mecânico. A amostras de maior comprimento (conjunto 1) foram utilizadas para as medidas de interferometria, enquanto as demais amostras (conjunto 2) foram utilizadas nas medidas de fotoluminescência, tempo de vida e lente térmica.	38
Figura 3.2 - Esquema do interferômetro duplo de braço único: DF1 e DF2 são divisores de feixes, DFP é o detector Fabry-Pérot, DMZ é o detector Mark-Zehnder.	41
Figura 3.3 – (a) Padrão de franjas para o IFP e IMZ numa amostra de sílica com 4.9 mm de espessura. (b) Espaçamento de temperatura (ΔT) entre máximos e mínimos consecutivos a partir dos padrões de interferência do IFP e IMZ em função da temperatura. Note que (a) e (b)	

- cobrem diferentes intervalos de temperatura. As setas em curva indicam os dados referentes ao IMZ.....42
- Figura 3.4 – Resultados para Sílica (círculo) e BK7 (quadrado) para (a) o coeficiente de expansão térmico e (b) coeficiente termo-ótico. As linhas pretas são os dados obtidos na literatura para Sílica [69,71] e BK7 [70,72]. O erro médio percentual nos dados experimentais foi de 6% para o α e 9% para o dn/dT43
- Figura 3.5 - Arranjo experimental usado na técnica de lente térmica em função da temperatura. E (espelho), L (lente), Ch (modulador mecânico), A (amostra), D (detector) e PC (computador).45
- Figura 3.6 – Exemplo de curva transiente da intensidade do sinal de LT normalizado para dois materiais com formação distintas de lente térmica: (a) $ds/dT > 0$, o que indica formação de uma lente convergente. (b) $ds/dT < 0$, o que indica formação de uma lente divergente. As setas vermelhas indicam se a fase θ aumentou ou diminuiu em cada situação.46
- Figura 4.1 – Padrão de franjas para o (a) IFP e (b) IMZ no vidro PAN5K. A figura inserida em (b) indica o sentido do deslocamento das franjas de interferências com a temperatura.....49
- Figura 4.2 – ds/dT para o vidro PAN5K em função da temperatura para (a) o IFP e (b) IMZ. A figura inserida em (b) mostra a fase ϕ_{MZ} em função da temperatura para o IMZ. As barras de erros em (a) são menores que os pontos.50
- Figura 4.3 – Dependência da temperatura do (a) coeficiente de expansão térmica e (b) coeficiente termo-ótico.51
- Figura 4.4 – Comparação do parâmetro C_{LT} (quadrado preto) retirado da dissertação de mestrado [66] e $(ds/dT)_{MZ}$ (linha vermelha, dados da Figura 4.2(b)).....53
- Figura 4.5 – Dependência do T_g e α dos vidros fosfatos em função da razão K_2O/Al_2O_3 . Inset: Representação de como a adição de K_2O age como um despolimerizador das cadeias de fosfato por: ① substituição do cation Al^{3+} e quebra das ligações cruzadas das unidades Q^p e ② quebra das ligações P-O-P e criação de NBO. As linhas pontilhadas são para guiar os olhos.57
- Figura 4.6 – Espectros Raman dos vidros fosfatos com diferentes razões K_2O/Al_2O_358
- Figura 4.7 – Deconvolução do espectro Raman da amostra PAN5K no intervalo de (a) 200-825 cm^{-1} and (b) 825-1350 cm^{-1} . As bandas azuis são os modos Raman que compõem o espectro e a curva vermelha o ajuste gaussiano dos dados experimentais.58
- Figura 4.8 – Espectro de absorção dos vidros fosfatos com diferentes razões de K_2O/Al_2O_3 . Inset: $(\alpha hv)^{1/2}$ em função da energia para todas as amostras, mostrando o mesmo valor de gap de energia em $E_g = 3,40$ eV. As amostras possuem uma espessura de 0,12 cm.62
- Figura 4.9 – (a) $dn/dT + n\alpha$ e (b) $dn/dT + (n-1)\alpha$ para o sistema vítreo PANK e outros VF na ordem que foi apresentado na Tabela 4.3. Os valores para os vidros BK7 e SILICA são os descritos da seção 3.2.1.1 e foram utilizados com o intuito de comparação.65
- Figura 4.10 – $(ds/dT)_{FP}$ e $(ds/dT)_{MZ}$ do sistema vítreo PANK em função da razão K_2O/Al_2O_3 obtidos a partir do padrão de interferências usando as equações (2.25) e (2.26).66

- Figura 4.11 – Parâmetros termo-óticos do sistema vítreo PANK em função da razão K_2O/Al_2O_3 : dn/dT (quadrados) via equação (2.34), Φ (triângulos) via equação (4.1) e Λ (círculos) via equação (4.2). Os parâmetros Λ e Φ são definidos no texto e as linhas pontilhadas são para guiar os olhos. As setas na horizontal são para indicar os eixos associados de cada conjunto de dados. 67
- Figura 4.12 – (a) Transiente do sinal de lente térmica para o vidro PAN7.5K dopado com 1% de Nd^{3+} a temperatura ambiente. A linha sólida é o ajuste teórico dos dados utilizando a equação (2.36). (b) parâmetro θ em função da potência P . A linha sólida é o ajuste linear com uma inclinação $\theta/P = (-0,0385 \pm 0,0005) W^{-1}$ 70
- Figura 4.13 – (a) Parâmetro θ normalizado pela potência absorvida P_{abs} em função da razão K_2O/Al_2O_3 . A linha pontilhada é um guia para os olhos. Os *insets* são exemplos de transientes de LT com $(ds/dT)_{LT} > 0$ e $(ds/dT)_{LT} < 0$ 71
- Figura 4.14 – (Quadrado) Parâmetro $CLT = 1K\lambda p ds dT LT$ em função da razão K_2O/Al_2O_3 no sistema vítreo PANK dopado com 1% de Nd^{3+} . (Círculo) Parâmetro $(ds/dT)_{MZ}$ obtido via interferometria ótica mostrado na Figura 4.10. As linhas são o ajuste linear nos 4 primeiros pontos. O *inset* representa como o feixe de prova atinge o detector dependendo do tipo de LT formada na amostra. 73
- Figura 4.15 – Dependência com a razão K_2O/Al_2O_3 da difusividade térmica dos vidros do sistema PANK dopados com 1% de Nd^{3+} . A linha pontilhada é guia para os olhos..... 74
- Figura 4.16 – Representação de como o centro do feixe de prova atinge o detector dependendo do tipo de LT formada na amostra quando o feixe de excitação está atingindo a amostra. Os gráficos mostram a intensidade normalizada no caso de uma LT convergente ($ds/dT > 0$), caso atérmico ($ds/dT = 0$) e LT divergente ($ds/dT < 0$)..... 77

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 – Composição química utilizada no sistema vítreo fosfato $P_2O_5 \cdot Al_2O_3 \cdot Na_2O \cdot K_2O$ pura (conjunto 1) e dopadas com 1 % em peso de Nd_2O_3 (conjunto 2).....	36
Tabela 3.2 – Espessura das amostras do sistema vítreo $P_2O_5 \cdot Al_2O_3 \cdot Na_2O \cdot K_2O$ puro (Conjunto 1) e dopado com 1t% de Nd_2O_3 (Conjunto 2).	38
Tabela 3.3 – Índice de refração das amostras do conjunto 1 para os comprimentos de onda de 514 e 633 nm.	39
Tabela 3.4 – Comprimento (L), índice de refração (n), expansão térmica (α) e coeficiente termo-óptico (dn/dT) em 633 nm para as amostras medidas à temperatura ambiente. (Med. = Medido; Ref. = Referência; Dif. = Diferença percentual entre Med. e Ref.)	41
Tabela 4.1 – Propriedades físicas das amostras vítreas PAN5K, PAN7.5K, PAN10K, PAN12.5K e PAN15K do conjunto 1. Razão de oxigênio por fósforo (O/P), densidade do empacotamento de oxigênio (<i>Oxygen packing density</i> - OPD), volume molar (V_m), densidade (ρ), temperatura de transição vítrea (T_g), coeficiente de expansão térmica (α) e índice de refração (n) em 633 nm.	56
Tabela 4.2 – Frequência (ν) e área relativa (A_r) dos modos Raman ativos no sistema vítreo $P_2O_5-(25-x)Al_2O_3-Na_2O-xK_2O$, com x em mol%. O erro experimental de ν é 3 cm^{-1} . A_r é a razão entre as áreas de cada banda pela área sob todo o espectro.....	59
Tabela 4.3 – Propriedades termo-ópticas de diferentes matrizes fosfato a temperatura ambiente.	64
Tabela 4.4 – Valores obtidos dos parâmetros Θ , η , φ e C_{LT} para as amostras do sistema PANK em função da razão K_2O/Al_2O_3	71
Tabela A.1 - Parâmetros geométricos da configuração experimental de LT no modo descasado com dois feixes, sendo o feixe de excitação com $\lambda_{exc} = 514\text{ nm}$ e $\lambda_p = 633\text{ nm}$	84
Tabela C.1 – Valores obtidos dos parâmetros η e φ para as amostras do sistema PANK em função da razão K_2O/Al_2O_3	92

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

Estudos desenvolvidos entre 1950 e 1960 resultaram na primeira demonstração da ação laser por Maiman em 1960 [1]. Esse experimento deu origem ao laser (*light amplification by stimulated emission of radiation*) que possibilitou diversos avanços na ciência com impactos diretos em nossa vida. A premissa do laser funciona com a excitação do meio ativo, o qual é mostrado na Figura 1.1 dentro de uma cavidade ótica de um laser, onde se localiza os íons emissores de radiação eletromagnética. É dentro da cavidade ótica que sucessivas reflexões ocorrem e se obtém um ganho de intensidade na radiação inicial e assim uma amplificação da luz, gerando um feixe de laser coerente que pode atingir altas intensidades de energia e conseqüentemente altas potências.

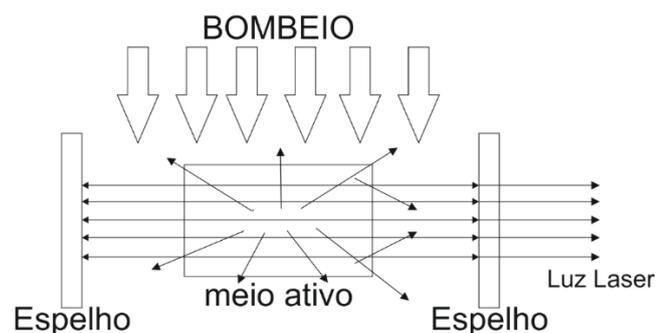


Figura 1.1 - Esquema da cavidade ótica de um laser com um meio ativo sendo bombeado por outro laser.

Hoje em dia, têm-se várias aplicações dos lasers que estão diretamente ligadas ao nosso cotidiano, como por exemplo, depilação a laser, impressoras a lasers, leitores de códigos de barras, mira laser para medidor de temperatura, unidades de disco ótico entre outros aparelhos. Esses equipamentos foram objetos de pesquisas que duraram alguns anos até a sua real aplicação. Destaque para o próprio laser que foi sendo desenvolvido ao longo dos anos e que hoje encontra-se disponível no mercado diversos lasers de estado sólido emitindo radiação eletromagnética em diferentes comprimentos de ondas na região do visível.

Como dito, o meio ativo é uma parte fundamental do laser e é responsável pelos diferentes comprimentos de ondas do feixe de luz. Em sua forma sólida é o principal constituinte de um laser de estado sólido e, em geral, é formado por matrizes hospedeiras de íons que possuem propriedades luminescentes na região de interesse de aplicação [2,3]. Essas matrizes podem ser cristalinas ou vítreas e são em geral dopadas com os íons trivalente terras raras (TR), sendo o mais usado o íon neodímio (Nd^{3+}) [4]. Inúmeras matrizes vítreas e cristalinas já foram estudadas e podem ser vistas no livro *Handbook of Lasers* de Marvin J. Webber [4]. Dentre esses materiais o cristal formado pelos óxidos de ítrio e alumínio dopado com Nd^{3+} dá origem ao laser de Nd:YAG que é um dos lasers de estado sólido mais conhecido por suas diversas aplicações, por exemplo, na área da estética para o tratamento de melasma e câncer de pele [5,6].

O conhecimento das propriedades térmicas e óticas do material que constitui o meio ativo é fundamental para determinar o seu potencial para aplicação em laser. Dentre essas propriedades destacam-se a difusividade térmica (D), condutividade térmica (k), coeficiente de expansão térmica (α), coeficiente termo-ótico (dn/dT), coeficiente térmico do caminho ótico (ds/dT) e a eficiência quântica da luminescência (η). Sendo assim, a caracterização de novos materiais vítreos a fim de conhecer suas propriedades termo-óticas permite identificar novos candidatos com aplicação em equipamentos óticos como laser e fibra ótica.

No estudo de matrizes vítreas há um destaque para os vidros fosfatos. Esses vidros são conhecidos por serem bons candidatos para atermalização, uma vez que possuem coeficiente termo-ótico negativo (dn/dT) que neutraliza o efeito da expansão térmica do material. Um vidro ser atérmico ($ds/dT = 0$) é uma característica muito importante, pois para aplicação como laser de alta potência em que o acúmulo de calor pode gerar um gradiente de temperatura no meio ativo o que causa uma distorção no feixe laser. Como isso afeta o rendimento do equipamento, é desejável que a matriz vítrea possua o parâmetro $ds/dT = 0$.

Para verificar se um material é atérmico é necessário saber o valor dos parâmetros α e dn/dT visto que o parâmetro ds/dT depende deles. Existem várias técnicas para medir o dn/dT , principalmente usando a lei de Snell-Descartes [7] ou interferometria ótica (IO) [8]. Geralmente, para determinar o dn/dT [9,10] com a IO, necessita do conhecimento prévio do parâmetro α , que é determinado por um dilatômetro térmico. Além disso, o dilatômetro térmico é um equipamento individual e exige um formato de amostra adequado ao seu suporte. Isso faz com que para todo o estudo de caracterização do material necessita-se de diferentes dimensões de amostras. Mesmo quando é possível medir simultaneamente α e dn/dT , existem algumas desvantagens experimentais que limitam a aplicabilidade dessas abordagens, por exemplo, os espelhos, que são utilizados na montagem experimental, devem estar dentro de um forno tubular e o ciclo de temperatura podem degradar seu desempenho com o tempo [11–14]. Recentemente, Domenegueti *et al.* [14] desenvolveram um interferômetro duplo de braço único que contorna essas desvantagens conseguindo medir simultaneamente os parâmetros α e dn/dT em função da temperatura.

Nos últimos anos o vidro fosfato $40P_2O_5-20Al_2O_3-35Na_2O-5K_2O$ tem sido estudado pelo nosso grupo e apresentou um valor do parâmetro $ds/dT \sim 1.2 \times 10^{-6} K^{-1}$ [15], medido via técnica de lente térmica (LT). Além disso, em um estudo de LT em função da temperatura, foi mostrado para essa mesma matriz que o sinal de LT, $\Theta = -\theta/P_{abs}$, é nulo próximo de 180 K [16],

como mostra a Figura 1.2. Como o parâmetro Θ é proporcional ao ds/dT , isso indica que próximo de 180 K ocorre um efeito atérmico. No entanto, o motivo que justifica o efeito atérmico a baixa temperatura não foi explicado por Filho [16]. Para isso, é necessário fazer uma investigação sobre as grandezas físicas α e dn/dT que definem o parâmetro ds/dT a fim de entender o seu comportamento. Desta forma, o uso do interferômetro duplo de braço único proposto por Domenegueti *et al.* [14] se torna relevante para esse objetivo.

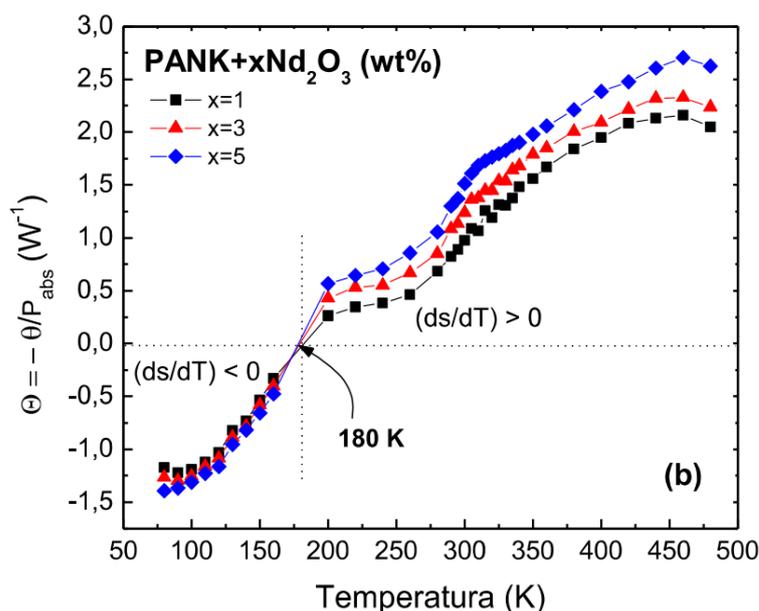


Figura 1.2 – Sinal de Lente térmica normalizado pela potência absorvida ($\Theta = -\theta/P_{abs}$) para a matriz $40P_2O_5-20Al_2O_3-35Na_2O-5K_2O$ dopada com diferentes concentrações de Nd^{3+} em função da temperatura. Figura retirada do trabalho [17].

O efeito observado na Figura 1.2 próximo de 180 K é interessante para aplicação como meio ativo de laser, no entanto, este resultado seria significativo se ocorresse próximo da temperatura ambiente, visto que manter um sistema funcionando a temperaturas criogênicas possui um custo elevado. Sendo assim, o objetivo deste trabalho foi o de mudar a composição química do sistema vítreo $40P_2O_5-(25-x)Al_2O_3-35Na_2O-xK_2O$ em função da razão K_2O/Al_2O_3 , com o intuito de deslocar o comportamento atérmico, observado na composição $40P_2O_5-20Al_2O_3-35Na_2O-5K_2O$ próximo de 180 K, para a temperatura ambiente. Para observar o deslocamento atérmico, foi utilizada a interferometria ótica que possibilita a determinação do coeficiente de expansão térmica (α), coeficiente termo-ótico (dn/dT) e coeficiente térmico do

caminho ótico (ds/dT) nas amostras puras do sistema vítreo $40P_2O_5-(25-x)Al_2O_3-35Na_2O-xK_2O$. Em seguida, foi utilizada a lente térmica para confirmar se o material é atérmico, visto que o sinal transiente da técnica de Lente térmica está diretamente relacionado com o parâmetro ds/dT do material. Além disso, a partir da aplicação da técnica de lente nas amostras do sistema $40P_2O_5-(25-x)Al_2O_3-35Na_2O-xK_2O$ dopado com íons de Nd^{3+} é possível obter a difusividade térmica (D) e a eficiência quântica da luminescência (η).

Este trabalho foi dividido como segue:

No Capítulo 2 aborda sobre os materiais atérmicos, descrição teórica sobre a interferometria ótica, efeito de lente térmica e a espectroscópica de lente térmica resolvida no tempo, as características dos íons terras raras em especial o íon neodímio, as características gerais dos vidros fosfatos e um pouco da história do vidro fosfato $40P_2O_5-20Al_2O_3-35Na_2O-5K_2O$.

No Capítulo 3, é apresentado o conjunto de amostras utilizadas nesse trabalho, assim como os aparatos experimentais do interferômetro duplo de braço único e da técnica de lente térmica.

No Capítulo 4, são discutidos os resultados obtidos de interferometria ótica em função da temperatura, lente térmica e eficiência quântica. Utilizando a interferometria foi possível obter os parâmetros α e dn/dT das amostras que permitiu averiguar o comportamento atérmico dos vidros estudados. Por meio da técnica de lente térmica verificamos a atermalidade das amostras e obtemos o comportamento da difusividade térmica em função da razão K_2O/Al_2O_3 .

No Capítulo 5, são apresentadas as conclusões deste trabalho e as perspectivas de estudos futuros.

Capítulo 2

ASPECTOS FUNDAMENTAIS

2.1 Materiais Atérmicos

A radiação eletromagnética ao atravessar um material (ou meio) de comprimento L e índice de refração n , percorre um caminho que é chamado de caminho ótico (S) definido como

$$S = nL . \quad (2.1)$$

Sabe-se que, tanto n quanto L são dependentes da temperatura, portanto, a equação (2.1) pode ser diferenciada em relação à temperatura obtendo,

$$\frac{ds}{dT} = n \left(\frac{dL}{dT} \right)_n + L \left(\frac{dn}{dT} \right)_L , \quad (2.2)$$

que ao ser dividida pelo comprimento L resulta em

$$\frac{ds}{dT} = n\alpha + \frac{dn}{dT} , \quad (2.3)$$

onde o termo $\frac{ds}{dT} = \frac{1}{L} \frac{dS}{dT}$ é o coeficiente térmico do caminho ótico, $\alpha = \frac{1}{L} \frac{dL}{dT}$ o coeficiente de expansão térmica e dn/dT o coeficiente termo-ótico. Nesse contexto, um material pode ser chamado de atérmico quando a variação do caminho ótico com a temperatura (ds/dT) é nulo.

A equação (2.3) é válida para o caso em que a temperatura no material é uniforme e o feixe laser utilizado é de baixa potência. Porém, no caso de meio ativo de laser onde, em geral, são utilizados feixes lasers de alta potência como fonte de excitação, ocorre uma distribuição uniforme de temperatura no material, de modo que seu índice de refração e comprimento se alteram. Esse efeito contribui para a formação de uma lente térmica (LT) na amostra. Nesta condição, o caminho ótico S sofre uma alteração devido ao perfil radial de temperatura $\Delta T(r, t)$ induzido pelo feixe de excitação [18],

$$\Delta S = (n - 1)\Delta l + l_0\Delta n, \quad (2.4)$$

Onde ΔS é a variação do caminho ótico, Δn é a variação do índice de refração, $\Delta l(r)$ é a variação do comprimento da amostra radialmente e pode ser visto esquematicamente na Figura 2.1(a). No caso em que a temperatura da amostra é uniforme, não existindo um gradiente de temperatura, tem-se o caso particular em que o coeficiente térmico do comprimento do caminho ótico $\frac{ds}{dT}$ é dado por

$$\frac{ds}{dT} = (n - 1)\alpha + \frac{dn}{dT}. \quad (2.5)$$

Essa equação é comumente utilizada para calcular o ds/dT dos materiais e verificar se são atérmicos. Normalmente, esses valores são apresentados nas fichas de dados dos materiais pelas empresas fabricantes. É possível notar que a equação (2.5) é diferente da equação (2.3) pela presença do termo $(n - 1)$ multiplicando α . Essa diferença está relacionada devido a formação da LT na amostra, e assim quando o feixe de laser entra em contato com a superfície da amostra

uma parcela passa pelo ar (setas pontilhadas), enquanto outra parcela atinge diretamente o material (seta contínua). Essa descrição pode ser vista na Figura 2.1(b).

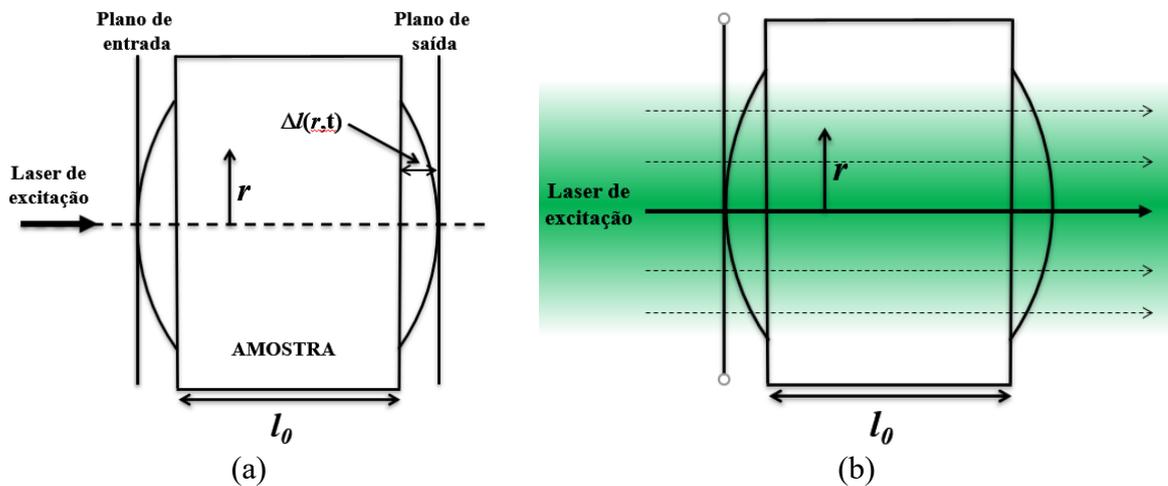


Figura 2.1 - Esquema da variação do caminho ótico induzido pelo feixe laser alterando a espessura radialmente $\Delta l(r)$ e gerando uma lente térmica. (b) Representação da formação da LT devido ao perfil gaussiano do laser de excitação, que faz com que o feixe de laser tenha caminhos óticos diferente.

No entanto, a equação (2.5) despreza, numa primeira aproximação, o gradiente de temperatura induzido na amostra devido a intensidade do perfil gaussiano do feixe que incide no material. Pelo fato da intensidade do feixe gaussiano ser maior no centro e menor nas bordas, ou seja, possui uma dependência radial, faz com que a parte mais externa da amostra esteja numa temperatura menor do que a parte central da amostra. Esse comportamento faz com que a parte interna do material se expanda termicamente mais rápido do que a parte externa. Isto induz o aparecimento de uma tensão mecânica interna que é proporcional ao produto αY , sendo Y o módulo de Young. Devido a isso, o efeito de fotoelasticidade ocorre e causa uma variação de índice de refração $\Delta n_{tensão} \propto \alpha Y (q_{\parallel} + q_{\perp})$ onde q_{\parallel} e q_{\perp} são os coeficientes de tensão ótico paralelo e perpendiculares [18]. Todos estes efeitos juntos contribuem na formação da lente térmica¹ de modo que o seu coeficiente térmico do comprimento do caminho ótico é dado por [18,19],

¹ A técnica de lente térmica será discutida em detalhes na seção 2.3 deste capítulo.

$$\left(\frac{ds}{dT}\right)_{LT} = (n - 1)(1 + \nu)\alpha + \frac{dn}{dT} + \frac{1}{4} n^3 Y \alpha (q_{\parallel} + q_{\perp}), \quad (2.6)$$

onde ν é a razão de Poisson. Normalmente, esta equação é simplificada e reescrita como

$$\left(\frac{ds}{dT}\right)_{LT} = (n - 1)(1 + \nu)\alpha + \frac{dn}{dT}. \quad (2.7)$$

Isto se deve ao fato de que o termo relacionado à tensão térmica é pequeno ($\sim 4\%$) quando comparado aos outros dois termos, como mostrado por Andrade *et al.* [19] para diversos materiais sólidos.

As equações (2.3), (2.5) e (2.6) representam três diferentes definições do parâmetro ds/dT . A primeira e a segunda equação podem ser obtidas via técnicas de interferometria ótica, onde os feixes são de baixa potência e não existe gradiente de temperatura na amostra. Já, a terceira equação é utilizada na espectroscopia de lente térmica em que o feixe de laser é de alta potência e causa um gradiente de temperatura na amostra. Com essa técnica é possível medir a difusividade térmica a partir da formação da LT que depende do sinal do $(ds/dT)_{LT}$. Mais detalhes serão explicados na seção 2.3.

Portanto, de posse dos valores de índice de refração, coeficiente de expansão linear e coeficiente termo-ótico é possível analisar se o material é atérmico calculando o parâmetro ds/dT a partir das equações (2.3), (2.5) e (2.6). No entanto, o leitor deve entender que por mais que exista estas três maneiras distintas de obter o parâmetro ds/dT ele é único. Ou seja, são maneiras e condições diferentes de obter o mesmo parâmetro. Assim sendo, o método que considera efeitos que representa uma amostra sendo usada como meio ativo é por meio da técnica de lente térmica, indicando que a equação (2.6) se torna a mais adequada.

2.2 Interferometria Ótica

O processo de desenvolvimento da interferometria ótica ocorre desde o século XVIII, e está fortemente relacionado à história da ótica ondulatória. Até o começo do século XIX, a maioria dos cientistas acreditava que a luz obedecia ao modelo corpuscular idealizado por Isaac Newton, visto que fenômenos óticos já conhecidos como reflexão e refração podiam ser explicados. Mas durante anos ocorreu um grande debate pela tentativa, por outros cientistas como Robert Hooke e C. Huygens, pela tentativa de afirmar que a luz tinha propriedades de uma onda. Inclusive Huygens conseguiu provar, utilizando o modelo ondulatório da luz, os fenômenos de reflexão e refração da luz. Com o tempo essa ideia começou a ser considerada, mas foi com a experiência da fenda dupla de Thomas Young em 1801 que demonstrou o fenômeno de interferência e o trabalho desenvolvido, alguns anos depois, por Augustin Jean Fresnel para explicar o fenômeno de difração, que a natureza ondulatória da luz ganhou grande destaque. Ambos os fenômenos óticos não podiam ser explicados pela teoria corpuscular. Além disso, esses cientistas chegaram à conclusão de que a luz é uma onda transversal e não longitudinal [20].

A interferência é um fenômeno muito importante para a ótica e, como visto, historicamente permitiu comprovar a natureza ondulatória da luz. A partir disso, foi criado o interferômetro ótico que tem como principal função avaliar mudanças no padrão de interferências criado por uma ou mais fontes de luz. Nesse contexto, destaca-se o primeiro interferômetro desenvolvido por Albert A. Michelson. Esse interferômetro ficou conhecido pelo experimento de Michelson-Morley, que tinha o intuito de provar a existência do éter luminífero e teve grande impacto para a física moderna. Diversos outros interferômetros foram desenvolvidos ou adaptados depois desse. Isso permitiu o desenvolvimento de diferentes técnicas interferométricas com aplicações em diversas áreas, como por exemplo, astronomia

(destaque para aplicações com intuito de detectar ondas gravitacionais), metrologia e espectroscopia [20]. No campo das técnicas espectroscópicas, os interferômetros permitem com grande precisão a determinação de propriedades físicas e óticas de materiais transparentes, como índice de refração, coeficiente de expansão térmica e coeficiente termo-ótico, tendo um grande impacto nas pesquisas que envolvem caracterização de materiais.

2.2.1 Princípio da superposição e interferência

A descrição do efeito que ocorre quando duas ondas se interagem e sobrepõem numa certa região do espaço está relacionada com o princípio da superposição de ondas eletromagnéticas. A superposição, também chamada interferência, que pode ser construtiva ou destrutiva, é o fenômeno que ocorre quando duas ou mais ondas se encontram, gerando uma onda resultante igual à soma algébrica das perturbações de cada onda. Após este encontro, cada uma segue na sua direção inicial, com suas características iniciais conservadas.

Sendo assim, o princípio da superposição permite calcular o campo elétrico² \mathbf{E} resultante da interação dessas ondas que se sobrepõem na mesma região do espaço, cada uma com seu campo elétrico $\mathbf{E}_1, \mathbf{E}_2, \dots, \mathbf{E}_n$, de modo que seja válida a relação $\mathbf{E} = \mathbf{E}_1 + \mathbf{E}_2 + \dots + \mathbf{E}_n$ [21,22].

O conhecimento de propriedades das ondas como polarização, amplitude, fase e frequência é de suma importância para saber a sua influência na região do espaço em que elas se sobrepõem. Neste contexto, para que haja interferência entre diferentes ondas, é necessário que os diferentes trajetos da luz se originem da mesma fonte e, conseqüentemente, tenham as mesmas fases de oscilação, indicando que é uma fonte coerente.

² O negrito que aparece em grandezas físicas como o campo elétrico \mathbf{E} indica que é uma grandeza vetorial.

2.2.2 Interferência de duas ondas monocromáticas

Duas ondas planas propagando no vácuo, com a mesma polarização e mesma frequência, possuem seus campos elétricos escritos matematicamente como,

$$\mathbf{E}_1 = E_{01}e^{i(\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{r} - \omega t + \theta_1)} \hat{\mathbf{r}} \text{ e } \mathbf{E}_2 = E_{02}e^{i(\mathbf{k}_2 \cdot \mathbf{r} - \omega t + \theta_2)} \hat{\mathbf{r}}, \quad (2.8)$$

onde E_{01} e E_{02} são as amplitudes do campo elétrico, θ_1 e θ_2 são as fases adicionais que tornam a solução do campo elétrico geral e o termo entre parênteses $\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t + \theta$ é a fase do campo elétrico, onde ω é a frequência angular. Apesar de ω ser a mesma em ambas as ondas, os vetores de ondas \mathbf{k}_1 e \mathbf{k}_2 não são necessariamente iguais, pois eles dependem do meio que as ondas atravessam, visto que $|\mathbf{k}_i| = nk$, sendo $i = 1$ e 2 , na equação (2.8). Assim, aplicando o princípio da superposição em \mathbf{E}_1 e \mathbf{E}_2 obtém-se o campo elétrico total. No entanto, não há como medir experimentalmente o campo elétrico por meio de detectores, porém, é possível medir a média temporal da intensidade I de uma onda e esta quantidade física está relacionada com a energia que o feixe de luz transporta e depende do quadrado da amplitude da onda, ou seja, [22]

$$I = \epsilon_0 c \langle |\mathbf{E}|^2 \rangle. \quad (2.9)$$

Nessa relação, ϵ_0 é a permissividade elétrica do vácuo e c a velocidade da luz no vácuo. Substituindo a equação (2.8) na equação (2.9) obtém-se a intensidade da onda resultante no ponto de sobreposição das ondas como

$$\begin{aligned} I_{total} &= \epsilon_0 c \langle \mathbf{E} \cdot \mathbf{E}^* \rangle \\ I_{total} &= \epsilon_0 c \langle (\mathbf{E}_1 + \mathbf{E}_2) \cdot (\mathbf{E}_1^* + \mathbf{E}_2^*) \rangle \\ I_{total} &= \epsilon_0 c [\langle |\mathbf{E}_1|^2 \rangle + \langle |\mathbf{E}_2|^2 \rangle + \langle \mathbf{E}_1 \cdot \mathbf{E}_2^* \rangle + \langle \mathbf{E}_2 \cdot \mathbf{E}_1^* \rangle]. \end{aligned} \quad (2.10)$$

Desde que $I_1 = \epsilon_0 c \langle |\mathbf{E}_1|^2 \rangle$, $I_2 = \epsilon_0 c \langle |\mathbf{E}_2|^2 \rangle$ e os produtos escalares $\langle \mathbf{E}_1 \cdot \mathbf{E}_2^* \rangle$ e $\langle \mathbf{E}_2 \cdot \mathbf{E}_1^* \rangle$ são definidos como

$$\begin{aligned}\langle \mathbf{E}_1 \cdot \mathbf{E}_2^* \rangle &= \langle \mathbf{E}_{01} \cdot \mathbf{E}_{02}^* \rangle e^{i[(\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2) \cdot \mathbf{r} + (\theta_1 - \theta_2)]} e \\ \langle \mathbf{E}_2 \cdot \mathbf{E}_1^* \rangle &= \langle \mathbf{E}_{02} \cdot \mathbf{E}_{01}^* \rangle e^{-i[(\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2) \cdot \mathbf{r} + (\theta_1 - \theta_2)]},\end{aligned}\quad (2.11)$$

é possível simplificar a intensidade total da onda como

$$I_{total} = I_1 + I_2 + 2\sqrt{I_1 \cdot I_2} \cos\phi, \quad (2.12)$$

onde o termo $\phi = (\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2) \cdot \mathbf{r} + (\theta_1 - \theta_2)$. O terceiro termo da equação (2.12) carrega toda informação sobre interferência das ondas eletromagnéticas e é proveniente do produto escalar entre os campos elétricos das duas ondas, como pode ser visto na equação (2.11). Dessa equação retira que se as ondas forem ortogonais, não haverá o termo de interferência da equação (2.12).

Analisando a equação (2.12) percebe-se que se $\cos\phi > 0$ ou $\cos\phi < 0$ o termo de interferência pode fazer com que a intensidade total aumente ou diminua. Portanto, a intensidade total atinge seu valor máximo, no caso de interferência construtiva, quando $\phi = 2m\pi$, enquanto seu valor mínimo é atingido na situação em que $\phi = (2m + 1)\pi$, no caso de interferência destrutiva. Em ambos os casos m é um número inteiro $+1, +2, +3, \dots$. No caso particular em que as intensidades das ondas eletromagnéticas são iguais $I_1 = I_2 = I$ a equação (2.12) se reduz a

$$I_{total} = 2I (1 + \cos\phi). \quad (2.13)$$

2.2.3 Interferência de dois feixes em uma placa paralela

Considere uma placa paralela de material transparente, isotrópica, homogênea com espessura d e índice de refração (n) que seja iluminada por um feixe de luz monocromático, como mostra a Figura 2.2. Nessa situação, as superfícies da placa refletem parcialmente o feixe incidente e o divide em duas partes que se recombina depois num determinado ponto do

espaço. O processo de divisão do feixe e o seu caminho ótico também pode ser visto na Figura 2.2.

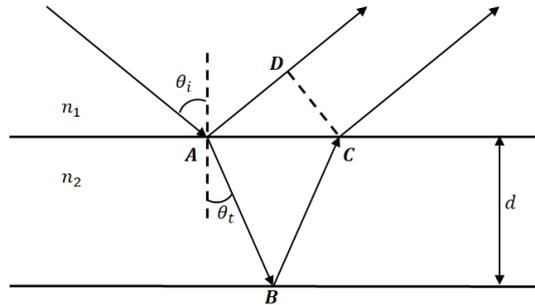


Figura 2.2 – Interferência de dois feixes em uma placa paralela de espessura d , com meios de índices de refração n_1 e n_2 .

Se as duas ondas possuem a mesma frente de onda no segmento \overline{DC} , a diferença do caminho ótico (Δs) entre os dois feixes refletidos, um na primeira e outro na segunda face da placa, é dada por

$$\Delta s = n_2(\overline{AB} + \overline{BC}) - n_1\overline{AD}, \quad (2.14)$$

onde os segmentos $\overline{AB} = \overline{BC} = \frac{d}{\cos \theta_t}$ e $\overline{AD} = 2\overline{AB} \sin \theta_t \sin \theta_i$. Nessas situações, n_1 e n_2 são

os índices de refração dos meios (ar e placa), e θ_i e θ_t são os ângulos de incidência e de refração do feixe. Usando a lei de Snell $n_1 \sin \theta_i = n_2 \sin \theta_t$, a equação (2.14) pode ser reescrita como

$\Delta s = 2n_2 d \cos \theta_t$ e, assim, a diferença de fase $\phi = \frac{2\pi}{\lambda} \cdot \Delta s$ é dada por

$$\phi = \frac{4\pi}{\lambda} (n_2 d \cos \theta_t), \quad (2.15)$$

onde λ é o comprimento de onda do feixe incidente. No caso em que a incidência do feixe for normal essa equação pode ser simplificada para $\phi = \frac{4\pi}{\lambda} n_2 d$.

2.2.4 Determinação de α , dn/dT utilizando interferômetros óticos

A diferença de fase ϕ da equação (2.12) que existe entre duas ondas é o parâmetro essencial na análise de interferência num interferômetro ótico. O primeiro termo de ϕ , $(\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2) \cdot \mathbf{r}$ está relacionado com a diferença no caminho ótico (Δs) das duas ondas, enquanto que o segundo é a diferença de fase inicial que é usualmente considerada nula. A diferença no

caminho ótico pode ocorrer na situação em que as duas ondas se propagam em meios óticos diferente, ou o meio é o mesmo, mas o percurso ótico dos feixes é diferente. O primeiro caso é encontrado no interferômetro de Mach-Zehnder (IMZ) [21] que é basicamente a interferência de dois feixes em que um passa pelo ar e outro por um material com um índice de refração n , enquanto que o segundo caso é observado no interferômetro de Michelson.

A interferência causada por dois feixes, devido a reflexão de suas superfícies, como explicado na seção 2.2.3, é um caso particular de múltiplas reflexões conhecido como etalon ou interferômetro de Fabry-Pérot (IFP) [21]. No caso em que a refletividade da superfície do material é pequena, é uma boa aproximação considerar somente as duas primeiras reflexões e, nesse caso, o padrão de intensidade resultante segue a equação (2.13).

A intensidade observada na interferência de duas ondas com mesma amplitude é descrita pela equação (2.13) e é válida para os interferômetros do tipo Mach-Zehnder e Fabry-Pérot. Nesses interferômetros, as diferenças de fase são definidas como [14]

$$\phi_{MZ} = \frac{2\pi}{\lambda} (n - 1)L \quad (2.16)$$

para o IMZ e

$$\phi_{FP} = \frac{4\pi}{\lambda} nL \quad (2.17)$$

para o IFP. Vale destacar que neste caso, o comprimento e o índice de refração são os mesmos nos dois interferômetros. No caso em que a propriedade física variável do experimento é a temperatura, tanto o n quanto o L do material serão alterados, de modo que as fases ϕ_{MZ} e ϕ_{FP} se tornam dependentes da temperatura. A dependência do n e L com a temperatura é em primeira ordem dada por

$$n = n_0 + \frac{dn}{dT} \Delta T \quad (2.18)$$

sendo dn/dT o coeficiente termo-ótico que depende do coeficiente térmico da polarizabilidade e pelo coeficiente de expansão térmico [23], e

$$L = L_0(1 + \alpha\Delta T), \quad (2.19)$$

onde $\alpha = \frac{1}{L_0} \frac{dL}{dT}$. Para obter a diferença de fase $\Delta\phi(T)$ induzida pela temperatura precisa-se calcular $\Delta\phi(T)_{MZ} = \phi_{MZ}(T_B) - \phi_{MZ}(T_A)$ e $\Delta\phi(T)_{FP} = \phi_{FP}(T_B) - \phi_{FP}(T_A)$ em que T_A e T_B são duas temperaturas obtidas em pontos distintos no padrão de interferência, sendo uma delas localizada no máximo e a outra no mínimo. No caso do IMZ, obtém-se a fase geral ϕ_{MZ} para a temperatura T_A , substituindo as equações (2.18) e (2.19) em (2.16), como:

$$\phi_{MZ}(T_A) = \frac{2\pi}{\lambda} L_0 \left[n_0 + \frac{dn}{dT}(T_A - T) - 1 \right] [1 + \alpha(T_A - T)]. \quad (2.20)$$

Desenvolvendo a equação (2.20) e desprezando os termos de ordens superiores³ em relação a temperatura $(\dots)(T_A - T)^2$, a fase ϕ_{MZ} para T_A pode ser escrita como

$$\phi_{MZ}(T_A) = \frac{2\pi}{\lambda} L_0 \left\{ (n_0 - 1) + \left[(n_0 - 1)\alpha + \frac{dn}{dT} \right] (T_A - T) \right\}. \quad (2.21)$$

Para a temperatura T_B a ϕ_{MZ} é dada por

$$\phi_{MZ}(T_B) = \frac{2\pi}{\lambda} L_0 \left\{ (n_0 - 1) + \left[(n_0 - 1)\alpha + \frac{dn}{dT} \right] (T_B - T) \right\}. \quad (2.22)$$

Assim, fazendo a subtração entre a equação (2.22) e (2.21), a diferença de fase $\Delta\phi_{MZ}$ para diferentes temperaturas no padrão de interferência do IMZ será dada por

$$\Delta\phi_{MZ}(T) = \frac{2\pi}{\lambda} L_0 \left[(n_0 - 1)\alpha + \frac{dn}{dT} \right] (T_B - T_A). \quad (2.23)$$

No caso do IFP, a $\Delta\phi(T)_{FP} = \phi_{FP}(T_B) - \phi_{FP}(T_A)$ é obtida através da substituição das equações (2.18) e (2.19) em (2.17) e seguindo os mesmos passos matemáticos desenvolvidos

³ O uso da aproximação de 1º ordem é devido ao fato de tanto o α e dn/dT serem da ordem de 10^{-6} para materiais vítreos. No termo de 2º ordem em $(T_A - T)^2$ aparece o termo $\left(\alpha \cdot \frac{dn}{dT} \right)$ que resulta em valores da ordem de 10^{-12} , ou seja, 10^{-6} menor que os termos de 1ª ordem.

entre as equações (2.20) e (2.22) para diferentes temperaturas no padrão de interferência do IMZ. Neste caso, a diferença de fase $\Delta\phi_{MZ}(T)$ será dada por

$$\Delta\phi_{FP}(T) = \frac{4\pi}{\lambda} L_0 \left[n_0 \alpha + \frac{dn}{dT} \right] (T_B - T_A). \quad (2.24)$$

Como é observado, $\Delta\phi_{MZ}$ (equação (2.23)) e $\Delta\phi_{FP}$ (equação (2.24)) dependem da diferença de temperatura entre um vale (T_A) e um máximo (T_B) do padrão de interferência, o que indica que as diferenças de fase serão múltiplos de π . Portanto, ao considerar que $\Delta\phi = m\pi$, com $m = 1, 2, 3 \dots$, a equação (2.23) se torna

$$(n_0 - 1)\alpha + \frac{dn}{dT} = \frac{\lambda}{2L_0\Delta T_{MZ}}, \quad (2.25)$$

para o caso do IMZ. Seguindo o mesmo passo para o IFP, a equação (2.24) se torna

$$n_0\alpha + \frac{dn}{dT} = \frac{\lambda}{4L_0\Delta T_{FP}}. \quad (2.26)$$

Subtraindo a equação (2.26) da (2.25), o coeficiente de expansão térmica é dado por [14]

$$\alpha = \frac{\lambda}{2L_0} \left(\frac{1}{2\Delta T_{FP}} - \frac{1}{\Delta T_{MZ}} \right). \quad (2.27)$$

De posse desse resultado, ao substituí-lo na equação (2.26) obtém-se o coeficiente termo-ótico como [14]

$$\frac{dn}{dT} = \frac{\lambda}{2L_0} \left(\frac{n}{\Delta T_{MZ}} - \frac{n-1}{\Delta T_{FP}} \right). \quad (2.28)$$

As equações (2.27) e (2.28) foram apresentadas por Domenegueti *et al.* [14] tendo como os passos matemáticos para obtê-las apresentados neste trabalho desde a equação (2.20) a (2.26). As equações (2.27) e (2.28) relacionam as diferenças de temperatura ΔT^{MZ} e ΔT^{FP} , obtidas por meio dos padrões de interferências de cada interferômetro, com os parâmetros termo-óticos α e dn/dT . Para isso é necessário conhecer o comprimento e o índice de refração do material a temperatura ambiente, assim como, o comprimento de onda do laser utilizado.

O lado esquerdo das equações (2.25) e (2.26) são as definições do coeficiente térmico do caminho ótico definido nas equações (2.3) e (2.5). Nesse momento do texto, podemos relacionar a equação (2.5) como derivada do IMZ, de modo que

$$\left(\frac{ds}{dT}\right)_{MZ} = (n_0 - 1)\alpha + \frac{dn}{dT}. \quad (2.29)$$

Da mesma forma, podemos relacionar a equação (2.3) com o IFP, de modo que

$$\left(\frac{ds}{dT}\right)_{FP} = n_0\alpha + \frac{dn}{dT}. \quad (2.30)$$

As equações (2.27) e (2.28) obtidas mostram como obter os parâmetros α e dn/dT a partir dos padrões de interferências dos interferômetros de FP e MZ. Porém, há situações em que o padrão de interferência não fornece máximos e mínimos suficientes para obter vários valores de ΔT . Assim, se em um padrão de interferência o número de máximo-mínimos for maior que ~ 10 , os valores de ΔT podem ser inseridos diretamente nas equações (2.27) e (2.28) para obter os valores de α e dn/dT em função da temperatura. No entanto, se o número de máximos-mínimos for pequeno, é mais apropriado calcular a fase ϕ da equação (2.13) invertendo a função cosseno. Esse procedimento foi proposto neste trabalho, pois como será discutido nos resultados, as amostras deste trabalho apresentam uma pequena quantidade de máximos e mínimos no interferograma. Nesta situação, é necessário normalizar o padrão de interferência entre -1 e +1 e adicionar um fator 2π após cada máximo consecutivo. O detalhe deste procedimento pode ser visto no apêndice B. Com este procedimento, as curvas interferométricas podem ser transformadas em curvas suaves, cuja derivada em relação à temperatura é proporcional ao ds/dT . No caso do IFP tem-se

$$\frac{d\phi^{FP}}{dT} = \frac{4\pi L}{\lambda} \left(\frac{ds}{dT}\right)_{FP}, \quad (2.31)$$

e para o IMZ

$$\frac{d\phi^{MZ}}{dT} = \frac{2\pi L}{\lambda} \left(\frac{ds}{dT}\right)_{MZ}. \quad (2.32)$$

Assim, por meio da derivada da fase com a temperatura o cálculo de α e dn/dT em uma faixa específica de temperatura se torna possível, independentemente da quantidade de máximos e mínimos no padrão de interferência. Para isso, depois de obter os valores do $\left(\frac{ds}{dT}\right)_{MZ}$ e $\left(\frac{ds}{dT}\right)_{FP}$, utiliza-se as definições da equação (2.27) a (2.30), para obter os valores de $\alpha(T)$ e $dn/dT(T)$ como

$$\alpha(T) = \left(\frac{ds}{dT}\right)_{FP} - \left(\frac{ds}{dT}\right)_{MZ} \quad (2.33)$$

e

$$\frac{dn}{dT}(T) = n \left[\left(\frac{ds}{dT}\right)_{MZ} - \left(\frac{ds}{dT}\right)_{FP} \right] + \left(\frac{ds}{dT}\right)_{FP} . \quad (2.34)$$

Vale ressaltar que estas duas equações são apenas uma forma de reescrever as equações (2.27) e (2.28) em termo dos coeficientes térmicos do caminho ótico ds/dT . Além disso, os erros dos parâmetros dn/dT e α são calculados a partir da combinação das incertezas do comprimento, temperatura e do índice de refração.

2.3 Espectroscopia de Lente Térmica

A técnica espectroscópica de lente térmica (LT) faz parte de um grupo de métodos e técnicas denominados de espectroscopia fototérmica que possuem como princípio fundamental a absorção da luz por uma amostra que a partir disso resulta numa mudança de seu estado térmico. Ou seja, essas técnicas permitem a detecção de processos não radiativos que se relaciona com a fração da energia que é absorvida e convertida em calor [24]. Esse efeito ocorre, pois nem toda a luz absorvida é emitida radiativamente, isso gera uma mudança na temperatura da amostra a partir da energia convertida em calor.

Na técnica de LT a amostra é aquecida pela radiação de um feixe laser de excitação com um perfil gaussiano de modo TEM₀₀ (distribuição transversal de ordem zero da intensidade do feixe gaussiano) como mostra a Figura 2.3. O aquecimento local na amostra ao longo do feixe laser se comporta como uma fonte de calor e induz uma distribuição radial de temperatura $\Delta T(r,t)$, que é obtida teoricamente resolvendo a equação de difusão do calor não homogênea [25]. Esse aquecimento é gerado por todas as transições não radiativas que ocorreram no material após absorver a luz incidente. Como uma parcela da luz absorvida é emitida radiativamente, o restante da energia é convertida em calor gerando o aquecimento que provoca a distribuição de temperatura $\Delta T(r,t)$. A variação gradual da temperatura irá produzir na amostra uma variação no índice de refração com formato espacial de uma lente. Assim, utilizando outro feixe laser que atravessa a amostra, com um diâmetro maior que o do feixe de excitação, irá sofrer alteração no seu caminho ótico. Essa variação do índice de refração faz com que a amostra se comporte como um elemento ótico, fazendo com que o feixe de prova sofra um atraso ou um avanço de fase. Como a lente é formada a partir de efeitos térmicos ela é conhecida como lente térmica.

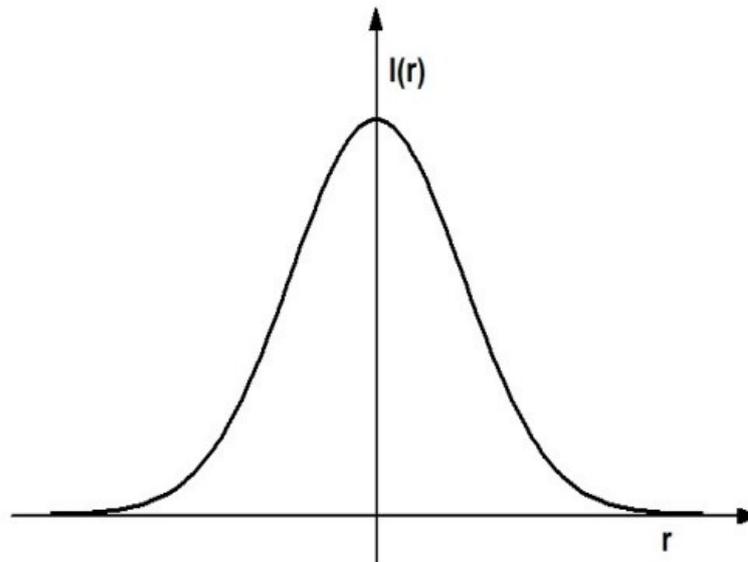


Figura 2.3 - Distribuição gaussiana da intensidade de um feixe laser com a coordenada radial.

A variação do índice de refração provocada pelo gradiente de temperatura, que faz a amostra se comportar como uma lente e provoca uma diferença de fase no feixe de prova, pode ser escrita como [26]

$$n(r, t) = n_0 + \frac{dn}{dT} \Delta T(r, t), \quad (2.35)$$

onde ΔT é a distribuição de temperatura gerado pelo feixe laser e n_0 o índice de refração do material a temperatura ambiente.

O sinal do parâmetro dn/dT na equação (2.35) indica se o índice de refração irá diminuir ou aumentar com a temperatura. Lembrando que o índice de refração é dado pela razão entre a velocidade da luz no vácuo e a velocidade da luz no meio em que se propaga, isso indica que conforme o índice de refração aumenta a velocidade da luz no meio diminui e o centro do feixe de prova sofre um atraso. Se o índice de refração diminuir a velocidade da luz no meio então aumenta e o centro do feixe de prova ganha uma fase. Os dois casos podem ser vistos na Figura 2.4 (a) e (b), respectivamente.

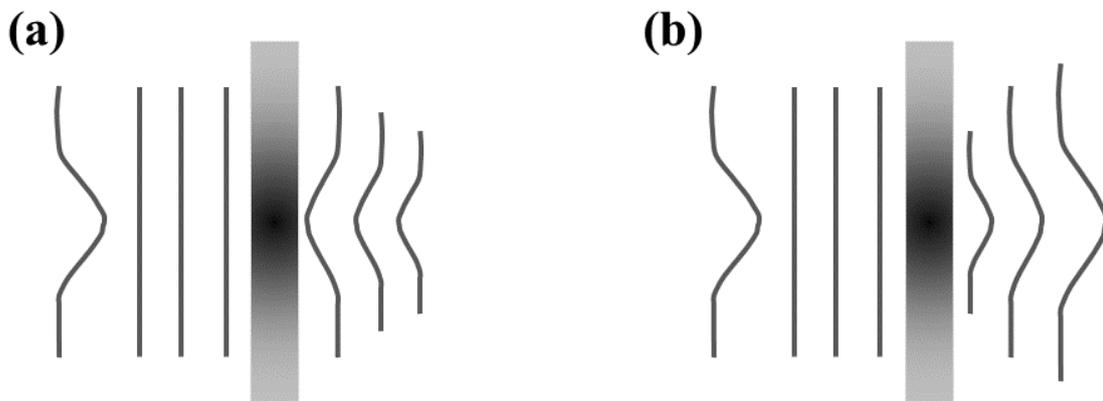


Figura 2.4 - Transmissão de um feixe gaussiano num material com índice de refração (a) aumentando radialmente com a temperatura, de comportamento semelhante ao de uma lente convergente e (b) diminuindo radialmente com a temperatura de modo que o caminho ótico do centro do feixe é semelhante ao de uma lente divergente.

No caso de um material sólido, isotrópico e de espessura L , o sinal de LT é proporcional a variação no comprimento do caminho ótico $S(r, t) = n(r, t)L$ com a temperatura, representado por $(ds/dT)_{LT}$. O parâmetro ds/dT contabiliza as variações com a temperatura do índice de refração, do coeficiente de expansão térmica linear e do coeficiente de stress térmico da amostra. No caso em que o diâmetro da amostra é muito maior que sua espessura o valor do $(ds/dT)_{LT}$ é dado pela equação (2.6) e diferenciado pelos outros coeficientes térmicos do caminho ótico pelo subscrito LT. Portanto, assim como discutido para o dn/dT , o valor do $(ds/dT)_{LT}$ para amostras sólidas pode ser negativo ou positivo, resultando na formação da LT do tipo divergente ($ds/dT < 0$) ou convergente ($ds/dT > 0$), respectivamente. No entanto, como discutido na seção 2.1, existem diferentes maneiras de representar o parâmetro ds/dT . Em geral ele é constituído pela soma dos termos de: variação do índice de refração e do volume da amostra com a temperatura. Sendo assim, o $ds/dT > 0$ ocorre quando a variação de volume é superior a variação do índice de refração com a temperatura, enquanto para $ds/dT < 0$ é o processo inverso.

Esse efeito ótico e térmico é denominado lente térmica (LT) e foi primeiramente reportado por Gordon e colaboradores em 1965 [27] quando observaram um transiente na

intensidade do sinal do laser após passar por uma amostra transparente colocada na cavidade de um laser de He-Ne. Aqui vale lembrar que o laser tinha sido desenvolvido há uns 5 anos em 1960 e esses estudos estavam no auge. A mudança observada no sinal ocorria pela divergência do feixe laser ao passar pela amostra. Após a verificação do efeito de LT, houve sucessivos trabalhos para encontrar uma teoria que descrevesse perfeitamente o resultado, assim como o desenvolvimento de um aparato experimental de fácil execução e sensível a valores pequenos de absorção, ou seja, sinais transientes de baixa intensidade. Ao longo dos anos destacou-se os trabalhos desenvolvidos por Whinnery e Hu [28], Sheldon *et al.* [25] e por fim Shen *et al.* em 1992 [29], que desenvolveram um modelo teórico e propuseram um aparato experimental que são utilizados até hoje. Nessa abordagem o efeito de LT é analisado com a utilização de dois feixes: um feixe de excitação (contínuo ou pulsado), de maior intensidade que provoca o efeito de LT, enquanto um segundo feixe de menor intensidade, chamado de feixe de prova, verifica o efeito causado pela fonte de excitação. Essa abordagem experimental é conhecida como feixe duplo no modo descasado e é conhecida por colocar a amostra na cintura do feixe de excitação afastada por uma distância Z_1 da cintura do feixe de prova, como descrito na Figura 2.5.

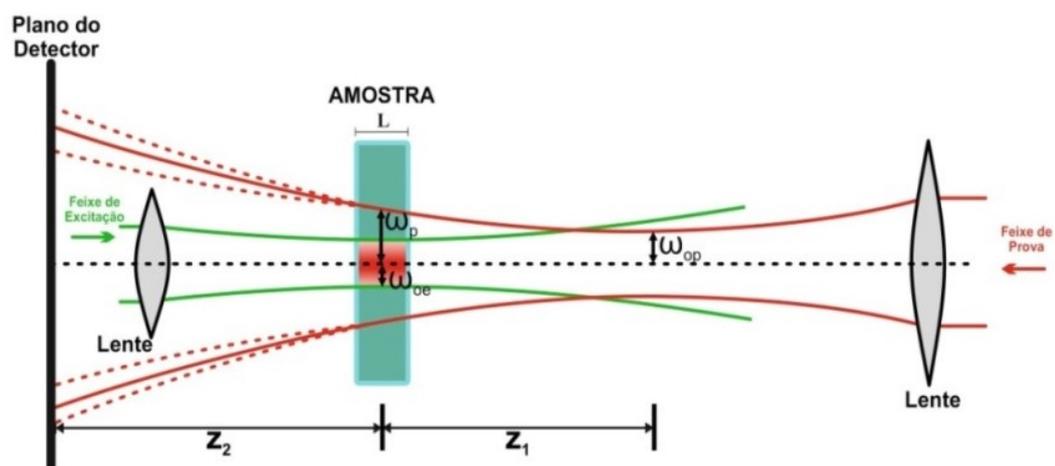


Figura 2.5 - Arranjo da posição geométrica dos feixes de excitação e prova na configuração do experimento de LT com feixe duplo no modo descasado. Z_1 é a distância da amostra a cintura do feixe de prova. Z_2 é a distância da amostra ao plano do detector e deve ser muito maior que o parâmetro confocal Z_c do laser de excitação. ω_{0e} e ω_{0p} são os raios do feixe de excitação e de prova e ω_p o raio do feixe de prova na posição da amostra.

Como pode ser visto na Figura 2.5 os feixes de excitação e de prova localizados na posição da amostra possuem diâmetros diferentes, tendo a maior cintura o feixe de prova. A distância que o feixe de prova é propagado no campo distante é dada pelo parâmetro Z_2 , enquanto Z_1 é a distância da amostra até a cintura do feixe de prova. As linhas pontilhadas vermelhas do feixe de prova após passar pela amostra representam a resposta da LT formada que pode ter um sinal convergindo/divergindo, dependendo do sinal do $(ds/dT)_{LT}$.

No modelo proposto por Shen e colaboradores em 1992 [29] foi derivado uma expressão para a intensidade do centro do feixe de prova no detector, de acordo com a teoria de difração de Fresnel-Kirchhoff, dada por

$$\frac{I(t)}{I(0)} = \left\{ 1 - \frac{\theta}{2} \tan^{-1} \left[\frac{2mV}{[(1+2m)^2 + V^2] \frac{t_c}{2t} + 1 + 2m + V^2} \right] \right\}^2, \quad (2.36)$$

onde

$$m = \left(\frac{\omega_p}{\omega_{0e}} \right)^2, \quad V = \frac{Z_1}{Z_c}, \quad \text{com } Z_c \ll Z_2, \quad (2.37)$$

são parâmetros geométricos que dependem da montagem experimental. Os parâmetros ω_{0e} e ω_p representam a cintura dos feixes de excitação e de prova localizado na posição da amostra e Z_c o parâmetro confocal do feixe de prova. A intensidade $I(t)$ é o sinal transiente e $I(0)$ é o sinal quando t ou θ for zero. Os principais parâmetros a serem retirados da equação (2.36) são

$$t_c = \frac{\omega_{0e}^2}{4D} \quad (2.38)$$

e

$$\theta = - \frac{PAL_{eff}}{k\lambda_p} \left(\frac{ds}{dT} \right)_{LT} \varphi. \quad (2.39)$$

O primeiro parâmetro está relacionado com a rapidez que a LT é formada e depende da cintura do feixe de excitação e da difusividade térmica (D) do material. Já o parâmetro θ está relacionado a diferença de fase induzida no feixe de prova após ter atravessado a amostra e é

dependente da potência do feixe de excitação (P), do coeficiente de absorção ótica (A), espessura da amostra (L), do comprimento de onda do feixe de prova (λ_p), da condutividade térmica (K), da espessura efetiva da amostra $L_{eff} = (1 - e^{-AL})/A$, da fração de energia absorvida convertida em calor (φ) e do coeficiente térmico do caminho ótico $(ds/dT)_{LT}$ definido na equação (2.6). A equação (2.39) normalmente é normalizada pela potência absorvida (P_{abs}) e escrita como [30]

$$\theta = -\frac{\theta}{P_{abs}} = C_{LT}\varphi \quad \text{com} \quad C_{LT} = \frac{1}{K\lambda_p} \left(\frac{ds}{dT} \right)_{LT}, \quad (2.40)$$

onde θ é a amplitude do sinal de LT normalizado por P_{abs} e C_{LT} é uma constante que depende do comprimento de onda do feixe de prova, da condutividade térmica do material e do coeficiente de variação do caminho ótico térmico, o que indica que essa constante não depende da concentração dos dopantes na matriz hospedeira. A potência absorvida P_{abs} é determinada por [31,32]

$$P_{abs} = \frac{P_{inc}(1 - R)[1 - \exp(-AL)]}{[1 - R\exp(-AL)]}, \quad (2.41)$$

em que P_{inc} é a potência incidente do feixe do laser de excitação, A é o coeficiente de absorção, R é a refletância e L a espessura da amostra. O denominador da equação (2.41) desconta as reflexões internas do feixe de excitação dentro da amostra. O termo φ que aparece na fase θ , conhecido como eficiência térmica, representa a fração de energia absorvida pelo material que é transformada em calor. Para amostras não luminescentes toda essa energia é convertida em calor, ou seja, $\varphi = 1$. Considerando os casos de amostras fotoluminescentes com apenas um nível emissor, esse parâmetro pode ser determinado e escrito como $\varphi = 1 - \eta(\lambda_{em})^{-1}\lambda_{exc}$. Nessa relação, $\langle \lambda_{em} \rangle$ é comprimento de onda médio de emissão, λ_{exc} o comprimento de onda do feixe de excitação e η a eficiência quântica da luminescência do nível emissor.

2.3.1 Eficiência quântica da luminescência

A eficiência quântica da luminescência (η) é uma das propriedades físicas mais importantes de materiais fotoluminescentes e é usualmente definida como a razão entre a taxa de emissão radiativa ($W_{rad} = \tau_{rad}^{-1}$) e a taxa de emissão total ($W_{total} = \tau_{exp}^{-1}$) do nível emissor dada por [33],

$$\eta = \frac{W_{rad}}{W_{total}} = \frac{\tau_{exp}}{\tau_{rad}}, \quad (2.42)$$

sendo τ_{exp} o tempo de vida experimental e τ_{rad} o tempo de vida radiativo que pode ser calculado utilizando a teoria de Judd-Ofelt (JO) que utiliza em sua estrutura matemática a força do oscilador, uma quantidade que expressa a probabilidade de absorção e emissão de transições óticas entre níveis de energia dos íons terras-raras [34].

É esperado que a luz absorvida seja totalmente emitida na forma de radiação eletromagnética, o que significa uma eficiência quântica máxima. Porém, uma parcela da energia absorvida pelo material pode ser transferida entre pares de íons dopantes e/ou convertida em calor, o que significa a ocorrência de processos não radiativos que depende da matriz hospedeira e dos íons dopantes. Esse efeito aliado ao fato de alguns materiais não possuírem boas propriedades mecânicas e fototérmicas [35] faz com que o valor da η reduza de forma mais significativa. Tais resultados são indesejáveis quando se estuda materiais com o objetivo de aplicação em laser.

Mudanças no valor da η estão relacionadas com alterações no valor do τ_{exp} do estado metaestável do íon estudado. Assim, uma diminuição no valor de τ_{exp} com a concentração dos íons terras-raras [15] e com a temperatura [36,37] são indícios de que o valor da η do material também esteja decrescendo [38,39], devido ao aumento das transições não radiativas no material.

2.4 O íon terra-rara Nd³⁺

O íon neodímio (Nd) faz parte de um grupo de elementos químicos denominados historicamente por terras-raras (TR)⁴. Esse termo teve origem devido à dificuldade encontrada na época em separar os óxidos TR dos outros minerais quando encontrados na natureza. Com a evolução tecnológica e aprimoramento das técnicas de separação desses minerais com o intuito de obtê-los puros, percebeu-se que esses elementos considerados raros são mais abundantes na natureza, com exceção do promécio, do que muitos outros elementos químicos [40].

Os elementos TR possuem número atômico desde 57 até 71 e pertencem ao grupo lantanídeo na tabela periódica. A distribuição eletrônica dos átomos é de suma importância para entender as propriedades de cada elemento de forma a comparar suas propriedades. Na forma de íons os TR podem apresentar estados de oxidação 2+, 3+ ou 4+. No entanto, em geral a valência +3 é a forma mais estável e abundante [35]. Nessa forma estável o íon Nd³⁺ tem como configuração eletrônica $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 4f^3$ e como pode ser visto a sua camada $4f$ não é totalmente preenchida. Assim, devido a isso surgem as propriedades de absorção e emissão de suas transições eletrônicas. Além disso, os elétrons dessa camada $4f$ são blindados pelos elétrons das camadas externas $5s$ e $5p$, o que permite que os íons TR não sintam uma influência significativa do meio externo. No entanto, esse efeito de blindagem é reduzido com o aumento do número de elétrons na subcamada $4f$ [41]. Em suma, a Figura 2.6 mostra de forma ilustrativa essas características dos íons TR.

⁴ Os TR, conforme definido pela União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), correspondem aos 15 elementos da tabela periódica do grupo lantanídeos (do Lantânio ao Lutécio), incluindo os elementos Ítrio e o Escândio, por exibirem propriedades similares. Porém, normalmente é discutido somente os lantanídeos.

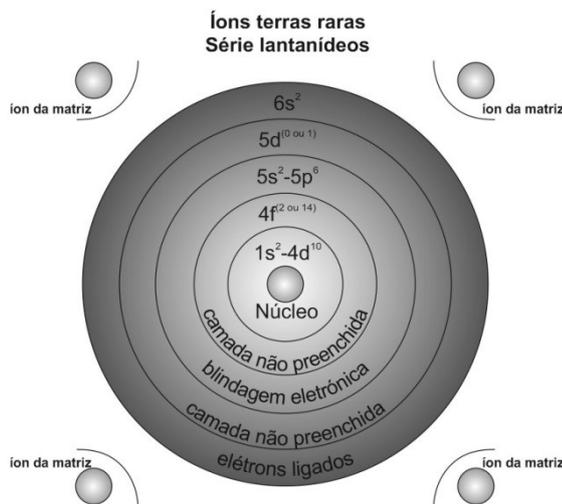


Figura 2.6 - Imagem meramente ilustrativa da estrutura atômica dos íons TR. Adaptado da ref. [41].

Dentre os íons TR³⁺, o íon Nd³⁺ foi o primeiro íon a ser usado como meio ativo de laser e continua sendo o mais sucedido por dopar diversas matrizes hospedeiras [4,35]. Pelos bons resultados e grande potencial, há inúmeros estudos com esse íon com o intuito de encontrar o melhor material que forneça condições para que as propriedades óticas do íon Nd³⁺ sejam ampliadas. Por exemplo, materiais em que a eficiência quântica do íon Nd³⁺ seja constante com a temperatura.

Na Figura 2.7 são apresentados os níveis de energia do íon Nd³⁺ e suas transições radiativas quando excitados com um laser emitindo em 532 nm. Quando inseridos em matriz vítrea ou cristalina mudanças nos níveis de energias podem ser induzidas alterando os valores dos comprimentos de onda de emissão. Vale ressaltar que os níveis de energia sofrem uma separação, devido ao efeito Stark, em subníveis com pouco espaçamento chamados de componentes Stark da ordem de 100 cm⁻¹ [42–44]. Esse efeito ocorre tanto em cristais quanto em vidros dopados esses íons. Tanto na Figura 2.7 quanto no decorrer do texto é utilizado uma notação espectroscópica para denominar cada nível de energia do íon Nd³⁺. A forma geral dessa notação é dada por ^{2S+1}L_J, onde *S* e *L* são os números quânticos de spin e orbital respectivamente,

sendo que L é designado por S, P, D, F, G, H, I, K, etc., para representar $L = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7$, etc., respectivamente, e por fim J o momento angular total.

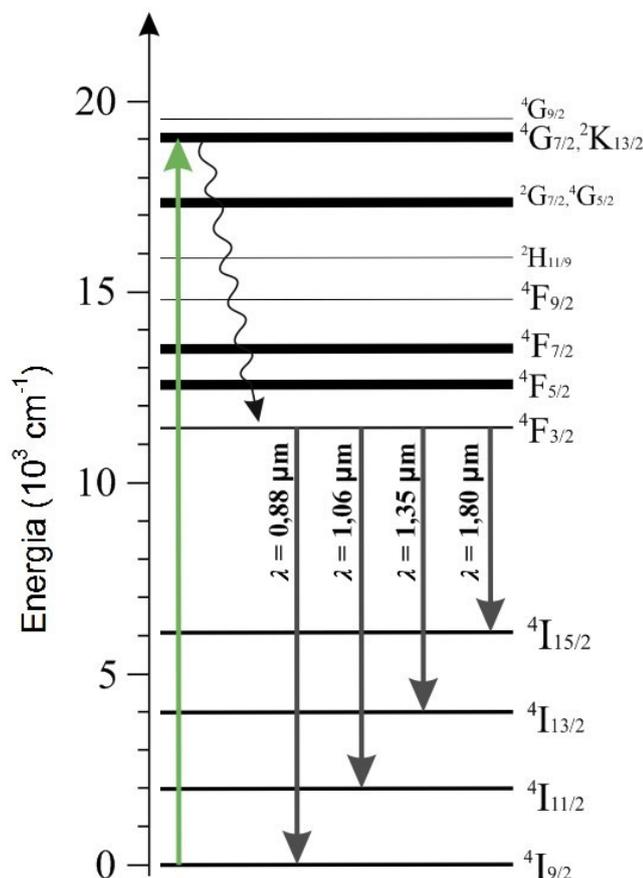


Figura 2.7 - Níveis de energia do íon terra-rara Nd^{3+} e suas linhas de emissões radiativa quando bombeado por um laser emitindo em 532 nm.

De acordo com a Figura 2.7 o estado fundamental é o nível ${}^4\text{I}_{9/2}$ com energia zero. Os níveis de energia acima dele são os possíveis estados excitados. Como exemplo, a seta ascendente representa um comprimento de onda de 532 nm que o íon Nd^{3+} absorve e promove os elétrons, antes no estado fundamental, para um estado excitado. O estado metaestável, de onde ocorrem as emissões radiativas, é o ${}^4\text{F}_{3/2}$ e possui um tempo de vida radiativo que varia desde 200-1200 μs , dependendo do material hospedeiro [45]. A partir do estado excitado (ou outro que esteja acima do nível ${}^4\text{F}_{3/2}$) a população de elétrons antes nesse nível decai não radiativamente para o nível ${}^4\text{F}_{3/2}$. Desse nível ocorrem as quatro transições radiativas (setas

descendentes): ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (1,80 μm), ${}^4I_{13/2}$ (1,35 μm), ${}^4I_{11/2}$ (1,06 μm) e ${}^4I_{9/2}$ (0,88 μm), sendo a transição ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ aquela com maior probabilidade.

2.5 Vidros fosfatos

Os vidros⁵ são materiais conhecidos há muito tempo, sendo considerado pelos pesquisadores como um dos materiais mais antigos da humanidade [47,48]. Segundo Zarzycki [44], o vidro é um sólido não cristalino obtido pelo congelamento de um líquido sem se cristalizar, que apresenta o fenômeno de transição vítrea (T_g). Nesta temperatura ocorre uma mudança na curva do diagrama de fase vidro-cristal e faz com que o líquido que forma o vidro sofra um resfriamento rápido e se solidifique rapidamente. Por ele ser um sólido não cristalino seus átomos estão dispostos desordenadamente, mas com uma certa ordem de curto alcance. Diferentemente, os átomos dos sólidos cristalinos estão dispostos ordenadamente, o que indica ordem de longo alcance [49].

Ano a ano diversos tipos de vidros com propriedades distintas são desenvolvidos. Sua utilização compreende diversas áreas que englobam materiais como vidros de proteção contra raios-X e micro-ondas, vidros com aplicação em energia solar, vidros automotivos, entre outros [50]. Também são desenvolvidos estudos de suas propriedades térmicas e óticas para aplicações em fibra ótica, guia de onda, meio ativo de laser e etc., o que motiva pesquisadores a executarem pesquisas nesse campo.

Dentre a vasta classe de vidros desenvolvidos com o intuito de utilizá-los como meio ativo de laser, o vidro fosfato (VF) é um dos mais estudados. Essa matriz vítrea quando feita somente a partir do óxido formador (P_2O_5) possui uma maior transmitância da radiação

⁵ Mais informações sobre a história dos vidros podem ser encontradas na ref. [46].

eletromagnética do ultravioleta ao infravermelho próximo. Além disso, apresenta um maior coeficiente de expansão linear e uma menor temperatura de fusão [51,52], quando comparado aos vidros silicato e borato [53]. A estrutura e as propriedades dos VF dependem da quantidade de fosfato, sendo possível dividir esta classe de vidros em grupos como: ultra-fosfato (> 50 mol% P_2O_5), meta-fosfato (50 mol% P_2O_5), piro-fosfato (33 mol% P_2O_5) e orto-fosfato (25 mol% P_2O_5 ou menos) [54]. Cada grupo consiste em unidades de estrutura Q^3 , Q^2 , Q^1 ($(P_2O_7)^{4-}$ dímero) e Q^0 , respectivamente, em que as unidades Q^p , p é o número de oxigênios conectados aos tetraedros PO_4 , que forma a rede vítrea dos VF. Dependendo da unidade Q^p , a rede vítrea desses vidros pode ser tridimensional, cadeias lineares e tetraedros PO_4 isolados com 3 oxigênios não ligados (NBO) [54,55].

Os VF possuem baixa resistência química [56], que é superada com a adição de óxidos intermediários e modificadores de rede vítrea junto ao óxido formador. O acréscimo desses óxidos permite aumentar as propriedades químicas e mecânicas, assim como alterar a T_g dos VF [34,52,55,57]. Por exemplo, a adição de Al_2O_3 a nos vidros à base de fosfato aumenta as ligações cruzadas entre as unidades PO_4 formando ligações do tipo Al-O-P, que são mais covalentes do que as ligações P-O-P com um efeito direto nas propriedades desses vidros como durabilidade química, densidade, temperatura de transição vítrea (T_g) e coeficiente de expansão térmica (α) [58,59]. Por outro lado, a adição de óxidos de metal alcalino como K_2O e Na_2O resulta na conversão de redes tridimensionais do PO_4 em cadeias lineares, rompendo as ligações P-O-P, criando NBO e formando as ligações P-O-Na ou P-O-K que são mais fracas do que as ligações P-O-Al [54,59]. Essas alterações na composição química dos VF permitiram, ao longo dos anos, diversas aplicações como selantes herméticos, hospedeiros de resíduo nuclear, dispositivos óptico-eletrônicos e hospedeiro de íons TR para meio ativo de laser, devido a sua alta solubilidade que permite acomodar altas concentrações de íons e ainda se manter amorfos comparados com outros óxidos vítreos [50,51,55].

Para a grande maioria dos vidros fosfatos os parâmetros termo-óticos D , K , α , dn/dT e ds/dT são similares, mostrando uma reação direta com do óxido formador P_2O_5 com esses parâmetros [60]. Além disso, quando dopados com o íon terra-rara Nd^{3+} , apresentam alta eficiência quântica da luminescência em pequenas concentrações [37,38,60]. Isso está diretamente relacionado a pequena taxa de decaimentos não radiativos que ocorrem nessas matrizes, visto que a média da energia de fônons é pequena e abaixo da diferença de energia entre os níveis de energias do íon Nd^{3+} por onde ocorre as emissões radiativas.

Além das propriedades citadas acima, os vidros fosfatos ainda apresentam a possibilidade de se tornar atérmico. Isso é possível, pois esses vidros possuem dn/dT negativo e α sempre positivo, de modo que o efeito da variação do índice de refração compensa o efeito de expansão da amostra apresentando assim ds/dT nulo. Ou seja, em um material atérmico o caminho ótico de um feixe laser ao passar pelo material não é sensível a temperatura. Essa propriedade é importante, pois no caso de aplicação de meio ativo de laser reduz a zero as distorções óticas induzidas por variações térmicas na matriz vítrea [61]. Tais efeitos causam danos mecânicos no meio ativo afetando no desempenho do laser. O interesse nos vidros fosfatos atérmicos se torna relevante visto que esses vidros dopados com o íon Nd^{3+} são utilizados para aplicações em laser de alta energia/alta potência, como discutido por Campbell *et al.* [62].

2.5.1 O vidro fosfato - 40P₂O₅-20Al₂O₃-35Na₂O-5K₂O

Sabendo dessas propriedades dos VF, desde 2009 está sendo executado, pelo nosso grupo GPOTM e colaboradores, um estudo na matriz vítrea fosfato com a seguinte composição nominal em mol% de 40P₂O₅-20Al₂O₃-35Na₂O-5K₂O [15,34,63]. Os resultados mostraram que essa matriz é uma excelente hospedeira de íons terras raras, apresenta alta transparência desde o ultravioleta até o infravermelho próximo. Além disso, possui baixa energia de fônons e baixa

densidade de hidroxilas, o que permite obter um alto valor de eficiência quântica da luminescência (~90%) em pequenas concentrações de Er^{3+} e Nd^{3+} da mesma ordem do cristal Nd:YAG. O coeficiente térmico do caminho ótico $(ds/dT)_{\text{LT}}$ dessa matriz obtido pela técnica de lente térmica é da ordem de $1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Esse valor é baixo e menor que o do vidro fosfato atérmico Q98 da empresa *Kigre* próximo de $1.31 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ obtido pelo mesmo procedimento por Jacinto *et al.* [30].

A partir desses resultados, foi ampliado o estudo nessa matriz buscando avaliar os parâmetros termo-óticos em função da temperatura [37,64]. Os resultados mostraram que esse vidro apresenta uma reorganização estrutural reversível próximo da temperatura ambiente, devido à uma possível expansão térmica negativa, e que está em acordo com os resultados de difusividade térmica em função da temperatura obtido via técnica de LT e medida de calorimetria diferencial de varredura (DSC). Além disso, realizamos um estudo em função da temperatura desde 298 K até 438 K [37] e mostramos que a eficiência quântica da luminescência desse material quando dopado com o íon Nd^{3+} fica constante no intervalo de temperatura entre 313 K e 393 K. Isso é importante visto que o meio ativo durante o funcionamento do laser sofre aquecimento. Durante o meu trabalho de mestrado, ampliamos a faixa de análise da temperatura desde 80 K até 480 K e utilizando a técnica de LT encontramos que essa matriz $40\text{P}_2\text{O}_5-20\text{Al}_2\text{O}_3-35\text{Na}_2\text{O}-5\text{K}_2\text{O}$ apresenta uma região atérmica ($ds/dT = 0$) próximo de 180 K [16,17]. Além disso, próximo dessa temperatura a difusividade térmica apresenta uma descontinuidade em seu valor decrescendo por um fator de 9, entre 160 K e 200 K. Essa mudança no valor de D provavelmente está relacionada a uma mudança estrutural do material próximo dessa temperatura, visto que comportamento similar é visto em outros materiais próximos da transição vítrea [65,66].

Capítulo 3

MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo será discutido a preparação das amostras e os detalhes experimentais das técnicas de interferometria ótica, técnica de Lente térmica, e fotoluminescência e tempo de vida.

3.1 Amostras utilizadas

Como discutido no capítulo 2 (seção 2.5.1), o vidro fosfato com a composição química $40\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 20\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 35\text{Na}_2\text{O} \cdot 5\text{K}_2\text{O}$ (mol%) foi bastante estudada na última década no Grupo de propriedades óticas e térmicas de materiais (GPOTM) [15,34,37,63,64]. Durante o desenvolvimento do meu trabalho de mestrado [17] foi observado, via técnica de LT, que essa matriz apresenta um comportamento atérmico ($ds/dT \sim 0$) próximo de 180 K. Assim, de modo a cumprir o objetivo desse trabalho de doutorado, buscou-se na literatura trabalhos relacionados a mudança na composição química de vidros fosfatos que permitisse deslocar o efeito atérmico observado para a temperatura ambiente. Foi utilizado como referência o trabalho desenvolvido por Lee e Taylor [67] em que estudaram o sistema vítreo $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ variando sua composição química. Nesse trabalho, os autores analisaram 3 conjuntos de amostra em que a porcentagem de dois óxidos foi alterada, mantendo fixa o óxido que faltava. Por exemplo, em

um dos conjuntos o P_2O_5 foi mantido fixo, alterando a quantidade em mol% dos óxidos K_2O e Al_2O_3 . Com essa variação, os autores observaram que aumentando o K_2O e reduzindo o Al_2O_3 nas amostras o α aumentava e era sempre positivo, enquanto o dn/dT se tornava mais negativo. Esse resultado nos norteou para o processo de síntese das amostras estudadas nesta tese de doutorado.

Como podemos observar o sistema vítreo $P_2O_5 \cdot Al_2O_3 \cdot Na_2O \cdot K_2O$ utilizado é semelhante ao sistema vítreo estudado por Lee e Taylor [67], sendo a diferença o acréscimo do Na_2O e a concentração dos óxidos P_2O_5 , Al_2O_3 e K_2O na composição química. Com essas considerações, a síntese das matrizes desse trabalho foi feita aumentando a quantidade de K_2O e reduzindo o Al_2O_3 , mantendo P_2O_5 e Na_2O fixos, com a seguinte estequiometria $40P_2O_5 \cdot (25-x)Al_2O_3 \cdot 35Na_2O \cdot xK_2O$, onde $x = 0; 5; 7,5; 10; 12,5; 15; 17,5$ e 20 (mol%), conforme descritas na Tabela 3.1. A fim de obter a difusividade térmica e a eficiente quântica destas amostras, foi feito uma dopagem com 1% em peso de Nd_2O_3 . Esta dopagem permitiu realizar medidas de tempo devida, luminescência e lente térmica.

Tabela 3.1 – Composição química utilizada no sistema vítreo fosfato $P_2O_5 \cdot Al_2O_3 \cdot Na_2O \cdot K_2O$ pura (conjunto 1) e dopadas com 1 % em peso de Nd_2O_3 (conjunto 2).

Composição (mol%)					
Amostras	P_2O_5	Al_2O_3	Na_2O	K_2O	Peso %
PAN5K	40	20	35	5	
PAN7.5K	40	17,5	35	7,5	
PAN10K	40	15	35	10	+1 Nd_2O_3
PAN12.5K	40	12,5	35	12,5	
PAN15K	40	10	35	15	

As matrizes vítreas $P_2O_5 \cdot Al_2O_3 \cdot Na_2O \cdot K_2O$ foram sintetizadas pelo professor Dr. Noelio Oliveira Dantas no Laboratório de Novos Materiais Isolantes e Semicondutores no INFIS da UFU. No processo de síntese foram utilizados os reagentes P_2O_5 (99,9%), Al_2O_3 (99,5%), Na_2CO_3 (99,5%) e K_2CO_3 (99%) como matéria prima. O processo utilizado foi o método de

fusão em atmosfera normal com as seguintes etapas de aquecimentos: 300 °C/24 h, 1000°C/15 min e 1350 °C/30 min. Os pós reagentes foram fundidos dentro de cadinhos de sílica revestidos de porcelana e teve-se o cuidado de observar em cada etapa se as superfícies internas dos cadinhos não eram atacadas no processo. Essa análise é útil para evitar contaminação das amostras. Após essa etapa, as amostras resultantes das fusões, cada uma em um novo cadinho (pois eles não são reutilizados), foram pulverizadas e acrescentado 1% em peso de Nd_2O_3 resultando nas amostras dopadas. Esse processo é utilizado para todos as situações em que é feito a dopagem dos materiais. Assim, as amostras foram obtidas a partir de uma segunda fusão dos pós, cada matriz em um cadinho. Esta metodologia visa eliminar a possibilidade de formação de nano e microbolhas. Por fim, o líquido resultante do processo de fusão é despejado e resfriado entre placas de grafite de modo a obter as amostras. Após isso, elas são tratadas termicamente por 2 dias a 350 °C para reduzir a tensão interna criada no processo de resfriamento rápido.

Cada reagente utilizado na síntese possui uma característica que permite a obtenção do tipo de sistema vítreo que se deseja. Nesse caso, o sistema vítreo resultou da combinação do óxido formador de rede, P_2O_5 , com o acréscimo dos óxidos modificadores de rede, Na_2O e K_2O , e um óxido intermediário, Al_2O_3 . O P_2O_5 é ópticamente transparente e aumenta a estabilidade térmica, porém, não possui resistência higroscópica suficiente para ser utilizado sozinho. Assim, é necessário adicionar os óxidos de Al_2O_3 e K_2O para aumentar a resistência química, reduzindo o grupo hidroxila OH^- e melhorar as propriedades mecânicas. O Na_2O contribui para reduzir o ponto de fusão e aumenta a homogeneidade do sistema vítreo pela redução de defeitos e bolhas.

Antes de serem feitas as caracterizações espectroscópicas nas amostras, foram realizados polimentos mecânicos com o intuito de obter amostras com faces planas e paralelas. Esse procedimento foi realizado na oficina de ótica no instituto de física de São Carlos e as

amostras obtidas podem ser vistas na Figura 3.1. O conjunto 1 é composto pelas matrizes puras enquanto o conjunto 2 é composto pelas matrizes dopadas com 1% de Nd^{3+} . As espessuras das amostras nos dois conjuntos estão descritas na Tabela 3.2.



Figura 3.1 – Imagens das amostras do sistema vítreo PANK, denominadas como PAN5K, PAN7.5K, PAN10K, PAN12.5K e PAN17.5K, depois de feito o polimento mecânico. As amostras de maior comprimento (conjunto 1) foram utilizadas para as medidas de interferometria, enquanto as demais amostras (conjunto 2) foram utilizadas nas medidas de fotoluminescência, tempo de vida e lente térmica.

Tabela 3.2 – Espessura das amostras do sistema vítreo $\text{P}_2\text{O}_5\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{K}_2\text{O}$ puro (Conjunto 1) e dopado com 1% em peso de Nd_2O_3 (Conjunto 2).

Conjunto 1		Conjunto 2	
Amostra	L ($\pm 0,05$ mm)	Amostra	L ($\pm 0,05$ mm)
PAN5K	16,50	PAN5K + 1Nd	2,25
PAN7.5K	16,50	PAN7.5K + 1Nd	2,25
PAN10K	16,50	PAN10K + 1Nd	2,10
PAN12.5K	16,05	PAN12.5K + 1Nd	1,95
PAN15K	16,05	PAN15K + 1Nd	1,85

3.2 Procedimentos experimentais

Para a análise dos materiais foi necessário medir algumas propriedades físicas das amostras como: Temperatura de transição vítrea (T_g), índice de refração (n) e densidade (ρ). Para obter a T_g , trituroou-se as amostras do conjunto 1 obtendo um pó do qual foi feita uma análise térmica usando um calorímetro de varredura diferencial (DSC) modelo Q-20 da TA *Instruments*, a uma taxa de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ desde a temperatura ambiente até $450\text{ }^\circ\text{C}$. Além disso, com as amostras na forma de pó, foram feitas medidas de difração de raios-X e

verificou que as amostras do conjunto 1 estão na fase amorfa sem apresentar picos de superfícies cristalinas.

O índice de refração (n) foi medido utilizando um refratômetro Pulfrich com um prisma V em duas linhas 435.8 e 546.1 nm ⁶. Interpolando os dados obtidos para cada amostra foi encontrado o valor de n para os seguintes comprimentos de onda: 514 e 633 nm, utilizando a relação de Cauchy $n(\lambda) = B_1 + B_2/\lambda^2$, com B_1 e B_2 como parâmetros ajustáveis na faixa de comprimento de onda entre 400 a 650 nm. O valor de n em 514 nm é necessário para calcular o coeficiente de absorção ótica (A) das amostras do conjunto 2, que serão utilizadas nas medidas de LT. Já o valor de n em 633 nm foi utilizado para obter os parâmetros α e dn/dT por meio da técnica de Interferometria Ótica (IO) que será explicada com detalhes na seção 3.2.1. Os valores dos comprimentos de onda discutidos estão descritos na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 – Índice de refração das amostras do conjunto 1 para os comprimentos de onda de 514 e 633 nm.

Amostra	n	
	514 nm	633 nm
PAN5K	1,5104	1,5052
PAN7.5K	1,5096	1,5041
PAN10K	1,5087	1,5037
PAN12.5K	1,5068	1,5011
PAN15K	1,5044	1,4995

Os espectros de absorção das amostras do conjunto 1 foram obtidos na faixa de 200-800 nm com um espectrofotômetro da marca *Shimadzu* modelo UV-2501 PC no laboratório multiusuário do instituto de química da UFU. Já os espectros Raman foram obtidos para as amostras do conjunto 1 na faixa de 100-1500 cm^{-1} utilizando um espectrômetro Raman confocal modelo LabRAM HR *Evolution* da empresa *Horiba Ltd.* equipado com um laser emitindo em 532 nm e com potência fixada em 50 mW. Essa medida foi efetuada no laboratório multiusuário do instituto de física da UFU.

⁶ O índice de refração foi medido em apenas dois comprimentos de ondas, pois as outras lâmpadas estão queimadas, sendo possível medir com as duas linhas da lâmpada de sódio.

3.2.1 Aparato experimental da interferometria ótica

O esquema interferométrico proposto por Domenegueti *et al.* [14] foi aplicado a temperaturas criogênicas usando nitrogênio líquido para baixar a temperatura até 80 K e resistência para aquecer até 480 K. Como mostrado na Figura 3.2, um feixe de 633 nm vindo de um laser de He-Ne incide sobre um divisor de feixe de vidro de 1 cm de espessura com superfícies paralelas (BS1) e gera dois feixes (1 e 2) com intensidades semelhantes. Os feixes de laser extras (linhas tracejadas) não são usados e são bloqueados com limitadores de feixe (não mostrados). A reflexão na primeira face de BS1 cria o feixe 1 que corre paralelo ao feixe 2 vindo da reflexão interna no BS1. O feixe 1 passa pela amostra (dentro do criostato), e sua reflexão interna no BS2 interfere com a reflexão externa do feixe 2 no BS2, em uma configuração que lembra a de um interferômetro de Mach-Zehnder (MZ). O padrão de interferência do feixe 1 com o feixe 2 resulta em uma diferença de fase ϕ^{MZ} e é medido por um detector (MZD) colocado atrás de uma abertura para coletar apenas a parte central do feixe. Por outro lado, o feixe 1 reflete em ambas as superfícies paralelas da amostra, dando origem ao padrão de interferência típico de um etalon Fabry-Pérot (FP) de baixa finesse, com uma diferença de fase ϕ^{FP} , e então atinge o outro detector (FPD), também colocado atrás de uma abertura. Portanto, temos dois padrões de franjas simultaneamente. A temperatura do dedo frio do criostato é controlada por um controlador de temperatura modelo 335 da *Lakeshore* com a precisão de 0.01 K. Além disso, a taxa de aquecimento usada foi definida em 1 K/min para minimizar gradientes de temperatura. Com este aparato experimental, foi possível medir simultaneamente mudanças no comprimento da amostra (L) e índice de refração (n) de forma a obter o α e dn/dT , respectivamente.

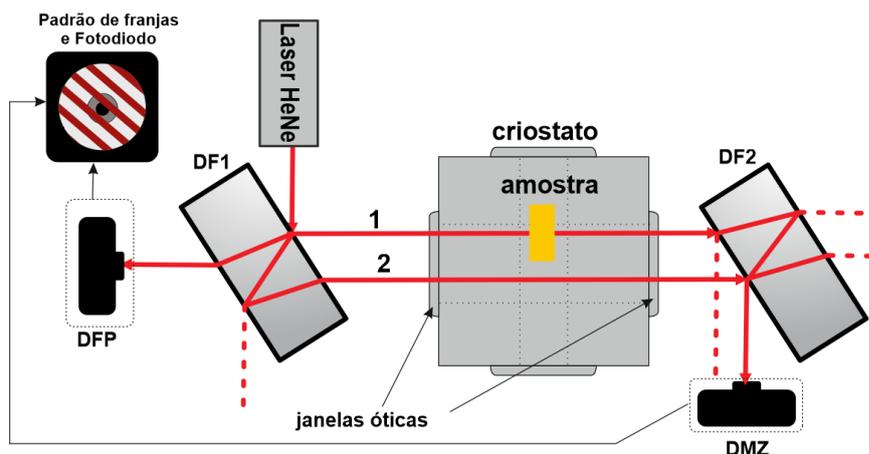


Figura 3.2 - Esquema do interferômetro duplo de braço único: DF1 e DF2 são divisores de feixes, DFP é o detector Fabry-Pérot, DMZ é o detector Mark-Zehnder.

3.2.1.1 Teste do interferômetro a baixas temperaturas

De forma a validar o arranjo experimental do interferômetro óptico mostrado na Figura 3.2, foram feitas medidas com materiais vítreos conhecidos: Sílica Herasil (fabricado pela *Heraeus-Quarzglas*) e BK7 (fabricado pela *Schott*). Essas amostras foram fornecidas pelo Prof. Dr. Sérgio Carlos Zílio do IFSC da USP. O comprimento (L), índice de refração (n), expansão térmica (α) e coeficiente termo-óptico (dn/dT) dessas amostras à temperatura ambiente estão apresentados na Tabela 3.4, junto com valores encontrados na literatura.

Tabela 3.4 – Comprimento (L), índice de refração (n), expansão térmica (α) e coeficiente termo-óptico (dn/dT) em 633 nm para as amostras medidas à temperatura ambiente. (Med. = Medido; Ref. = Referência; Dif. = Diferença percentual entre Med. e Ref.).

Amostra	L ($\pm 0,05$ mm)	n ($\pm 0,001$)	α ($\times 10^{-6}$ K $^{-1}$)			dn/dT ($\times 10^{-6}$ K $^{-1}$)		
			Med.	Ref.	Dif.(%)	Med.	Ref.	Dif.(%)
Sílica	4,9	1,457[68]	0,30	0,51	42	8,47	8,98	6
BK7	20,2	1,515[69]	7,25	7,10	2	1,30	1,50	13

Utilizando o aparato experimental do interferômetro explicado na seção 3.2.1, foi executado os seguintes passos experimentais:

- 1) Mudamos a temperatura da amostra fixada no dedo frio do criostato,
- 2) Coletamos o sinal nos detectores de cada interferômetro em função da temperatura para criar os padrões de interferências.

- 3) De posse das curvas de interferência, aplicou-se o método descrito na seção 2.2.4 para obter o α e dn/dT em função da temperatura.

Seguindo os passos acima, medidas de α e dn/dT em função da temperatura para a Sílica e o BK7 foram feitas para verificar a aplicabilidade do aparato experimental a temperaturas criogênicas. A Figura 3.3(a) mostra os padrões de interferências do IFP e IMZ entre 150 e 220 K obtidos para a amostra Silica. A partir dessas curvas é possível medir o espaçamento entre os máximos e mínimos de temperatura (ΔT) nas franjas de interferências obtidas, de modo que temos seu valor em função da temperatura como mostra a Figura 3.3(b). O eixo x da Figura 3.3(b) é o valor da temperatura da posição dos máximos e mínimos consecutivos. Por exemplo, o ΔT indicado na Figura 3.3(a) é a diferença entre a temperatura em 179 °C e 168 °C, que resulta em $\Delta T = 11$ °C. Este valor representa o dado no eixo Y enquanto o valor de 168 °C o dado no eixo X, e assim consecutivamente.

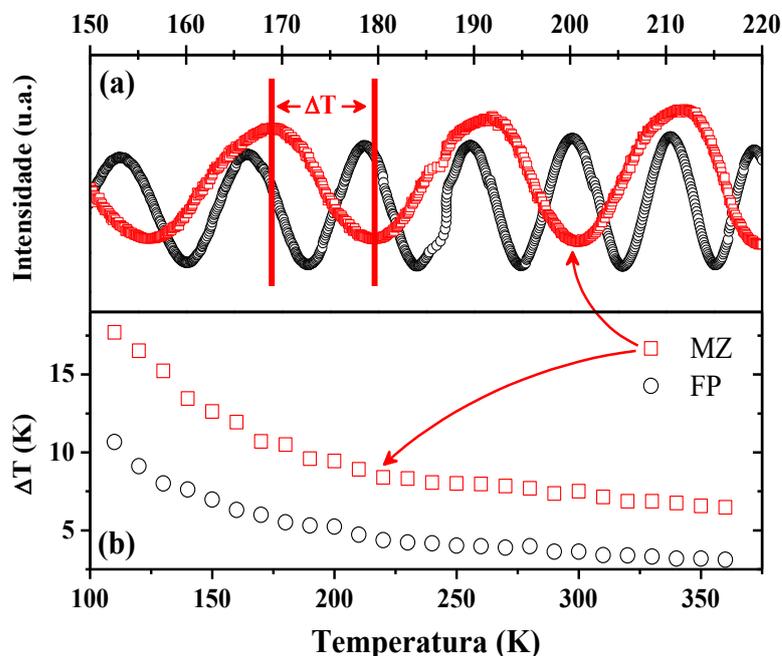


Figura 3.3 – (a) Padrão de franjas para o IFP e IMZ numa amostra de sílica com 4.9 mm de espessura. (b) Espaçamento de temperatura (ΔT) entre máximos e mínimos consecutivos a partir dos padrões de interferência do IFP e IMZ em função da temperatura. Note que (a) e (b) cobrem diferentes intervalos de temperatura. As setas em curva indicam os dados referentes ao IMZ.

Os resultados para ΔT na Figura 3.3(b) mostram uma dependência com a temperatura que reflete nos parâmetros α e dn/dT da Sílica. Assim, utilizando as equações (2.27) e (2.28), os valores de ΔT da Figura 3.3(b) e os dados de L e n da Sílica na Tabela 3.4, obtêm-se os valores do α e do dn/dT em função da temperatura para essa amostra. O mesmo procedimento foi realizado para o vidro BK7, e como pode ser visto na Figura 3.4(a), os valores do α e dn/dT obtidos nesse trabalho para a Sílica e o BK7, estão em acordo com os dados encontrados na literatura (linhas contínuas) [68–71].

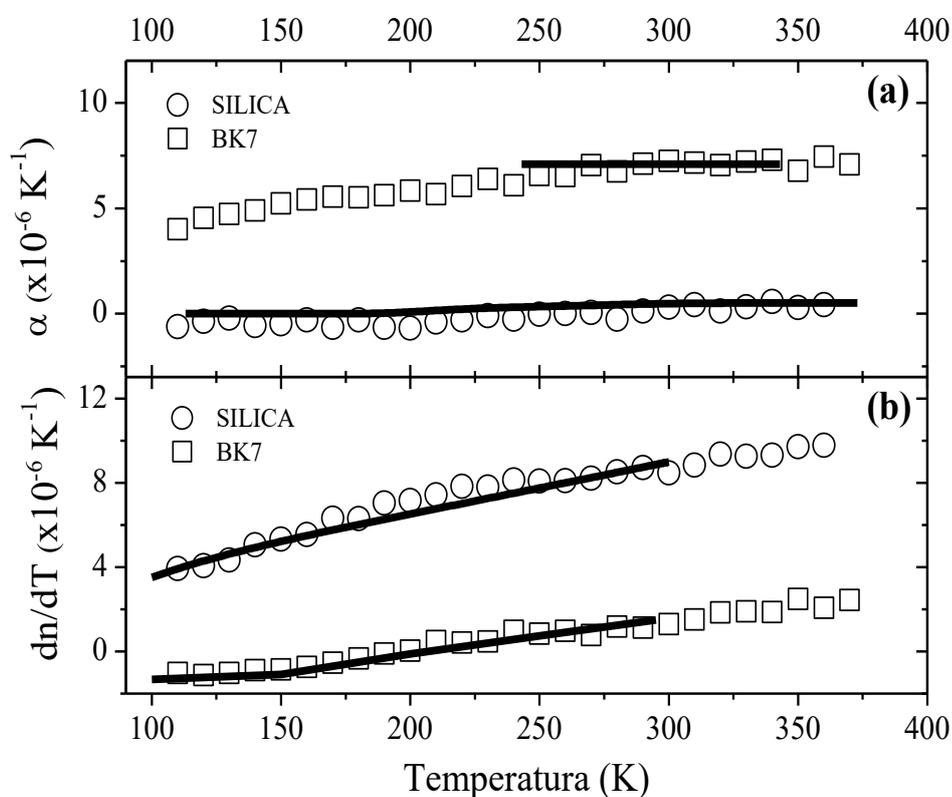


Figura 3.4 – Resultados para Sílica (círculo) e BK7 (quadrado) para (a) o coeficiente de expansão térmica e (b) coeficiente termo-ótico. As linhas pretas são os dados obtidos na literatura para Sílica [68,70] e BK7 [69,71]. O erro médio percentual nos dados experimentais foi de 6% para o α e 9% para o dn/dT .

Como mostrado na Figura 3.4(a), os valores de α para Sílica são próximos de zero, atingindo $0.3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ à temperatura ambiente, sendo 40% menor que $0.5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ o valor encontrado na literatura [68]. O motivo dessa discrepância de 40% é devido à precisão do arranjo que é de $5 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, mesma ordem do α para a sílica, como discutido por Domenegueti

et al. [14]. Por outro lado, o vidro BK7 apresenta valores de α maiores do que os da sílica e aumenta com a temperatura, ao contrário da sílica que o α é praticamente constante. O valor de α para o BK7 encontrado na literatura cobre apenas uma pequena faixa de temperatura [69], e o presente trabalho estende os dados disponíveis até 110 K, onde ocorre um decréscimo de ~60% em relação ao valor obtido a temperatura ambiente.

3.2.2 Configuração experimental da técnica de Lente Térmica

A configuração da técnica de lente térmica (LT) utilizada neste trabalho foi a de modo descasado⁷ como mostra o arranjo experimental da Figura 3.5. Nesta configuração, empregam-se dois feixes laser: um feixe laser de excitação que gera o efeito de lente térmica e um laser de prova de baixa intensidade que sente o efeito gerado. Neste trabalho foi utilizado como feixe de excitação um laser de Argônio contínuo e com modo TEM₀₀ de comprimento de onda $\lambda_{exc} = 514$ nm e de potência variável até 1 W. Como feixe de prova foi empregado um laser contínuo TEM₀₀ de He-Ne no comprimento de onda de $\lambda_p = 633$ nm e potência fixa < 5 mW. No apêndice A está descrito o procedimento para obter os parâmetros geométricos m e V da configuração experimental definidos anteriormente nas equações (2.36) e (2.37).

A montagem utilizada se dá da seguinte forma: os feixes de excitação e de prova são conduzidos por espelhos até a amostra. Esses feixes são focalizados pelas lentes L3 e L4, respectivamente, e alinhados de maneira que o laser de prova cruze na cintura do laser de excitação, com uma pequena diferença de ângulo entre os feixes ($\sim 2^\circ$). Para isso é importante que as lentes L3 e L4 sejam montadas sobre transladores XYZ para permitir um bom alinhamento dos dois feixes. A amostra é posicionada na cintura do feixe de excitação (cuja intensidade é máxima) e deslocada da cintura do feixe de prova. Para poder observar o sinal transiente da LT o tempo de exposição da amostra com o feixe de excitação é controlado por

⁷ Isso significa que as cinturas dos feixes de excitação e de prova são diferentes na posição da amostra.

um modulador mecânico, cuja frequência utilizada foi de 3 Hz. O feixe de excitação após interagir com a amostra é conduzido por um espelho a um detector D1. Este sinal é utilizado como *trigger* para a obtenção dos dados no osciloscópio.

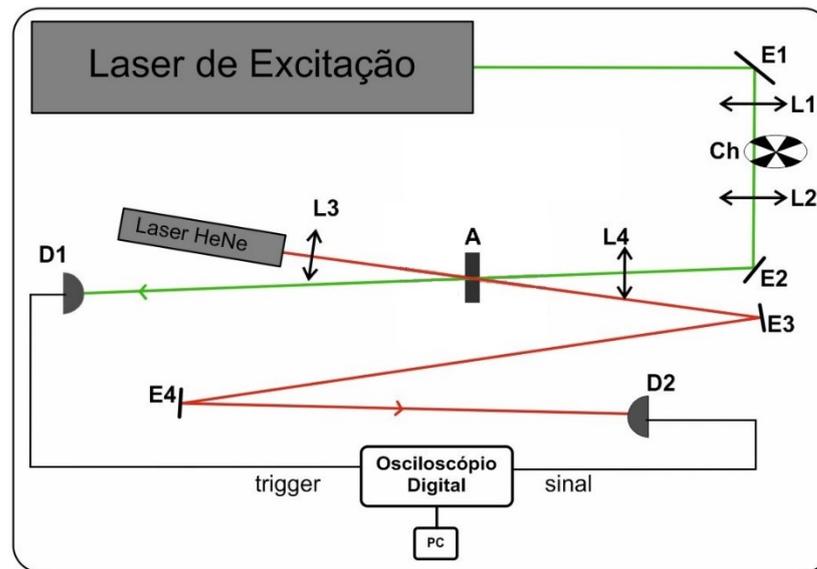


Figura 3.5 - Arranjo experimental usado na técnica de lente térmica em função da temperatura. E (espelho), L (lente), Ch (modulador mecânico), A (amostra), D (detector) e PC (computador).

O sinal do feixe de prova após passar pela amostra é maximizado e detectado por um detector D2 localizado no campo distante ($z_2 \gg z_c$). O sinal é então coletado por um osciloscópio digital e analisado. Vale ressaltar que o detector D2 utilizado deve ter uma área de detecção pequena ou no caso de ser de área relativamente grande ($> 1 \text{ mm}^2$), deve-se utilizar uma íris fixa para detectar apenas a variação do centro do feixe de prova.

Feito o alinhamento, o experimento pode ser executado na forma estacionária ou transiente a partir do controle de exposição do feixe laser na amostra por meio do Ch em baixa frequência. Estando ambos os feixes de laser devidamente posicionados na amostra e o Ch acionado, podemos medir a variação na intensidade do feixe de prova em função do tempo usando o sinal coletado pelo detector D2. Com isso, uma curva transiente de formação da lente térmica é obtida e analisada, conforme os gráficos da Figura 3.6. Nesse momento é importante verificar se o trigger no osciloscópio está funcionando adequadamente e se o início do transiente

está sendo adquirido corretamente. Se a curva estiver sendo obtida com um atraso, isso afetará os valores dos parâmetros retirados do ajuste teórico através da equação (2.36).

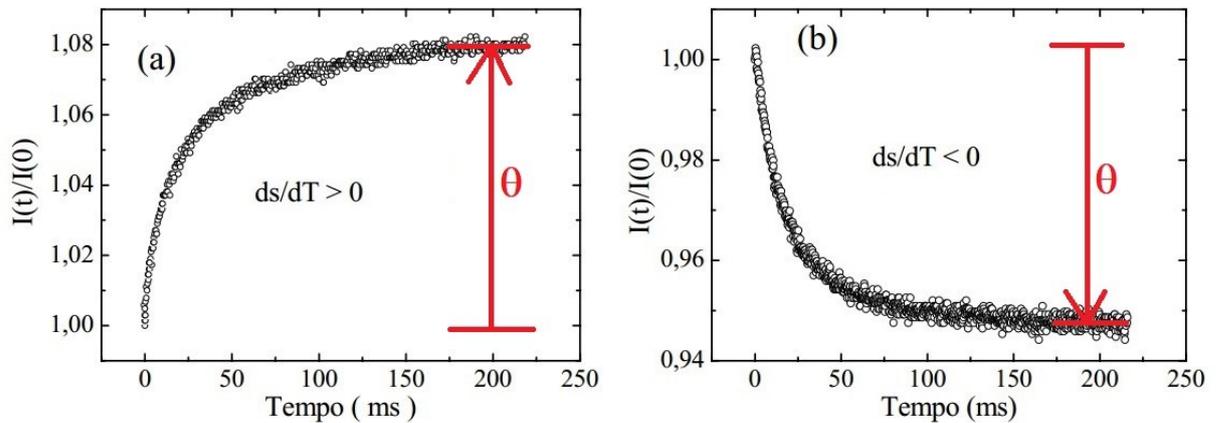


Figura 3.6 – Exemplo de curva transiente da intensidade do sinal de LT normalizado para dois materiais com formação distintas de lente térmica: (a) $ds/dT > 0$, o que indica formação de uma lente convergente. (b) $ds/dT < 0$, o que indica formação de uma lente divergente. As setas vermelhas indicam se a fase θ aumentou ou diminuiu em cada situação.

Na Figura 3.6 é apresentado o transiente do sinal de LT normalizado para duas amostras sólidas: uma com ds/dT positivo (a) e outra com ds/dT negativo (b), o que indica a formação de uma lente convergente e divergente, respectivamente. Ajustando os dados experimentais com a equação (2.36), os valores dos parâmetros t_c e θ são obtidos, em que θ é a amplitude do sinal como mostra a Figura 3.6.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão discutidos e apresentados os resultados sobre a estrutura e os parâmetros termo-óticos do sistema vítreo PANK - $40\text{P}_2\text{O}_5 \cdot (25-x)\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 35\text{Na}_2\text{O} \cdot x\text{K}_2\text{O}$ com $x = 5; 7,5; 10; 12,5$ e 15 (mol%). Para isso, foram feitas medidas de densidade, índice de refração, espectro Raman, espectro de absorção, interferometria ótica e lente térmica. Por fim, é discutido sobre como verificar e confirmar experimentalmente se um material é atérmico.

4.1 Influência da temperatura no α e dn/dT do vidro PAN5K

Durante o trabalho de mestrado de Filho [17], ao aplicar a técnica de LT em função da temperatura no vidro PAN5K dopado com Nd^{3+} , foi observado que o parâmetro Θ é dependente da temperatura. Nesse sentido verificou-se que abaixo de 180 K o sinal obtido é devido a uma LT divergente e acima de 180 K a uma LT convergente. Na região de temperatura entre 160 e 200 K não foram obtidos dados experimentais visto que o sinal de LT é muito pequeno, não sendo possível ajustá-los.

Como explicado na seção 2.3 o parâmetro Θ obtido experimentalmente pela técnica de LT é proporcional ao parâmetro $(ds/dT)_{\text{LT}}$, definido na equação (2.6), e depende principalmente

de α e dn/dT do material. Portanto, saber a dependência de α e dn/dT em função da temperatura é fundamental para explicar o resultado observado previamente no trabalho de mestrado [17]. Nesse contexto, a fim de obter o α e dn/dT , foi utilizado o interferômetro ótico e o mesmo procedimento realizado na seção 3.2.1.1 para os vidros BK7 e Sílica na matriz PAN5K.

4.1.1 Interferometria ótica

A Figura 4.1 mostra os padrões de interferência para os IFP e IMZ em função da temperatura. Como visto, o interferômetro FP apresenta muito mais franjas do que o interferômetro MZ e por este motivo vários ΔT 's podem ser facilmente encontrados no caso do IFP. Devido ao pequeno número de franjas no IMZ, os dados devem ser analisados através da determinação de fase ϕ^{MZ} . Outra diferença entre os padrões de franja é o comportamento anômalo no IMZ próximo a 200 K onde o período aumenta. Para obter mais informações sobre esse comportamento, analisamos como as franjas do MZ se movem na face frontal do fotodetector à medida que a temperatura aumenta. Visualmente, observamos uma inversão na direção do deslocamento. Esse resultado é semelhante às observações relatadas por Lima *et al.* [72] para um vidro Telurito quando a temperatura aumentou para valores acima do T_g do vidro perto de ~ 537 K. Em nosso caso, essa mudança não está relacionada ao T_g porque seu valor para o vidro PANK é ~ 693 K. O *inset* da Figura 4.1(b) mostra como as franjas se movem: o ponto amarelo é uma referência e a seta indica o sentido do movimento. Fisicamente, esse comportamento ocorre devido às mudanças no ds/dT do IMZ e como visto na equação (2.32), este parâmetro é diretamente proporcional à derivada da temperatura da fase ϕ^{MZ} . É conhecido, para uma ampla família de vidros, como o vidro PANK, que o ds/dT tem um valor positivo à temperatura ambiente [15]. Isso indica que as franjas que se deslocam para cima referem-se a valores positivos enquanto aquelas que vão para baixo (abaixo 200 K) referem-se a valores negativos do $(ds/dT)_{MZ}$. Como as franjas de interferência são descritas por uma função cosseno (ver equação (2.13)), a mudança no sentido não pode ser determinada diretamente a partir do

padrão de interferência obtido. Para isso, é necessário transformar o padrão da Figura 4.1(b) em uma curva suave e contínua. Esse procedimento (ver detalhes no apêndice B) é feito invertendo a função cosseno da equação (2.13) de modo que é possível analisar a fase ϕ^{MZ} . Portanto, saber o comportamento de ϕ^{MZ} se torna essencial para obter os parâmetros α e dn/dT .

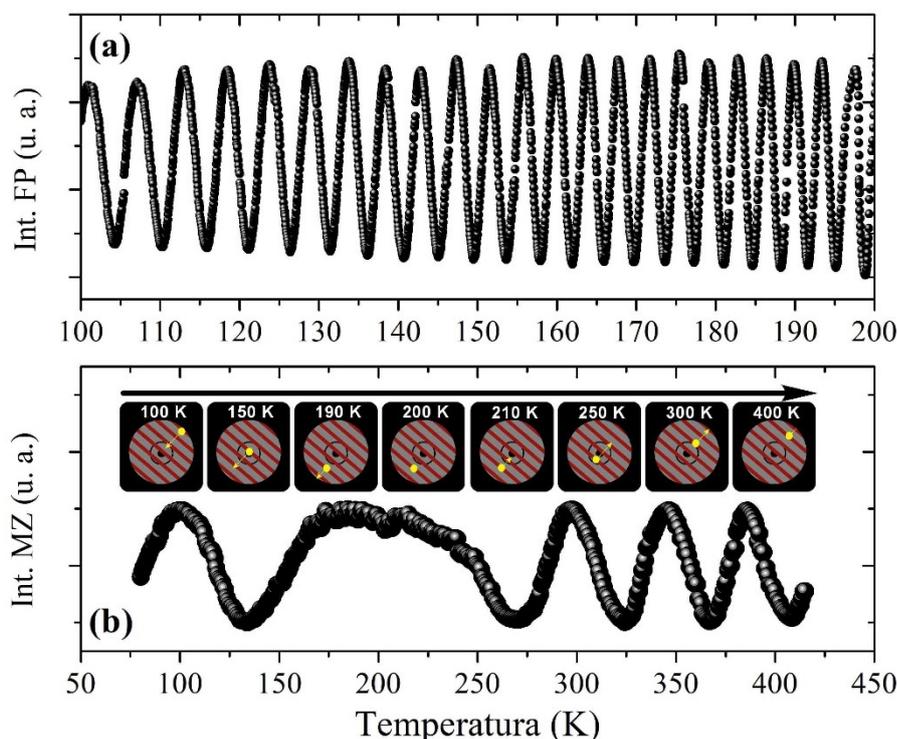


Figura 4.1 – Padrão de franjas para o (a) IFP e (b) IMZ no vidro PAN5K. A figura inserida em (b) indica o sentido do deslocamento das franjas de interferências com a temperatura.

Figura 4.2(a) mostra o resultado de $(ds/dT)_{FP}$ determinado pela medida da diferença de temperatura entre máximos e mínimos do padrão de interferência da curva da Figura 4.1(a). No entanto, como discutido anteriormente, $(ds/dT)_{MZ}$ só pode ser ajustado analisando a dependência da fase ϕ^{MZ} com a temperatura. Invertendo a função cosseno (ver equação (2.13)), ϕ^{MZ} é obtida e está descrita no *inset* da Figura 4.2(b). O resultado de ϕ^{MZ} mostra um valor mínimo próximo de 200 K que está relacionado, como mostra a Figura 4.2(b), ao longo período da franja de interferência próximo dessa temperatura.

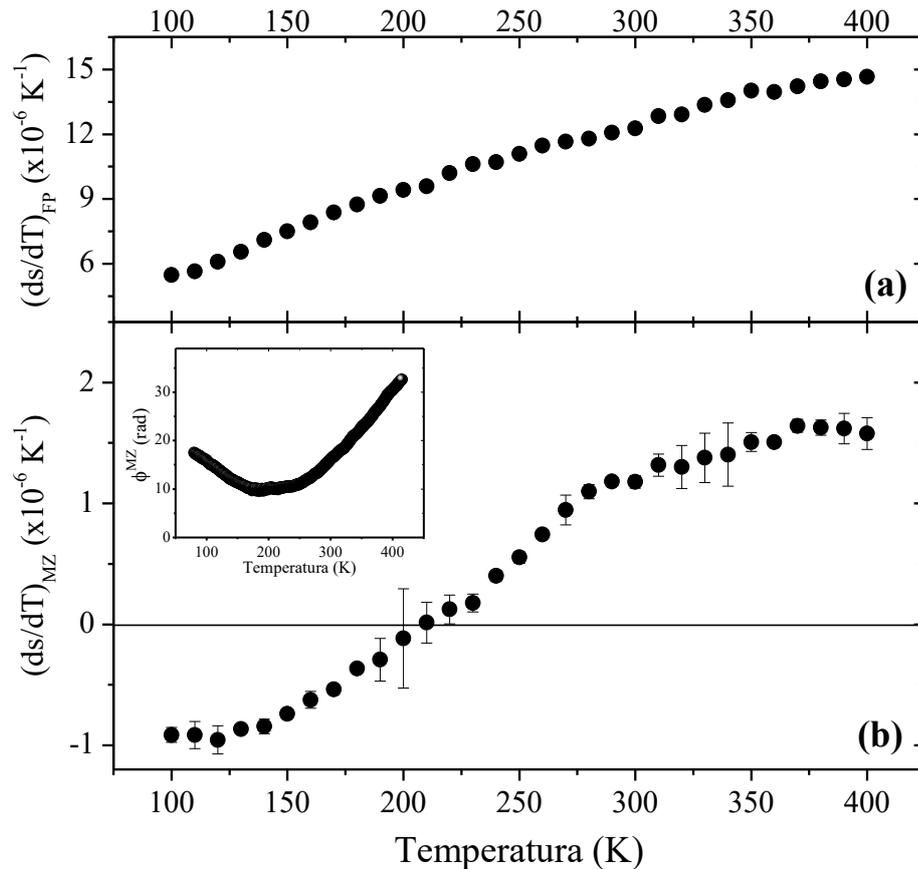


Figura 4.2 – ds/dT para o vidro PAN5K em função da temperatura para (a) o IFP e (b) IMZ. A figura inserida em (b) mostra a fase ϕ^{MZ} em função da temperatura para o IMZ. As barras de erros em (a) são menores que os pontos.

A partir dos parâmetros $(ds/dT)_{FP}$ e $(ds/dT)_{MZ}$ da Figura 4.2, foi possível obter os parâmetros α e dn/dT mostrados na Figura 4.3 utilizando as equações (2.33) e (2.34). Como pode ser visto, α é sempre positivo e dn/dT é negativo. Esses valores explicam o comportamento do $(ds/dT)_{FP}$ e $(ds/dT)_{MZ}$ com a temperatura. A Figura 4.2(a) mostra que $(ds/dT)_{FP}$ aumenta de $6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ para $15 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, e além disso, esse aumento significativo pode ser entendido porque $n\alpha$ aumenta mais rápido do que dn/dT na faixa de temperatura estudada. Por outro lado, o $(ds/dT)_{MZ}$ descrito na Figura 4.2(b) começa em um valor próximo de $-1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ em 100 K, atinge zero conforme a temperatura se aproxima de 200 K, e então muda de sinal e aumenta para $1,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ em 400 K. A derivada da temperatura da curva inserida em Figura 4.2 (b), mostra uma inclinação de valor negativo (abaixo de 200 K) e valor positivo (acima de 200 K) que explica a inversão do sinal do $(ds/dT)_{MZ}$ em acordo com a equação (2.32). Além disso, o

fato do dn/dT possuir um valor mínimo e negativo próximo de 200 K, contrapõe a parcela referente a expansão térmica na definição do $(ds/dT)_{MZ}$. Portanto, nesta temperatura a soma das duas parcelas $[dn/dT + (n-1)\alpha]$, que são de mesma ordem mas de sinal opostos, resulta num valor nulo, indicando uma região atérmica.

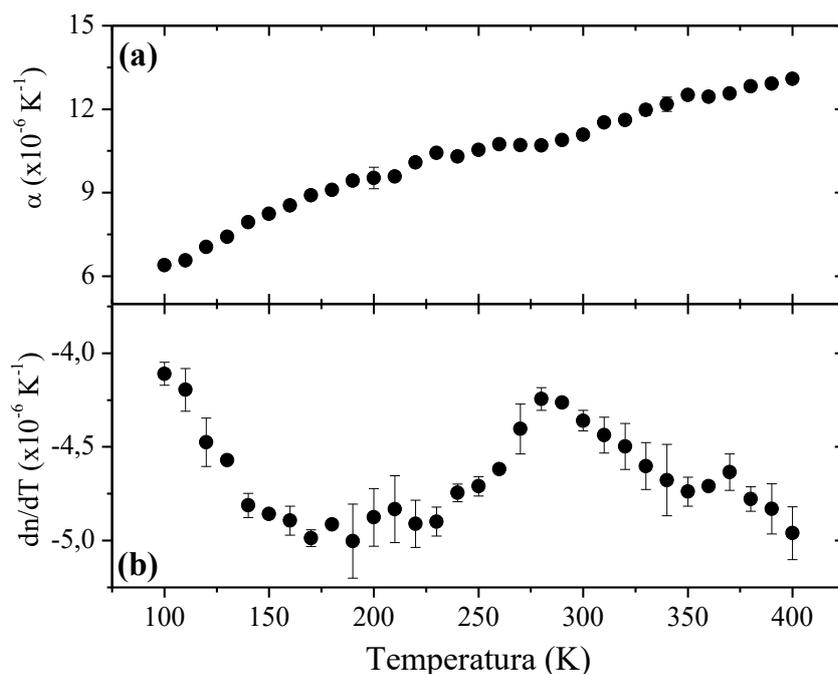


Figura 4.3 – Dependência da temperatura do (a) coeficiente de expansão térmica e (b) coeficiente termo-ótico.

Ao observar o resultado dos parâmetros $(ds/dT)_{FP}$ e $(ds/dT)_{MZ}$ apresentados na Figura 4.2 nota-se uma considerável diferença em seus valores. Esse comportamento pode ser entendido através da análise das equações (2.29) e (2.30) que se diferem no fator que multiplica o parâmetro α . Como $(ds/dT)_{FP}$ tem as contribuições de $n\alpha$ e dn/dT , sendo a primeira positiva e a segunda negativa, o resultado deste parâmetro é sempre positivo porque $n \sim 1.5$ aumenta a contribuição positiva. Por outro lado, $(ds/dT)_{MZ}$ tem contribuições de $(n-1)\alpha$ e dn/dT , e neste caso, a contribuição positiva é apenas $(n-1)/n \sim 1/3$ daquele para $(ds/dT)_{FP}$. Portanto, as duas contribuições têm a mesma ordem de magnitude, mas sinais opostos, e se cancelam em torno de 200 K. Comportamento semelhante ao observado na Figura 4.3(b) foi observado por Astrath *et al.* [73] no vidro fosfato Q98 utilizando a técnica de LT. Assim fica evidente que aplicando

a técnica de LT nesse material é possível comparar os dois resultados, visto que ambos dependem do parâmetro ds/dT . O resultado aplicando a técnica de LT no vidro PAN5K já foi obtido e apresentado na minha dissertação de mestrado [17]. Portanto, na próxima seção irei apresentar uma pequena parte desse resultado para comparar com os dados obtidos via interferômetro ótica nesta seção.

4.1.2 Lente térmica

De modo a confirmar a inversão do sinal no $(ds/dT)_{MZ}$ próximo de 200 K, medidas de lente térmica foram feitas no vidro PAN5K dopado com diferentes concentrações de Nd^{3+} . O resultado deste procedimento está descrito na minha dissertação de mestrado [17]. Do resultado de LT foi possível obter a constante de lente térmica $C_{LT} = \frac{1}{k\lambda_p} \left(\frac{ds}{dT} \right)_{LT}$ (veja equação (2.40)), que depende somente da matriz vítrea e é proporcional ao $(ds/dT)_{LT}$ descrito na equação (2.6). Ele se difere do $(ds/dT)_{MZ}$ pela presença dos parâmetros Y , ν , q_{\parallel} e q_{\perp} , que são o módulo de Young, o coeficiente de Poisson e os coeficientes óticos de tensão paralelo e perpendicular, respectivamente.

Para obter o parâmetro C_{LT} em função da temperatura, foi aplicado o método do tempo de vida Normalizado [33,39] no vidro PAN5K dopados com diferentes concentrações de Nd^{3+} (1, 2, 3, 4 e 5 em peso %). Para comparação, o valor de C_{LT} estão descritos na Figura 4.4 (quadrados) juntamente com os dados do $(ds/dT)_{MZ}$ (linha contínua) da Figura 4.2(b). Como observado, os resultados apresentam um comportamento semelhante. A constante C_{LT} aumenta linearmente com a temperatura até 300 K, passa pelo zero em torno de 180 K e satura acima da temperatura ambiente. A falta de dados experimentais entre 160 K e 200 K ocorre porque neste intervalo de temperatura, o efeito de LT vai a zero em consequência da inversão do $(ds/dT)_{LT}$. Além disso, embora C_{LT} também dependa da condutividade térmica, a sua contribuição, em vidros fosfatos, é menor do que a contribuição do parâmetro $(ds/dT)_{LT}$.

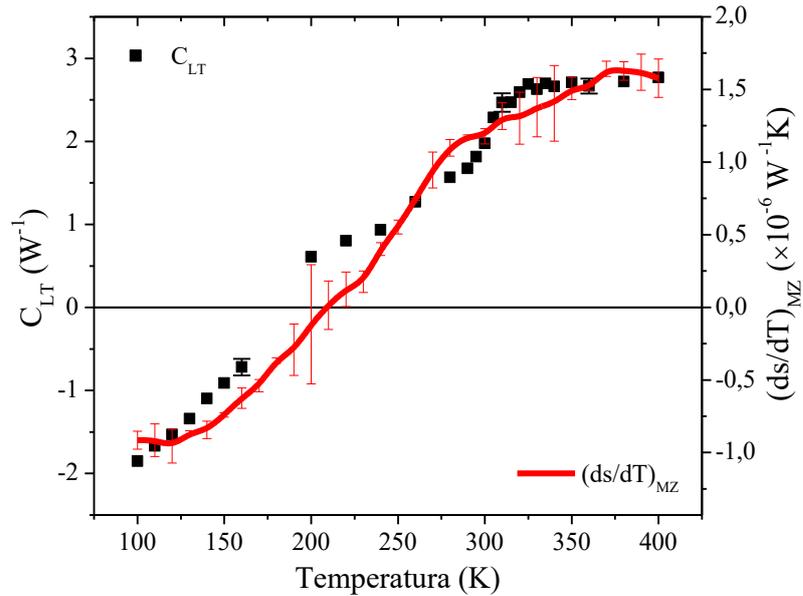


Figura 4.4 – Comparação do parâmetro C_{LT} (quadrado preto) retirado da dissertação de mestrado [17] e $(ds/dT)_{MZ}$ (linha vermelha, dados da Figura 4.2(b)).

Como pode ser visto na Figura 4.4, os parâmetros C_{LT} e $(ds/dT)_{MZ}$ se tornam zero em 180 K e 200 K, respectivamente. A constante C_{LT} é proporcional a $(ds/dT)_{LT}$ e este definido pela equação (2.6) tem, em geral, o último termo desprezado [60]. Sendo assim, ao comparar $\left(\frac{ds}{dT}\right)_{MZ} = (n - 1)\alpha + \frac{dn}{dT}$ (equação (2.29)) e $\left(\frac{ds}{dT}\right)_{LT} = (n - 1)(1 + \nu)\alpha + \frac{dn}{dT}$ (equação (2.6) sem o terceiro termo), observa-se o fator $(1+\nu)$ multiplicando $(n-1)\alpha$ que ocorre devido ao formato de lente formada durante a interação do laser de excitação com a amostra. Em média, ν tem um valor de 0,25 para os vidros fosfatos [74] e, portanto, o $(ds/dT)_{LT}$ tem uma contribuição de $(1+\nu) \sim 1,25$ a mais no termo $(n-1)\alpha$ em comparação com $(ds/dT)_{MZ}$. Esse detalhe aumenta a contribuição positiva do $(ds/dT)_{LT}$, tornando seu valor maior que o $(ds/dT)_{MZ}$, produzindo um deslocamento da curva para temperaturas mais baixas na região atômica. Além disso, o comportamento de saturação observado em C_{LT} e $(ds/dT)_{MZ}$ em torno de 300 K está relacionado a uma alteração estrutural do vidro que foi detectada por medidas de varredura diferencial de calorimetria na mesma amostra [39], onde uma possível reorganização da rede vítrea/amorfa próxima a 294 K foi identificada. Para explicar este efeito, Andrade *et. al* [64] sugeriram que este material tem uma expansão térmica negativa acima da temperatura

ambiente, mas o resultado interferométrico apresentado neste trabalho (Figura 4.3) contradiz essa hipótese. Portanto, a explicação do efeito do tipo saturação está relacionada, provavelmente, à mudança de comportamento do dn/dT acima de 285 K.

Normalmente, em um sistema atérmico, o parâmetro C_{LT} , ou seja, $(ds/dT)_{LT}$, deve ser zero à temperatura ambiente para aplicações óticas. Para os vidros fosfatos comerciais Q-98, Q-100 e QX/Yb, o valor de C_{LT} é $3,76 \text{ W}^{-1}$, $4,18 \text{ W}^{-1}$ e $3,29 \text{ W}^{-1}$, respectivamente [30]. Para o vidro PAN5K o valor encontrado neste trabalho foi de $1,98 \text{ W}^{-1}$. Como discutido acima, seu valor é zero perto de 200 K. Portanto, fazendo mudanças na composição do sistema vítreo PANK deve ser possível obter um vidro atérmico com $(ds/dT)_{MZ}$ e/ou $(ds/dT)_{LT}$ próximo de zero à temperatura ambiente. Essas pequenas modificações foram feitas e os resultados podem ser vistos ao longo da próxima seção.

4.2 Influência da razão K_2O/Al_2O_3 nas propriedades termo-ópticas do sistema vítreo PANK

4.2.1 Propriedades físicas e térmicas

A Tabela 4.1 mostra as propriedades físicas das amostras vítreas do conjunto 1 (ver Tabela 3.1) estudadas com diferentes razões K_2O/Al_2O_3 . Como pode ser visto, a densidade (ρ) e o índice de refração (n) desses vidros decrescem com a razão K_2O/Al_2O_3 devido ao aumento no volume molar quando o potássio substitui o alumínio. Isso resulta em uma estrutura vítrea menos densa, ou seja, uma rede vítrea menos empacotada. O principal motivo é porque o íon K^+ tem um raio iônico 3 vezes maior do que o raio do Al^{3+} [75]. De modo a explorar esse resultado, a densidade de oxigênio (*Oxygen packing density* - OPD) foi calculada usando a relação $OPD = 1000C/V_m$ [76], onde C é o número de oxigênios em cada composição vítrea do sistema PANK. Os valores apresentados na Tabela 4.1 mostram que OPD decresce com o aumento da razão K_2O/Al_2O_3 , reforçando de que se trata de uma estrutura menos compacta. Esse comportamento pode estar relacionado com a diminuição da intensidade do campo catiônico pela substituição do cátion Al^{3+} pelo cátion K^+ . Além disso, a substituição de um óxido intermediário/modificador Al_2O_3 por K_2O , que é um modificador, gera mais oxigênio não ligados (*Non-bridging Oxygen* - NBO) do que oxigênio ligados (*Bridging Oxygen* - BO) na rede vítrea [54,77]. Assim, o aumento de NBO influencia no volume molar do sistema vítreo, como mostra os dados na Tabela 4.1, indicando que a estrutura vítrea se expandiu ainda mais.

A Tabela 4.1 também apresenta a relação O/P que varia entre 3,75 e 3,5 para os vidros PAN5K e PAN15K, respectivamente. A diminuição no valor de O/P corresponde a uma variação nas unidades Q^p da estrutura do PO_4 . O limite inferior (3,44) corresponde a uma mistura de unidades tetraédricas Q^2 e Q^1 (terminadores de cadeia) levando a uma cadeia estrutural de fosfato mais curtas [55]. Por outro lado, o limite superior (3,75) corresponde a

uma mistura de Q^0 (espécie isoladas) e tetraedros Q^1 o que reflete uma estrutura bastante despolimerizada.

Tabela 4.1 – Propriedades físicas das amostras vítreas PAN5K, PAN7.5K, PAN10K, PAN12.5K e PAN15K do conjunto 1. Razão de oxigênio por fósforo (O/P), densidade do empacotamento de oxigênio (*Oxygen packing density* - OPD), volume molar (V_m), densidade (ρ), temperatura de transição vítrea (T_g), coeficiente de expansão térmica (α) e índice de refração (n) em 633 nm.

	PAN5K	PAN7.5K	PAN10K	PAN12.5K	PAN15K
<i>O/P</i>	3,75	3,69	3,63	3,56	3,50
$\rho \pm 0,02$ (g/cm ³)	2,71	2,69	2,67	2,64	2,61
$V_m \pm 0,3$ (cm ³ /mol)	38,2	38,4	38,6	39,0	39,5
<i>OPD</i> (mol/L)	78,50	76,76	75,04	73,06	70,96
T_g ($\pm 3^\circ\text{C}$)	413	409	404	395	381
α ($10^{-6}/\text{K}$)	11,09	14,14	13,86	16,14	16,32
n ($\pm 0,0001$)	1,5052	1,5041	1,5037	1,5011	1,4995

As propriedades térmicas dos vidros são muito importantes quando o objetivo é aplicação em laser de alta potência. Os valores obtidos para a temperatura de transição vítrea (T_g) e α estão na Tabela 4.1 e são mostrados na Figura 4.5. Como pode ser observado, com o aumento de $\text{K}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$, a T_g apresenta uma tendência decrescente enquanto α aumenta. Este resultado através da substituição de óxidos estão de acordo com resultados observado na literatura para outros vidros fosfatos [67,77]. Portanto, as mudanças observadas para o T_g e α conforme a razão $\text{K}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ aumenta foram influenciadas pela substituição de Al^{3+} por K^+ no comprimento das cadeias de fosfato e da força das ligações [78] discutido anteriormente. De maneira a ilustrar o comportamento da substituição de Al_2O_3 por K_2O durante a síntese do material, foi criado o *inset* na Figura 4.5 que mostra uma representação do comportamento do óxido modificador K_2O na estrutura vítrea que resulta em duas maneiras de despolimerizar as cadeias de fosfato e criar mais NBO por meio da [54]: ① substituição do cation Al^{3+} e quebra das ligações cruzadas das unidades Q^p e ② quebra das ligações P-O-P e criação de NBO. Essas mudanças na conectividade da rede vítrea, bem como na rigidez da estrutura que diminuem com o aumento da concentração de NBO, afetam os parâmetros T_g e α [79].

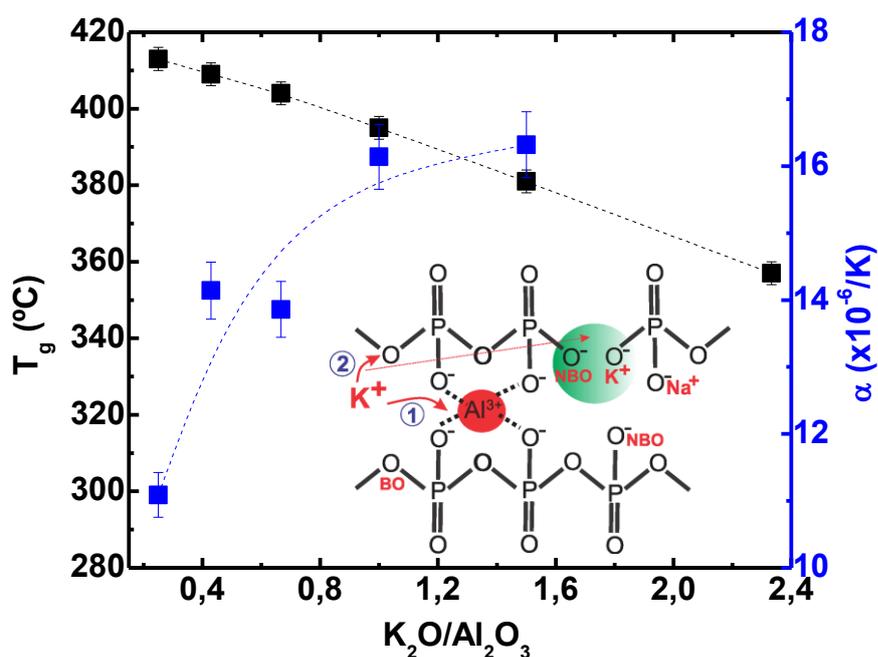


Figura 4.5 – Dependência do T_g e α dos vidros fosfatos em função da razão K_2O/Al_2O_3 . Inset: Representação de como a adição de K_2O age como um despolimerizador das cadeias de fosfato por: ① substituição do cation Al^{3+} e quebra das ligações cruzadas das unidades Q^p e ② quebra das ligações P-O-P e criação de NBO. As linhas pontilhadas são para guiar os olhos.

4.2.2 Espectros Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica utilizada para avaliar modificações estruturais de materiais e, portanto, foi usada nesse trabalho para entender o papel do K_2O na estrutura da rede vítrea dos vidros fosfatos (VF). Os espectros Raman foram obtidos na faixa de 100-1500 cm^{-1} e, como é observado na Figura 4.6, eles exibem cinco bandas de espalhamento em torno de 1066, 762, 530, 345 e 210 cm^{-1} . As tendências dessas bandas com o aumento da razão K_2O/Al_2O_3 são o deslocamento de algumas delas para menores energias, o alargamento e uma redução da sobreposição entre elas, principalmente nas faixas de 400-700 cm^{-1} e 850-1300 cm^{-1} . De modo a ampliar esses comportamentos, foi realizado um processo de deconvolução nos espectros. A Figura 4.7 mostra a deconvolução Gaussiana do espectro Raman da amostra PAN5K. A Tabela 4.2 fornece os parâmetros característicos das bandas de espalhamento Raman.

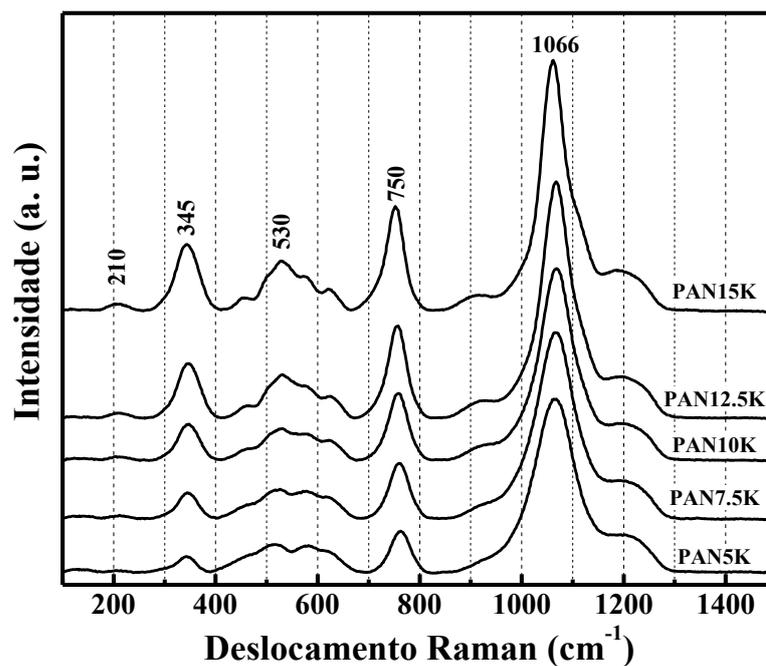


Figura 4.6 – Espectros Raman dos vidros fosfatos com diferentes razões K_2O/Al_2O_3 .

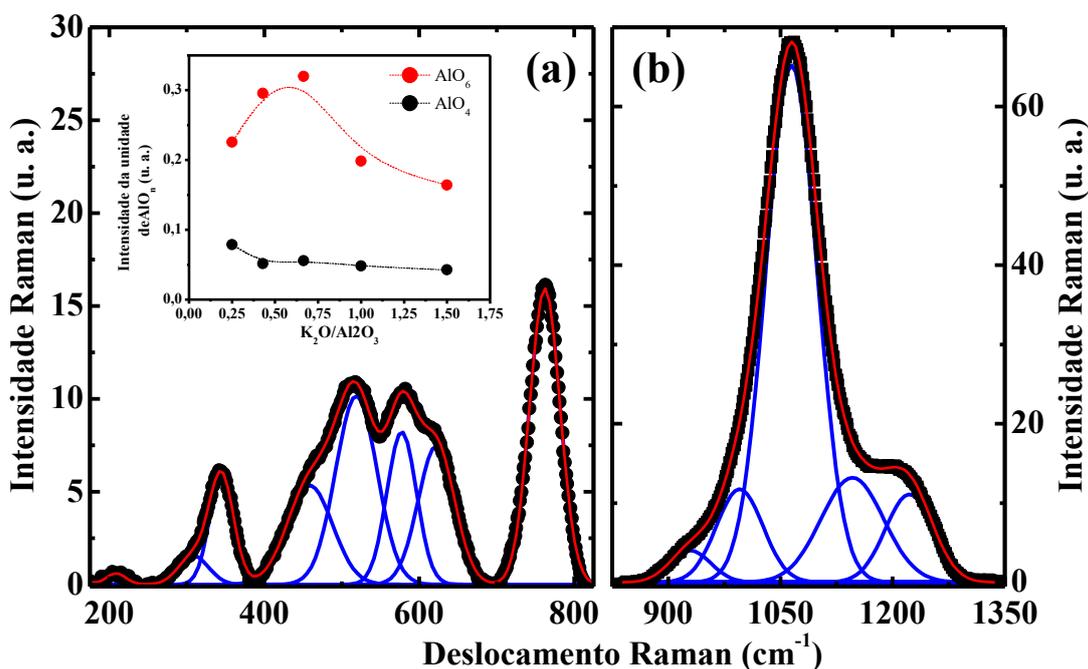


Figura 4.7 – Deconvolução do espectro Raman da amostra PAN5K no intervalo de (a) 200-825 cm^{-1} and (b) 825-1350 cm^{-1} . As bandas azuis são os modos Raman que compõem o espectro e a curva vermelha o ajuste gaussiano dos dados experimentais.

Tabela 4.2 – Frequência (ν) e área relativa (A_r) dos modos Raman ativos no sistema vítreo P_2O_5 - $(25-x)Al_2O_3$ - Na_2O - xK_2O , com x em mol%. O erro experimental de ν é 3 cm^{-1} . A_r é a razão entre as áreas de cada banda pela área sob todo o espectro.

$x = 5$		$x = 7,5$		$x = 10$		$x = 12,5$		$x = 15$	
ν (cm^{-1})	A_r								
209	0,2	211	0,3	210	0,4	210	0,5	208	0,7
309	0,6	303	0,2	301	0,2	299	0,2	294	0,3
345	1,9	346	3,7	347	5,6	347	7,6	346	8,6
459	3,2	455	1,6	462	1,6	462	1,3	456	1,1
-	-	-	-	498	0,3	498	0,7	496	0,4
519	5,6	520	6,3	525	5,3	529	5,7	530	8,3
577	3,3	580	3,7	580	4,1	580	4,0	582	2,3
622	3,7	627	2,8	630	2,2	630	2,0	624	2,0
-	-	-	-	-	-	712	0,7	709	1,4
762	6,5	760	8,5	758	10,1	756	11,0	753	11,4
929	2,3	923	2,0	929	3,4	922	3,2	913	2,7
995	7,6	1043	21,1	1025	14,9	1032	15,2	1032	14,9
1065	46,2	1067	17,4	1067	25,1	1067	24,3	1061	23,1
1146	11,4	1092	24,4	1109	15,8	1112	12,1	1106	11,7
1222	7,4	1216	8,2	1207	11,0	1201	11,6	1195	11,0

Na Figura 4.6, a banda em 1066 cm^{-1} pode ser separada em 5 bandas : 929, 995, 1065, 1146 e 1222 cm^{-1} , que são atribuídas as vibrações dos alongamentos simétricos/assimétricos dos NBO em $\nu_s(Q^0)$ [54,58], $\nu_s(Q^1)$ [58,80], $\nu_s(Q^2)$ [58] e $\nu_{as}(Q^2)$ [58,80], respectivamente. Em relação ao espectro da amostra PAN5K, as bandas em 929, 1065, 1146 e 1222 cm^{-1} são deslocadas para menores energias, enquanto a banda em $\sim 995\text{ cm}^{-1}$ é deslocada para maiores energias, o que implica que todas essas bandas são dependentes da concentração da razão K_2O/Al_2O_3 .

A banda em torno de 750 cm^{-1} foi separada em duas bandas, uma em 760 cm^{-1} e outra em 712 cm^{-1} . O centro da banda em 760 cm^{-1} está relacionado às vibrações de alongamento simétrico da ligação (P-O-P) em Q^1 (P_2O_7)⁴⁻ unidades de dímero [80], enquanto a banda em 712 cm^{-1} é atribuída a vibrações das unidades de AlO_4 [81] e só é observada na amostra PAN12.5K. As áreas das bandas em 712 e 760 cm^{-1} aumentam e suas frequências mudam para

menores números de onda à medida que a razão K_2O/Al_2O_3 aumenta. As bandas em 530 cm^{-1} na faixa $400\text{-}700\text{ cm}^{-1}$ são atribuídas às vibrações de flexão do fósforo ligados com oxigênios [54,82] e foram separadas em cinco bandas com as seguintes atribuições:

i) (459 cm^{-1}) vibrações de flexão das unidades O-P-O [54] sobrepostas às vibrações das unidades estruturais AlO_6 [81];

ii) (498 cm^{-1}) Frequência fundamental da unidade (PO_4^{3-}) ou harmônicos de vibração de flexão P = O [54,83], observada apenas em PAN10K;

iii) (519 cm^{-1}) Vibração de flexão de O=P-O [54] e vibrações de flexão e torção atribuídas às vibrações de movimento catiônico e conformação da cadeia de fosfato [84];

iv) (577 cm^{-1}) Vibrações das ligações Al-O [58];

v) (622 cm^{-1}) alongamento simétrico dos BO em (P-O-P) nas unidades Q^2 [80] e vibrações das ligações Al-O [58].

A deconvolução do espectro Raman da Figura 4.7 também mostra duas novas bandas localizadas em 345 e 210 cm^{-1} . A primeira é dividida em duas bandas, uma em 309 cm^{-1} devido ao modo de torção de PO_2 [57] e a outra em 345 cm^{-1} atribuída ao modo de torção das cadeias de fosfato com K como modificador [80,84]. A última banda em 210 cm^{-1} que aumenta com a razão K_2O/Al_2O_3 é provavelmente relacionada a torção das ligações O-K-O.

A adição de cátions modificadores no VF resulta em mudanças espectrais que se tornam mais pronunciadas com o aumento da concentração do modificador, como mostra a Figura 4.6. Como afirmado antes, a adição de óxido de K_2O em substituição do óxido Al_2O_3 despolimeriza a estrutura do vidro fosfato formando novas ligações P-O-K e NBO na rede vítrea. As principais mudanças dos espectros na Figura 4.6 estão relacionadas à redução de Al_2O_3 . Isso é factível, pois o Al_2O_3 pode desempenhar um papel como formador de vidro (AlO_4) e participar da rede vítrea com estruturas PO_4 (ou unidades XO_4), criando uma rede mista que afeta as propriedades físicas do vidro [79]. Este efeito é pronunciado quando a relação Al_2O_3/P_2O_5 dos vidros se aproxima de 1 e a relação $O/(Al+P)$ se aproxima de 2 [85]. Em nosso caso, a relação Al_2O_3/P_2O_5 move de 0,5 para 0,19, enquanto a relação $O/(Al+P)$ vai de 2,50 para 2,89 com o aumento de

K_2O/Al_2O_3 . Isso indica que a condição para formar unidades de AlO_4 diminui à medida que ocorre a substituição dos metais, como mostra o *inset* na Figura 4.7(a), enquanto a coordenação sêxtupla do Al (AlO_6) é constante. À medida que as unidades de AlO_4 são desfeitas, as ligações Al-O-P são rompidas conforme K_2O aumenta, despolimerizando a estrutura da rede e criando mais NBO. Essa clivagem progressiva das ligações Al-O-P diminui a conectividade da rede vítrea, diminuindo o comprimento das cadeias de fosfato e a força de ligação (ligações P-O < Al-O), de acordo com os resultados observados nas medições de T_g e α (ver Figura 4.5). Além disso, a Figura 4.6 mostra um estreitamento da banda na faixa de 400 - 700 cm^{-1} e o surgimento de bandas próximo de 700 e 900 cm^{-1} . Em todos estes casos, ocorre um deslocamento da posição da banda em direção à menor energia devido às interações vizinhas mais próximas [86], que estão diretamente relacionadas com as novas ligações, por exemplo, P-O-K.

Em síntese, nota-se que o óxido intermediário Al_2O_3 provavelmente deixa de fazer parte da estrutura vítrea junto com o óxido formador P_2O_5 . O óxido modificador, neste caso, o K_2O , não contribui para a formação da rede. Sua adição rompe a estrutura e perturba a ligação entre os cátions formadores e os ânions de oxigênio. Isso aumenta o número do NBO e cria uma estrutura mais aberta, como sugere o aumento do V_m . Isso também causa uma diminuição no OPD e, conseqüentemente, uma diminuição na densidade da amostra, veja Tabela 4.1. A diminuição no OPD e na intensidade do campo da rede vítrea junto com a diminuição da densidade e aumento do V_m desses vidros, os torna menos resistente mecanicamente, o que pode ter ocasionado o aumento do coeficiente de expansão térmica e diminuição da temperatura de transição vítrea.

4.2.3 Espectros de absorção

O espectro de absorção do sistema vítreo PANK foram medidos e a partir dele os dados experimentais foram reescritos ficando $(\alpha hv)^{1/2}$ em função da energia do fóton hv (eV), como

mostra a Figura 4.8. Os altos valores do coeficiente de absorção $\alpha(\nu)$ próximo à borda de absorção são relacionados ao *gap* de energia (E_g) com $\alpha(\nu)=C(h\nu)^{-1}(h\nu-E_g)^r$, onde C é uma constante e r é um índice cujo valor depende da natureza das transições inter-bandas. $\alpha(\nu)$ é calculada a partir da absorbância (A) e a espessura (l) da amostra de acordo com a relação $\alpha(\nu) = 2,303 A/l$ [87]. Para materiais amorfos onde a absorção ocorre por transições óticas indiretas, é comum usar $r = 2$. O *inset* na Figura 4.8 mostra o gráfico de $(\alpha h\nu)^{1/2}$ em função de $h\nu$ e ao extrapolar linearmente os dados para tocar o eixo de energia no ponto onde o valor de $(\alpha h\nu)^{1/2}$ é zero, não se observa diferença nos valores de E_g com a substituição de Al_2O_3 por K_2O . Esse resultado é um indicativo que a mudança estrutural observada nos resultados de Raman, não foram relevantes para mudar a absorção das amostras.

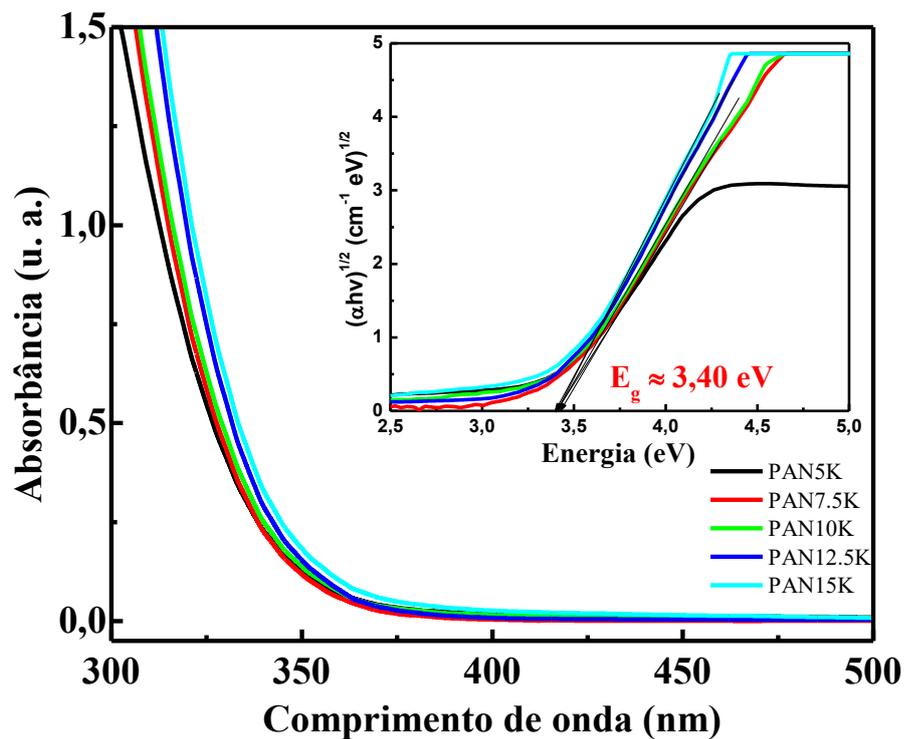


Figura 4.8 – Espectro de absorção dos vidros fosfatos com diferentes razões de K_2O/Al_2O_3 . *Inset*: $(\alpha h\nu)^{1/2}$ em função da energia para todas as amostras, mostrando o mesmo valor de *gap* de energia em $E_g = 3,40$ eV. As amostras possuem uma espessura de 0,12 cm.

4.2.4 Interferometria ótica

Os parâmetros termo-óticos como dn/dT , α e ds/dT são muito importantes para aplicações em laser como meio ativo para sistemas lasers de alta potência. Usando um interferômetro duplo de braço único [14,16], esses parâmetros foram obtidos para as amostras estudadas. Os resultados para α foram previamente mostrados na Figura 4.5. Além disso, os parâmetros dn/dT , $(ds/dT)_{FP}$ and $(ds/dT)_{MZ}$ para essas amostras e outras matrizes fosfato estão descritos na Tabela 4.3. Os valores dos $(ds/dT)_{FP}$ e $(ds/dT)_{MZ}$ para as outras matrizes foram obtidas usando os valores de dn/dT , α e n encontrado na literatura.

Tabela 4.3 – Propriedades termo-ópticas de diferentes matrizes fosfato a temperatura ambiente.

Ordem das amostras	Sample	dn/dT	$(ds/dT)_{FP}$	$(ds/dT)_{MZ}$	Ref.
		($\times 10^{-6}/K$)	($\times 10^{-6}/K$)	($\times 10^{-6}/K$)	
1	PAN5K	-4,42	12,26	1,17	Neste trabalho
2	PAN7.5K	-6,66	14,61	0,47	Neste trabalho
3	PAN10K	-7,04	13,8	-0,06	Neste trabalho
4	PAN12.5K	-9,61	14,63	-1,50	Neste trabalho
5	PAN15K	-9,95	14,52	-1,79	Neste trabalho
6	KAP1a	-14,99	13,95	-5,75	[67]
7	KAP1b	-5,48	14,46	1,12	[67]
8	KAP2a	-4,83	14,50	1,59	[67]
9	KAP2b	-4,45	13,80	1,65	[67]
10	KAP2c	-2,76	13,83	2,81	[67]
11	KAP3d	-4,66	15,06	1,93	[67]
12	N31	-4,30	14,56	3,06	[83]
13	N41	-5,60	12,22	0,42	[83]
14	KGSS-0180	-4,00	13,77	2,17	[83]
15	NAP-2	-0,87	13,93	4,33	[83]
16	PAKBP0	-8,50	11,89	-1,49	[88]
17	PAKBP3	-9,00	12,14	-1,66	[88]
18	PAKBP6	-8,80	11,81	-1,64	[88]
19	QX/Yb	0,00	12,74	4,44	[79]
20	QX/Nd	-0,40	10,67	3,47	[79]
21	Q100*	-6,8	12,13	-0,38	[79]
22	Q88*	-0,50	15,57	5,17	[86]
23	Q98*	-4,50	10,89	0,99	[86]
24	LHG-5*	-0,40	14,70	4,90	[86]
25	LHG-8*	-5,30	14,13	1,43	[86]
26	LHG-80	-3,80	16,26	3,26	[86]
27	LG-750*	-5,10	15,04	1,84	[86]
28	LG-760*	-6,80	15,99	0,98	[86]
29	LG-770	-4,70	15,49	2,09	[86]
30	LG-810	-7,70	13,11	-1,39	[79]
31	BaBP1a	-10,24	11,43	-2,24	[89]
32	BaBP1b	-9,27	11,90	-1,33	[89]
33	BaBP1c	-8,97	11,11	-1,41	[89]
34	BaBP1d	-7,82	11,82	-0,41	[89]
35	BaBP1e	-7,52	11,12	-0,46	[89]

* vidros usados como lasers de alta potência.

A Figura 4.9 mostra os valores experimentais para $(ds/dT)_{FP} = dn/dT + n\alpha$ (a) e $(ds/dT)_{MZ} = dn/dT + (n-1)\alpha$ (b) para diferentes VF na ordem em que apareceram na Tabela 4.3. Para poder comparar, foi usado os valores obtidos experimentalmente para as amostras de SILICA e BK7 na seção 3.2.1.1. As amostras desse trabalho (quadrados azuis) estão na região entre $(ds/dT)_{FP}$

= $10 \cdot 10^{-6}/K$ and $20 \cdot 10^{-6}/K$ na Figura 4.9(a), enquanto na Figura 4.9(b) eles estão localizados próximo a linha atérmica $(ds/dT)_{MZ} = 0 \cdot 10^{-6}/K$, mesma região de outros VF (triângulos pretos) obtidos nas literatura [4,62,67,88,90,91]. Também foi notado na Figura 4.9(b) que nossas amostras apresentam valores acima, abaixo e próxima de zero conforme a razão K_2O/Al_2O_3 muda. Embora dn/dT e α mudaram significativamente com a composição da matriz vítrea, uma mudança brusca nos valores dos ds/dT 's não é observada, como mostra a Figura 4.9. De acordo com as equações (2.29) e (2.30), na condição atérmica ($ds/dT = 0$) obtém-se $dn/dT = -n\alpha$ e $dn/dT = -(n-1)\alpha$, respectivamente. Isso indica que dn/dT , $n\alpha$ and $(n-1)\alpha$ precisam ser da mesma ordem de grandeza e com sinais opostos, e como o valor de α é sempre positivo, isso leva a valores negativos de dn/dT , sendo possível satisfazer a condição atérmica. Por exemplo, para multiplexação por divisão de comprimento de onda é necessário $dn/dT = -n\alpha$ enquanto para meio ativo de laser, quando ocorre um aumento de temperatura uniformemente distribuído, $dn/dT = -(n-1)\alpha$ é a relação a ser determinada.

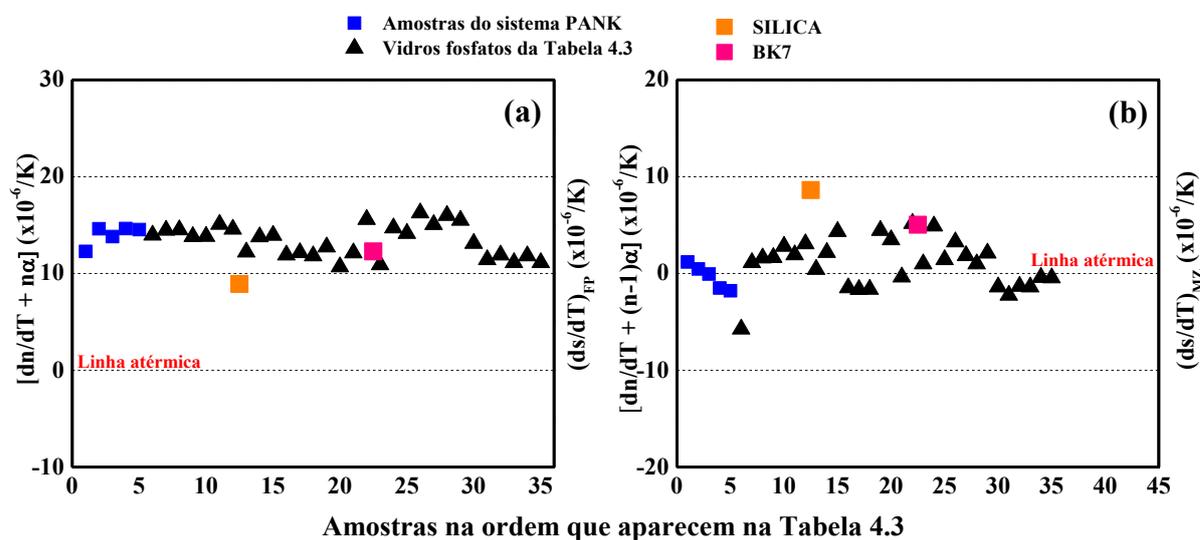


Figura 4.9 – (a) $dn/dT + n\alpha$ e (b) $dn/dT + (n-1)\alpha$ para o sistema vítreo PANK e outros VF na ordem que foi apresentado na Tabela 4.3. Os valores para os vidros BK7 e SILICA são os descritos da seção 3.2.1.1 e foram utilizados com o intuito de comparação.

Para uma melhor representação do comportamento do $(ds/dT)_{FP}$ e $(ds/dT)_{MZ}$ das amostras em função da razão K_2O/Al_2O_3 foi criada a Figura 4.10. Como mostrado, o $(ds/dT)_{FP}$

apresenta somente valores positivos e aumenta com K_2O/Al_2O_3 , enquanto o $(ds/dT)_{MZ}$ decresce mudando de valores positivos para negativo. Desses resultados, conseguimos observar que a amostra mais próxima da atermalidade ($ds/dT \sim 0$) é o vidro PAN10K com $K_2O/Al_2O_3 = 0,67$.

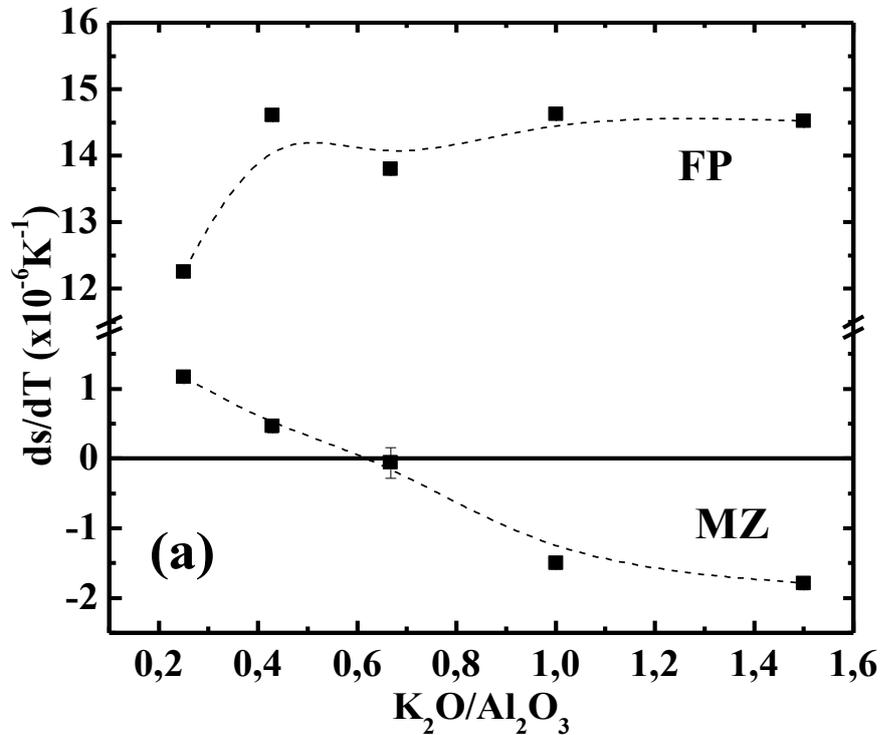


Figura 4.10 – $(ds/dT)_{FP}$ e $(ds/dT)_{MZ}$ do sistema vítreo PANK em função da razão K_2O/Al_2O_3 obtidos a partir do padrão de interferências usando as equações (2.25) e (2.26).

A Figura 4.11 mostra o comportamento do dn/dT em função de K_2O/Al_2O_3 e como pode ser visto, seu valor é negativo e diminui de $-4,42$ para $-9,95 \cdot 10^{-6}/K$. Por meio da relação de Lorentz-Lorenz⁸, o dn/dT tem influência do valor de α do material que é descrito por [92]

$$\frac{dn}{dT} = A[\Phi - 3\alpha], \quad (4.1)$$

onde $A = [(n^2-1)(n^2+2)/6n]$, $\Phi = d(\ln P_e)/dT$ é o coeficiente térmico da polarizabilidade eletrônica, P_e é a polarizabilidade eletrônica e T a temperatura. Essa equação mostra que dn/dT muda devido a competição entre a expansão volumétrica e a variação da P_e com a temperatura. Portanto, materiais com dn/dT negativo é um indicativo que a expansão volumétrica tem uma

⁸ Essa equação é definida como $\frac{n^2-1}{n^2+2} = \frac{4\pi NP_e}{3}$, onde n é o índice de refração, N é o número de moléculas por unidade de volume e P_e é a polarizabilidade.

influência maior do que o parâmetro Φ , o que explica os resultados na Figura 4.11. Além disso, inserindo os dados de α (ver Tabela 4.1) e dn/dT (ver Tabela 4.3), na equação (4.1), foi obtido os valores de Φ , que são positivos e aumentam em função de K_2O/Al_2O_3 . Como discutido na seção 4.2.1, o decréscimo no índice de refração e na densidade com o aumento de K_2O resulta em uma polarizabilidade menor devido a maior natureza iônica do cátion K^+ , comparado ao Al^{3+} . Esse efeito, acompanhado com o aumento de α , leva a valores negativos de dn/dT , o que está de acordo com os resultados obtidos neste trabalho.

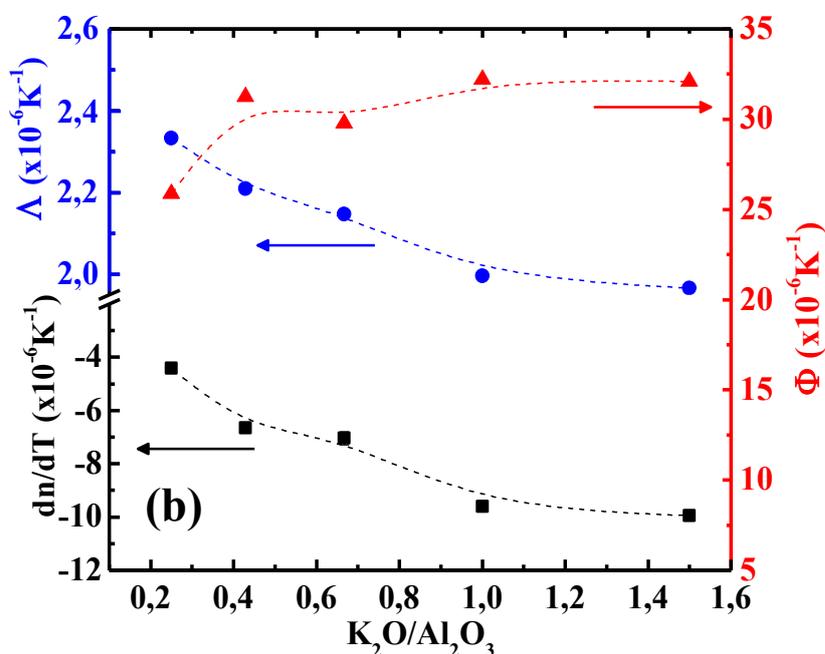


Figura 4.11 – Parâmetros termo-óticos do sistema vítreo PANK em função da razão K_2O/Al_2O_3 : dn/dT (quadrados) via equação (2.34), Φ (triângulos) via equação (4.1) e Λ (círculos) via equação (4.2). Os parâmetros Λ e Φ são definidos no texto e as linhas pontilhadas são para guiar os olhos. As setas na horizontal são para indicar os eixos associados de cada conjunto de dados.

A equação (4.1) pode ser reescrita ao assumir que a polarizabilidade se altera com o aumento da distância interiônica por [67]

$$\frac{dn}{dT} = A(\Lambda - 3)\alpha, \quad (4.2)$$

onde foi usado que $d(\ln P_e)/dT = [\partial(\ln P_e)/\partial(\ln r)]_T [d(\ln r)/dT]$ com $\alpha = d(\ln r)/dT$. Nessa equação, Λ é a mudança da polarizabilidade devido a uma mudança na distância interiônica ($[\partial(\ln P_e)/\partial(\ln r)]_T$) e r é a distância interiônica. Usando os dados de dn/dT e α na equação (4.2),

os valores de Λ são obtidos em função da razão K_2O/Al_2O_3 e como pode ser visto na Figura 4.11(b) (círculos) eles são positivos e decrescem. Por outro lado, Φ aumenta com K_2O/Al_2O_3 . Izumitani e Toratoni [11] observaram para diferentes composições vítreas que Φ é inversamente proporcional ao grau de polarização eletrônica dos íons formadores de rede, que é descrita pela intensidade do campo (Z/r^2), onde Z é a carga total do íon. Isso indica que o alongamento da distância interiônica, ou seja, o aumento do comprimento da ligação, determina Φ e Λ . Em nosso caso, o aumento do K_2O diminui a polarizabilidade devido à natureza mais iônica de K^+ em relação Al^{3+} , o que implica em uma redução da intensidade do campo em nosso sistema. Isso ocorre devido a um aumento nas ligações K-O, em comparação às ligações Al-O. Além disso, o aumento nos comprimentos de ligação explica os resultados de Λ na Figura 4.11 que tende a menores valores conforme K_2O/Al_2O_3 aumenta. Este resultado está de acordo com o observado nos espectros Raman da Figura 4.6, onde uma mudança para menores energias ocorre à medida que a razão K_2O/Al_2O_3 aumenta.

Para aplicações em laser, deseja-se ds/dT igual a zero e como os vidros apresentam valores do α positivos, o parâmetro dn/dT deve ser negativo, e os vidros estudados neste trabalho possuem essa característica. Além disso, os vidros do sistema PANK apresentam valores baixos de $(ds/dT)_{MZ}$ a temperatura ambiente e $(ds/dT)_{MZ} \sim 0$ para a amostra PAN10K. Uma maneira de confirmar esse efeito atérmico é fazer medidas de lente térmica como será apresentado na seção a seguir. Além disso, o resultado obtido para a amostra PAN10K pode ser interessante para o desenvolvimento de uma matriz hospedeira de íons terras raras como meio ativo de laser. Trabalhos recentes com o vidro PAN5K dopada com íons de Nd^{3+} foram desenvolvidos e mostraram bons resultados para aplicações de laser [15,16,39,63], por exemplo, 90% de eficiência quântica. Portanto, a fim de investigar as propriedades óticas dos vidros do sistema PANK, as amostras foram dopadas com 1% de Nd^{3+} , formando o conjunto 2, e a eficiência quântica (η) analisada. Como mostrado no Apêndice C, o valor de η , obtido a

partir do tempo de vida em função da temperatura, é praticamente constante na faixa de 85%. Isso indica que a mudança na razão K_2O/Al_2O_3 não afetou relativamente o valor da eficiência quântica.

4.2.5 Lente térmica

As amostras do conjunto 2, foram utilizadas para medir o tempo de vida e obter a eficiência quântica do íon Nd^{3+} nas amostras vítreas do sistema PANK. Além disso, estas amostras dopadas com Nd são utilizadas para realizar as medidas com a técnica de lente térmica. Isso ocorre, pois o comprimento de onda do laser na região visível do espectro eletromagnético não possui energia suficiente para excitar as amostras puras, similares a do conjunto 1 só que de espessura ~ 2 mm. Assim, se faz necessário dopar essas matrizes com íons absorvedores, por exemplo, o Nd, de onde consegue obter sinal de LT e assim, analisar as propriedades térmicas da matriz vítrea.

A Figura 4.12(a) mostra o transiente de LT normalizado $I(t)/I(0)$ para o vidro PAN7.5K dopado com $1Nd^{3+}$, com a potência do laser de excitação de 449 mW. O ajuste teórico do transiente de LT com a equação (2.36), leva aos valores do tempo característico de formação da lente térmica t_c como $(0,66 \pm 0,02)$ ms e o parâmetro θ como $(-0,0173 \pm 0,0005)$ rad. Essa análise é repetida para diferentes valores de potências a fim de verificar se o efeito de LT ocorre linearmente com a potência. A Figura 4.12(b) mostra esse comportamento para a amostra PAN7.5K+ $1Nd^{3+}$ e como pode ser visto, o comportamento linear é observado e partir desse gráfico pode-se obter o parâmetro $\theta/P = (-0,0385 \pm 0,0005) W^{-1}$ que é uma constante para essa amostra.

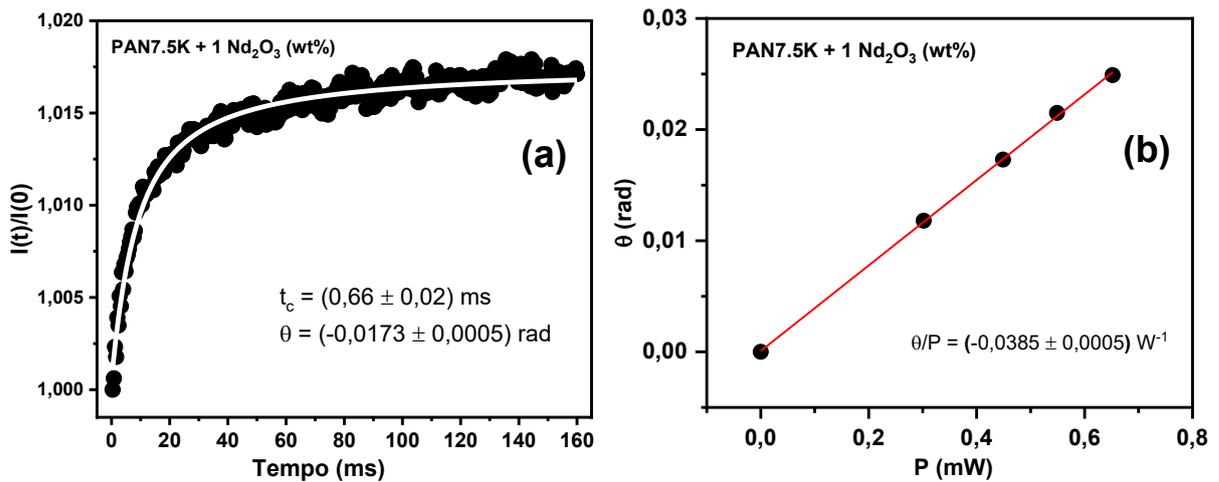


Figura 4.12 – (a) Transiente do sinal de lente térmica para o vidro PAN7.5K dopado com 1% de Nd^{3+} a temperatura ambiente. A linha sólida é o ajuste teórico dos dados utilizando a equação (2.36). (b) parâmetro θ em função da potência P . A linha sólida é o ajuste linear com uma inclinação $\theta/P = (-0,0385 \pm 0,0005) \text{ W}^{-1}$.

Repetindo o mesmo procedimento da Figura 4.12 para as outras amostras do conjunto 2, a dependência dos parâmetros θ e t_c com o aumento da concentração K_2O é obtida fazendo a aquisição das curvas de $I(t)$ em função da razão $\text{K}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$. O cálculo da difusividade térmica (D) é feito por meio dos valores do t_c , usando a equação (2.38) ($D = \omega_e^2/4t_c$).

A Figura 4.13 apresenta o valor do parâmetro θ normalizado pela potência absorvida P_{abs} , $\Theta = -\theta/P_{\text{abs}}$ (definido na equação (2.40)), em função da razão $\text{K}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Nota-se que entre as razões $0,43 < \text{K}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 < 0,67$ (entre as amostras PAN7.5K e PAN10K) ocorre uma inversão no sinal da LT observado pelo valor de Θ . Como é definido na equação (2.40), Θ é proporcional ao $(ds/dT)_{\text{LT}}$ e o seu sinal informa o tipo de LT formada. Sabendo disso, observa-se que quando a razão $\text{K}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ é abaixo de 0,6 o $(ds/dT)_{\text{LT}}$ é positivo, o que significa uma LT convergente e um aumento do sinal $I(t)/I(0)$ no detector, como mostra o *inset* na parte superior. Por outro lado, acima da razão 0,6 o $(ds/dT)_{\text{LT}}$ é negativo, formando uma LT divergente e um decréscimo do sinal $I(t)/I(0)$ no detector, como mostra o *inset* na parte debaixo da Figura 4.13.

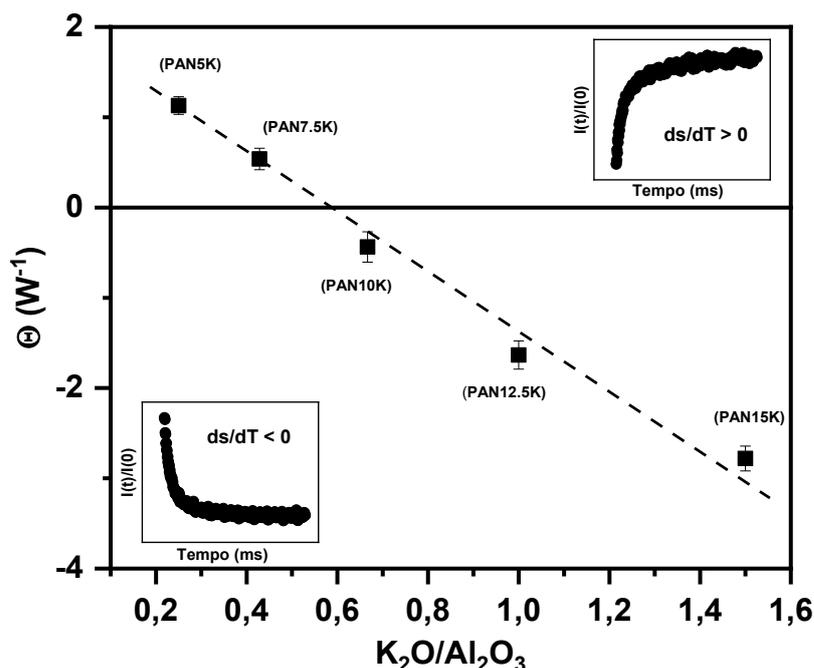


Figura 4.13 – (a) Parâmetro θ normalizado pela potência absorvida P_{abs} em função da razão K_2O/Al_2O_3 . A linha pontilhada é um guia para os olhos. Os insets são exemplos de transientes de LT com $(ds/dT)_{LT} > 0$ e $(ds/dT)_{LT} < 0$.

O resultado da Figura 4.13 mostra que o $(ds/dT)_{LT}$ é nulo próximo da razão $K_2O/Al_2O_3 = 0,6$ indicando que com esta razão o efeito de LT não seria observado. Como foi discutido no Capítulo 2, seção 2.1, um material é considerado atérmico quando o ds/dT é nulo e este comportamento foi observado na amostra com $K_2O/Al_2O_3 = 0,67$ (PAN10K) utilizando interferometria ótica (veja seção 4.2.4). Utilizando a técnica de LT, foi possível verificar que o efeito atérmico ocorre no sistema PANK ao analisar o sinal Θ em função da razão K_2O/Al_2O_3 .

Tabela 4.4 – Valores obtidos dos parâmetros Θ , η , ϕ e C_{LT} para as amostras do sistema PANK em função da razão K_2O/Al_2O_3 .

K_2O/Al_2O_3	$\Theta (\pm 0,13 W^{-1})$	$\eta (\pm 0,04)$	$\phi (\pm 0,02)$	$C_{LT} (\pm 0,19 W^{-1})$
0,25	1,13	0,85*	0,59	1,91
0,43	0,54	0,82*	0,61	0,89
0,67	-0,44	0,87*	0,58	-0,75
1	-1,63	0,84*	0,59	-2,75
1,5	-2,78	0,80*	0,61	-4,52

*Os valores de η foram obtidos a partir do tempo de vida experimental, ver Apêndice C.

Como o efeito atérmico é definido em termos do $(ds/dT)_{LT}$, se torna necessário encontrar o seu valor. No entanto, como pode ver na equação (2.40), esse parâmetro está vinculado aos

valores de Θ , C_{LT} e φ (a eficiência térmica). Assim, de posse do valor da φ^9 e Θ de cada amostra (ver Tabela 4.4), calcula-se $C_{LT} = \frac{1}{K\lambda_p} \left(\frac{ds}{dT} \right)_{LT}$ em função de K_2O/Al_2O_3 e o seu comportamento está descrito pelos círculos na Figura 4.14. O aumento da razão K_2O/Al_2O_3 faz com que o valor da C_{LT} decresça, ou seja, que o valor $(ds/dT)_{LT}$ diminua linearmente, com exceção da amostra com $K_2O/Al_2O_3 = 1,5$. Na Figura 4.14 também é mostrado, a critério de comparação, o resultado do $(ds/dT)_{MZ}$ (círculo) apresentado anteriormente na Figura 4.10. Como pode ser visto, ambos os resultados de C_{LT} e $(ds/dT)_{MZ}$ mostram que entre 0,43 e 0,67 da razão K_2O/Al_2O_3 (amostras PAN7.5K e PAN10K) o efeito atérmico ocorre. De modo a estimar em qual razão de K_2O/Al_2O_3 que deve obter uma matriz atérmica, foi feito um ajuste linear nos dois resultados da Figura 4.14 descrito pela equações $C_{LT} = (3,50 \pm 0,07) - (6,26 \pm 0,13) \cdot K_2O/Al_2O_3$ e $(ds/dT)_{MZ} = (2,05 \pm 0,19) - (3,46 \pm 0,23) \cdot K_2O/Al_2O_3$. A partir dessas equações obtém-se que para $C_{LT} = 0$ (ou seja, $(ds/dT)_{LT}=0$) a razão K_2O/Al_2O_3 é $(0,56 \pm 0,02)$, enquanto para o $(ds/dT)_{MZ}=0$, obtido pelo interferômetro, K_2O/Al_2O_3 é $(0,59 \pm 0,03)$. Os valores obtidos para K_2O/Al_2O_3 representam uma suposta matriz a ser sintetizada com a seguinte composição química $40P_2O_5 \cdot (25-x)Al_2O_3 \cdot 35Na_2O \cdot xK_2O$, sendo $x = 8,98$ e $9,28$, via LT e IO, respectivamente.

⁹ A eficiência térmica foi obtida por meio da equação $\varphi = 1 - \eta \frac{\lambda_{exc}}{\langle \lambda_{em} \rangle}$, onde o valor da eficiência quântica foi calculado a partir dos valores do tempo de vida radiativo e experimental como mostra no Apêndice C.

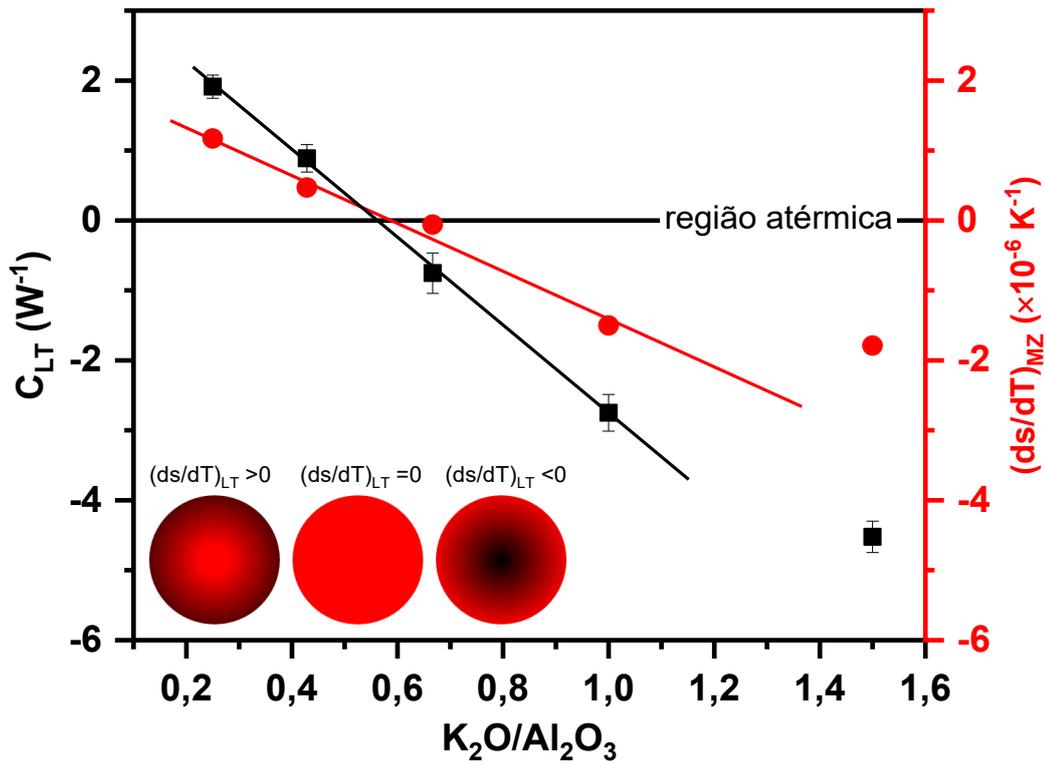


Figura 4.14 – (Quadrado) Parâmetro $C_{LT} = \frac{1}{\kappa \lambda_p} \left(\frac{ds}{dT} \right)_{LT}$ em função da razão K_2O/Al_2O_3 no sistema vítreo PANK dopado com 1% de Nd^{3+} . (Círculo) Parâmetro $(ds/dT)_{MZ}$ obtido via interferometria ótica mostrado na Figura 4.10. As linhas são o ajuste linear nos 4 primeiros pontos. O *inset* representa como o feixe de prova atinge o detector dependendo do tipo de LT formada na amostra.

Outro parâmetro que pode ser medido a partir do transiente de LT, como o da Figura 4.12(a), é a difusividade térmica (D). A Figura 4.15 mostra o resultado de D em função da razão K_2O/Al_2O_3 . Pode-se observar que os valores de D oscilam entre $1,3$ e $4,43 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ tendo como um valor médio $2,97 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$. Este resultado mostra que o aumento do óxido de potássio faz com que o valor da difusividade térmica aumente. A partir do modelo de Debye para materiais amorfos é possível explicar o comportamento da difusividade térmica através da equação [93],

$$D = \frac{1}{3} v_s l_p, \quad (4.3)$$

onde v_s é a média da velocidade do som e l_p é o livre caminho médio do fônon. Uma aproximação para materiais amorfos é considerar que l_p coincide com a distância média entre dois átomos vizinhos, enquanto v_s é proporcional a $(K_e/m_e)^{1/2}$, sendo K_e a constante elástica

característica da força de ligação entre os átomos vizinhos com a massa efetiva m_e . Assim, mudanças no valor de D são devidas a mudanças na velocidade do som da amostra [94]. Ou seja, mudanças na energia de ligação dos átomos, conforme a K_2O/Al_2O_3 aumenta, faz com que haja uma competição entre o valor de K_e e a massa efetiva m_e , não mudando o valor de v_s de forma relevante. No entanto, o aumento do quantitativo das ligações P-O-K, em comparação às ligações P-O-Al que possuem um caráter mais covalente, faz com que o comprimento das ligações seja maior e conseqüentemente afetando no valor de l_p . Assim, D acaba aumentando como pode ser visto no resultado Figura 4.15 e as oscilações observadas estão provavelmente relacionadas com mudanças na velocidade do som nas amostras. Além disso, este resultado está de acordo com o observado nos espectros Raman da Figura 4.6, onde uma mudança para menores energias ocorre à medida que a razão K_2O/Al_2O_3 devido a mudança na força e comprimento das ligações.

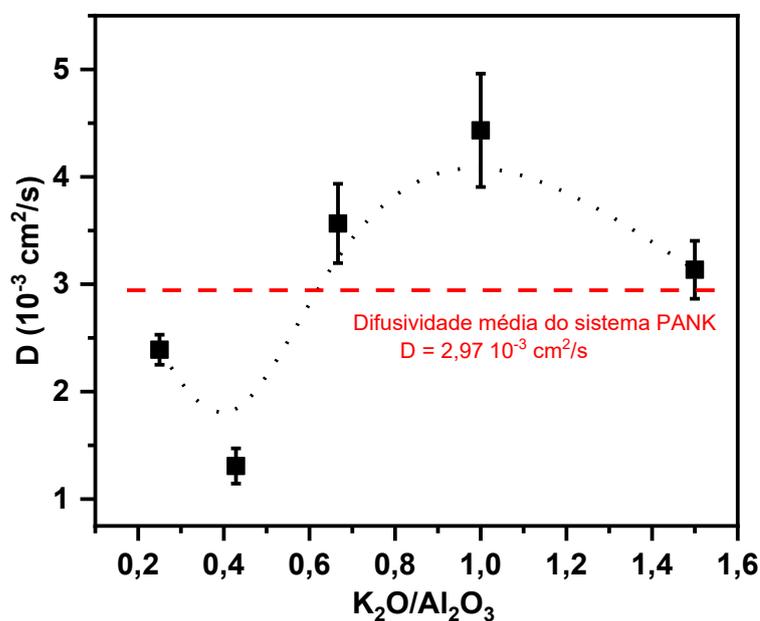


Figura 4.15 – Dependência com a razão K_2O/Al_2O_3 da difusividade térmica dos vidros do sistema PANK dopados com 1% de Nd^{3+} . A linha pontilhada é guia para os olhos.

4.3 Como verificar se um material é atérmico?

Um vidro para ser usado como meio ativo de laser deve possuir alta homogeneidade ótica para alcançar a qualidade de feixe necessária na saída do laser. Variações térmicas no meio ativo podem produzir distorções óticas ao mudar o comprimento do caminho ótico. Assim, é desejável usar uma matriz vítrea em que o coeficiente de temperatura do comprimento do caminho ótico seja zero, ou seja ($ds/dT = 0$) os chamados vidros atérmicos. Nesse contexto, como discutido na seção 2.5, os vidros fosfatos são um dos poucos tipos de vidros que podem ser utilizados para atingir a atermalidade, pois possuem dn/dT negativo.

No trabalho de Campbell *et. al* [62] com o título *High-Power Solid-State Lasers: a Laser Glass Perspective* revisa as composições e propriedades termo-ólicas de matrizes vítreas utilizadas como meio ativo de laser que são amplamente comercializados. Na Tabela III do artigo [62] os autores mostram as propriedades de vidros comerciais utilizados para lasers de alta potência/alta energia, e dessa lista destaca-se o vidro fosfato Q98 (da empresa *Kigre*) que possui o $ds/dT = 0$, ou seja, é um vidro atérmico. Além desse vidro, a *Kigre* apresenta os vidros fosfatos Q-100 e QE-7S na categoria de vidros atérmicos [95].

Visto isso, nota-se que para verificar se o vidro é atérmico, em ambos os casos do trabalho de Campbell *et. al* [62] e da empresa que fabrica os vidros, deve-se usar a definição do coeficiente térmico do caminho ótico definido na equação (2.5), $\frac{ds}{dT} = (n - 1)\alpha + \frac{dn}{dT}$. No entanto, como explicado no capítulo 2 (seção 2.1), há 3 maneiras de definir a atermalidade de um material, e isso vai depender da intensidade do laser incidente e da distribuição de temperatura na amostra. O caso descrito na equação (2.5) é aquele que a intensidade do laser incidente na amostra é alta e não considera o gradiente de temperatura na amostra.

No outro caso descrito na equação (2.3), $\frac{ds}{dT} = n\alpha + \frac{dn}{dT}$, a intensidade do laser incidindo na amostra é menor que no caso da equação (2.5). Assim, ao fazer medidas dos coeficientes térmicos do caminho óticos em matrizes vítreas, verifica-se que o ds/dT da amostra definido pela equação (2.5) se torna zero mais facilmente do que o definido pela equação (2.3). Essa diferença pode ser vista nos resultados apresentados na Figura 4.9, para os vidros do sistema PANK deste trabalho comparado com outras matrizes vítreas, ao observar a distância para a linha atérmica (ds/dT). Além disso, quando se observa o comportamento do ds/dT definido por $\frac{ds}{dT} = (n - 1)\alpha + \frac{dn}{dT}$ nas amostras deste trabalho, ver Figura 4.10, nota-se que há uma mudança no valor desse parâmetro, sendo a matriz PAN10K aquela com o valor mais próximo de zero. No entanto, este resultado fornece uma informação sobre a atermalidade do material obtido via interferometria ótica, que deve ser testada experimentalmente a fim de verificar o efeito atérmico. A técnica mais ideal para isso é a espectroscopia de lente térmica que foi discutida em detalhes na seção 2.3.

Quando o feixe de prova utilizado na técnica de LT no modo descasado atravessa a amostra, o transiente gerado possui uma intensidade maior no caso de $ds/dT > 0$ e menor no caso de $ds/dT < 0$, e nenhuma mudança no caso $ds/dT = 0$. A Figura 4.16 mostra uma representação do feixe de prova ao atingir o detector dependendo do tipo de LT formada na amostra.

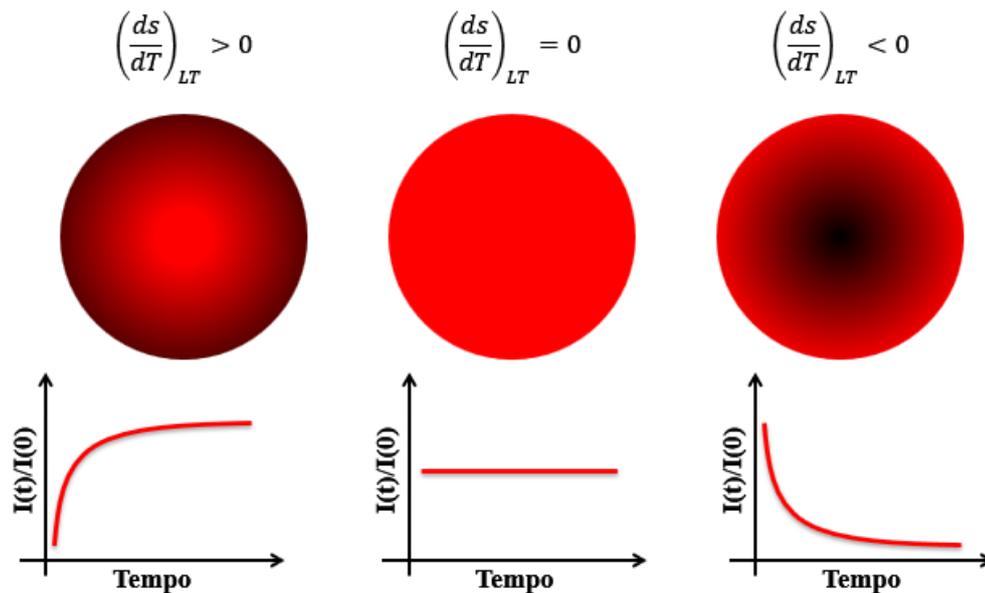


Figura 4.16 – Representação de como o centro do feixe de prova atinge o detector dependendo do tipo de LT formada na amostra quando o feixe de excitação está atingindo a amostra. Os gráficos mostram a intensidade normalizada no caso de uma LT convergente ($ds/dT > 0$), caso atérmico ($ds/dT = 0$) e LT divergente ($ds/dT < 0$).

Portanto, para verificar a atermalidade do material é indicado utilizar a técnica de LT. Para essa medida, é necessária uma amostra com uma espessura de ~ 2 mm dopada com um íon que absorva a luz incidente. A vantagem dessa técnica em relação à interferometria ótica, também utilizada neste trabalho, é que na IO a amostra sólida deve ter espessura maior (~ 10 mm ou mais) para poder detectar franjas suficientes no padrão de interferência. Além disso, na técnica de LT a intensidade do feixe laser incidente na amostra é muito maior do que a intensidade do feixe utilizada na IO. Ou seja, o experimento de LT simula melhor o efeito do gradiente de temperatura causado pelo feixe de excitação que surge quando a matriz vítrea é utilizada como meio ativo de laser.

Capítulo 5

CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Neste trabalho buscou-se estudar as propriedades termo-ópticas de vidros fosfatos com a composição química $P_2O_5-Al_2O_3-Na_2O-K_2O$. A primeira parte do estudo focou em ampliar o estudo da matriz $40P_2O_5-20Al_2O_3-35Na_2O-5K_2O$, denominada PAN5K, em função da temperatura com o intuito de obter os parâmetros α e dn/dT . A partir dos resultados destes parâmetros conseguimos explicar o comportamento atérmico ($ds/dT = 0$) a 180 K, observado previamente nesta matriz. Utilizando a técnica de interferometria dupla de braço único, os parâmetros α e dn/dT foram obtidos simultaneamente em função da temperatura, de onde se observou que o parâmetro ds/dT se torna zero próximo de 200 K, pois o parâmetro dn/dT é negativo e possui um mínimo em seu valor próximo dessa temperatura. Por outro lado, o parâmetro α é sempre positivo e cresce com a temperatura.

Estes resultados mostraram que a causa do efeito atérmico ($ds/dT = 0$) na matriz PAN5K a temperaturas criogênicas, estava relacionada ao parâmetro dn/dT . Assim, mudanças na composição do sistema vítreo $P_2O_5-Al_2O_3-Na_2O-K_2O$ seria fundamental para alterar o valor do parâmetro dn/dT e, conseqüentemente, deslocar o efeito atérmico de 180 K para próximo da temperatura ambiente. Nesta perspectiva, foram feitas alterações na composição química dos

vidros seguindo a composição $40\text{P}_2\text{O}_5-(25-x)\text{Al}_2\text{O}_3-35\text{Na}_2\text{O}-x\text{K}_2\text{O}$ de maneira a aumentar a razão $\text{K}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Foram sintetizadas amostras puras e dopadas com 1% de Nd^{3+} . Os resultados mostraram que o aumento da razão $\text{K}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ causou um decréscimo na temperatura de transição vítrea dos vidros. Isso ocorre, pois o aumento de K_2O diminuiu o grau de polimerização da rede vítrea, reduzindo as ligações P-O-Al e criando mais oxigênios não ligados. Esse processo criou uma rede vítrea fraca e menos compactada, uma vez que as ligações P-O-Al são mais covalentes do que as ligações P-O-P e P-O-K e pode ajudar na formação da rede vítrea. Este efeito é observado com o deslocamento, para menores energias, de algumas bandas no espectro Raman.

Por meio das medidas de interferometria ótica foi possível obter os valores dos parâmetros α e dn/dT . O fato do parâmetro dn/dT se tornar mais negativo com o aumento da razão $\text{K}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e α sempre positivo, foram importantes para se obter o parâmetro ds/dT próximo de zero. Diante disso, observou-se que a amostra PAN10K foi a que teve o valor de ds/dT mais próximo de zero, $-0,06 \cdot 10^{-6}/\text{K}$, podendo, portanto, ser considerada um vidro atérmico.

Para verificar o efeito atérmico nessas amostras, foi aplicada a técnica de Lente térmica. Foi observado que com o aumento da razão $\text{K}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ o sinal de lente térmica mudou de negativo para positivo, indicando uma mudança de uma lente térmica convergente para divergente. Acompanhado a essa inversão, na razão de $\text{K}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,56$, não há formação de lente térmica mostrando que a matriz vítrea com essa composição tem a característica de um material atérmico ideal, $ds/dT = 0$. A princípio, este comportamento atérmico pode ser interessante para o desenvolvimento de sistemas óticos para fotônica e sistemas laser de alta potência, como multiplexação por divisão de comprimento de onda, amplificadores de fibra ótica, espelhos de conjugação de fase ótica e meio ativo de laser. Além disso, se este vidro

atérmico for usado na construção de meio ativo, em que mudanças de temperatura são significativas, lasers com excelente estabilidade térmica podem ser obtidos.

De maneira geral, a proposta do trabalho de encontrar uma matriz que apresentasse uma região atérmica próxima da temperatura ambiente foi alcançada e verificada por duas técnicas experimentais distintas: interferometria ótica e espectroscopia de Lente térmica, além do amparo de técnicas complementares, como espectroscopia Raman. Conclui-se que a lente térmica é a técnica mais indicada para confirmar se o material é atérmico, visto que o sinal transiente desta técnica está diretamente relacionado com o parâmetro ds/dT da amostra. Os resultados apresentados no capítulo 4 já foram publicados em periódicos internacionais e estão listados no apêndice C. Outros artigos desenvolvidos em colaboração durante o desenvolvimento dessa tese, estão descritos no apêndice D.

Os resultados e análises apresentadas neste trabalho não concluí o entendimento do que ocorre estruturalmente com a matriz próximo das regiões atérmicas. Entendemos que medidas com foco na polarizabilidade eletrônica dessas amostras se tornam interessantes para ampliar o entendimento dos resultados obtidos. Nesse sentido, seria importante realizar medidas em função da temperatura utilizando a técnica de atividade ótica Raman (ROA) nas amostras do sistema $P_2O_5-Al_2O_3-Na_2O-K_2O$ alterando a razão K_2O/Al_2O_3 . Além disso, melhorar o sistema de síntese das matrizes vítrea a fim de se obter um vidro com menos tensões internas. No caso em que há uma tensão interna acentuada na forma de “estrias”, elas acabam se movendo à medida que a temperatura da amostra é aumentada. Diminuir essas estrias é fundamental para que seja possível fazer medidas em função da temperatura de lente térmica e Z-Scan, visto que elas dependem da detecção do feixe transmitido pela amostra.

Além destes estudos, é interessante sintetizar o sistema $40P_2O_5-(25-x)Al_2O_3-35Na_2O-xK_2O$ com diferentes concentrações dos íons de Nd^{3+} . Estas diferentes concentrações permitem

obter a eficiência quântica por meio do método do tempo de vida normalizado utilizando a técnica de lente térmica.

Apêndices

Apêndice A

A Parâmetros geométricos da técnica de LT

Para a realização das medidas com a técnica de LT é necessário determinar os parâmetros geométricos m e V , vide equação (2.37), para que se possa fazer o ajuste dos dados utilizando a equação (2.36). Esses parâmetros geométricos dependem dos parâmetros que definem as características dos feixes laser como cintura do feixe de excitação ω_{oe} e de prova ω_{op} , raio do feixe de prova na posição da amostra ω_p e parâmetro confocal do feixe de prova Z_c . Para determinar ω_{oe} e ω_{op} foi utilizado um medidor de diâmetro de feixe (*Beam Profiler* da Thorlabs, modelo BP104-UV). Uma foto do equipamento pode ser vista na Figura A.1. Como este aparelho mede de forma direta o diâmetro do feixe, é possível determinar a posição ao longo do eixo de propagação onde raio do feixe tem tamanho mínimo após passar pela lente de focalização. Para isso, esse aparelho é posicionado sobre transladores XYZ.

Os parâmetros geométricos m e V são derivados da propagação do feixe gaussiano com modo TEM₀₀ após passar pela lente, cuja intensidade ao longo do eixo Z é dada por,

$$I(r) = \frac{2P}{\pi\omega(z)^2} \exp\left(-\frac{2r^2}{\omega(z)^2}\right), \quad (\text{A.1})$$

onde P é a potência do feixe laser, r a coordenada radial e $\omega(z)$ o raio do feixe numa posição qualquer no eixo z dado por,

$$\omega(z)^2 = \omega_0^2 \left[1 + \left(\frac{z}{Z_c}\right)^2\right], \quad (\text{A.2})$$

sendo que ω_0 é o raio na cintura ($z = z_0$) e Z_c é o parâmetro confocal expresso por

$$Z_c = \frac{\pi\omega_0^2}{\lambda}. \quad (\text{A.3})$$

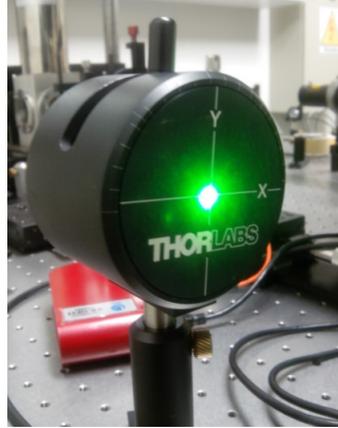


Figura A.1 - Imagem do medidor de feixe *Beam Profiler Thorlabs*, modelo BP104-UV utilizado para medições das cinturas dos feixes de laser de excitação e de prova. O feixe do laser entra em contato com o sensor na região central, no encontro das linhas X e Y, como pode ser visto na figura.

Utilizando a definição dos parâmetros m e V , e sabendo que o raio do feixe laser numa posição distante da sua cintura pode ser obtido pela equação (A.2), encontra-se o raio do feixe de prova ω_p . O parâmetro Z_c do feixe de prova é obtido ao substituir na equação (A.3) os valores de ω_{op} e λ_p . Os valores de m , V , ω_{oe} , ω_{op} , ω_p e Z_c estão descritos na Tabela A.1.

Tabela A.1 - Parâmetros geométricos da configuração experimental de LT no modo descasado com dois feixes, sendo o feixe de excitação com $\lambda_{exc} = 514 \text{ nm}$ e $\lambda_p = 633 \text{ nm}$.

-	$\lambda_{exc} = 514 \text{ nm}$
m	24,84
V	1,61
$\omega_{oe} (\pm 6\% \mu\text{m})$	20,50
$\omega_{op} (\pm 6\% \mu\text{m})$	54,00
$\omega_p (\mu\text{m})$	102,16
$Z_c (\text{cm})$	1,45
$\lambda_p (\text{nm})$	633

Apêndice B

B Procedimento para obter a fase ϕ

Há situações em que o padrão de interferência não fornece máximos e mínimos suficientes (menos que 10) para obter vários valores de ΔT , ou apresenta franja de interferência com longos períodos com a temperatura. Nestes casos, é mais apropriado calcular a fase ϕ da equação (2.13) invertendo a função cosseno. Portanto, neste apêndice será discutido o procedimento utilizado para obter a fase ϕ^{MZ} descrita no *inset* da Figura 4.2(b) que permitiu obter o parâmetro $(ds/dT)_{MZ}$.

A Figura B.1 é a mesma descrita na Figura 4.1(b) e ela foi obtida a partir da intensidade $I(T)$ medida pelo detector após fazer o cálculo $2 \times \frac{I(T)}{I_{máx}} - 1$ que faz com que a curva fica oscilando entre -1 e +1, onde $I_{máx}$ é a maior intensidade obtida no padrão de interferência. Este cálculo permite que se obtém somente o comportamento da função cosseno ($\cos(\phi)$).

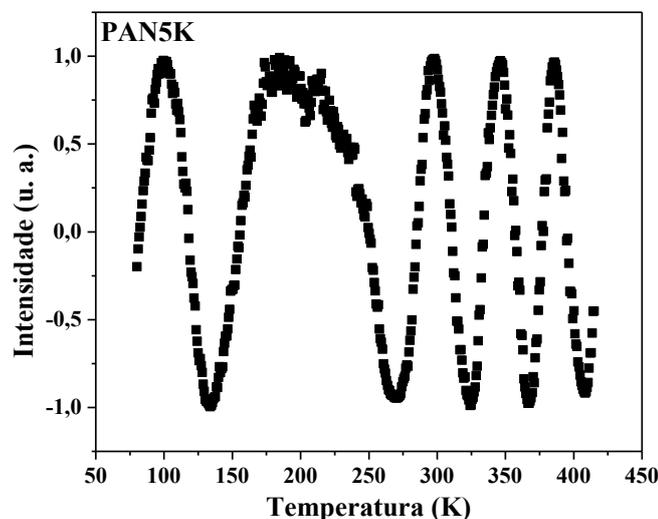


Figura B.1 - Padrão de interferência do interferômetro de MZ no vidro PAN5K descrito na Figura 4.1(b).

Calculando a função inversa do cosseno ($\arccos(\phi)$) a partir da curva da Figura B.1, obtém-se uma curva que oscila entre 0 e $3,14$. A Figura B.2 mostra o $\arccos(\phi)$ em função da temperatura, que é basicamente a fase ϕ do cosseno, e as linhas na vertical mostram os períodos em múltiplos de π , com o início na posição de mínimo do período longo próximo de 200 K.

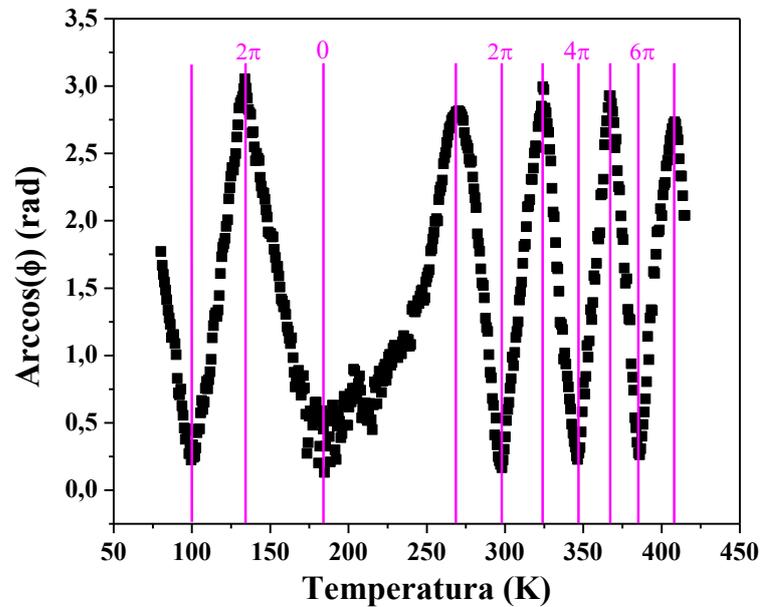


Figura B.2 – $\arccos(\phi^{MZ})$ do padrão de interferência da Figura B.1 em função da temperatura. As linhas representam os períodos em múltiplos de π , com o início no mínimo do período longo da franja de interferência.

A partir do $\arccos(\phi)$ da Figura B.2 adiciona-se um fator 2π após cada máximo consecutivo a fim de transformar a fase ϕ em uma curva suave. O resultado do acréscimo de 2π na curva da Figura B.2 está indicado na Figura B.3. Após esse processo, obtém-se a curva suave e continua em cor amarela que une a fase ϕ ao longo de todas as franjas de interferência. Esta curva em amarelo representa a fase ϕ^{MZ} do interferômetro de MZ e para uma melhor visualização ela é mostrada sozinha da Figura B.3.

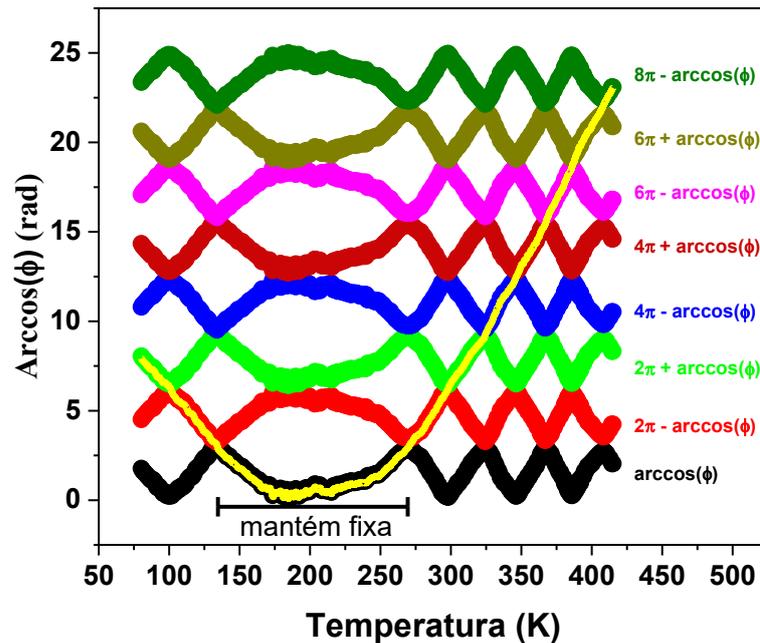


Figura B.3 – Arccos(ϕ) do padrão de interferência do interferômetro de MZ no vidro PAN5K acrescido com uma fase de 2π , 4π , 6π e 8π . A curva em cor amarela que conecta os padrões de interferência com fases adicionais representa a fase ϕ^{MZ} contínua.

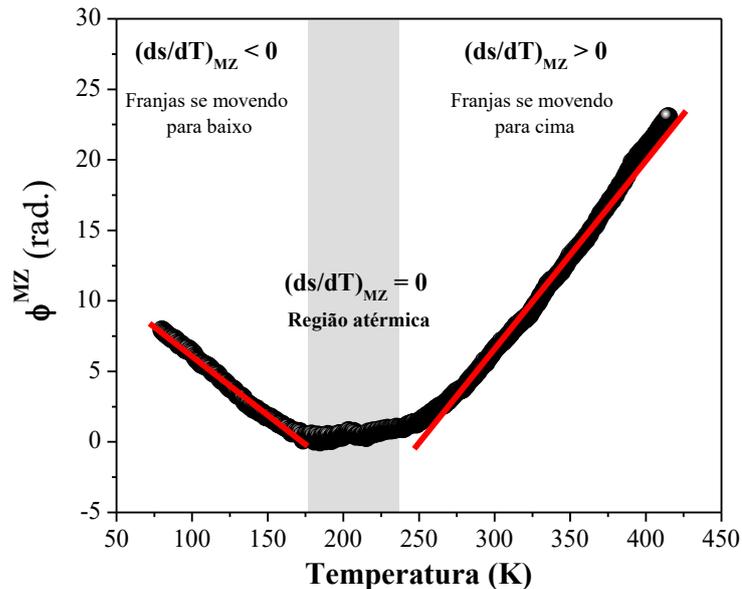


Figura B.4 – Fase ϕ^{MZ} contínua em função da temperatura para o vidro PAN5K.

Derivando a fase ϕ^{MZ} da Figura B.4 em relação a temperatura se obtém a Figura B.5. Como pode ser visto, os dados são bastante dispersos. Foi feito então uma suavização dos dados experimentais com 10, 30 e 60 pontos. A suavização com 60 pontos (linha vermelha) foi escolhida como a que forneceu melhores resultados. Utilizando as curvas suavizadas com 10 e

30 pontos calculou-se o erro experimental como a média entre a diferença dos valores entre 60 e 10, e 60 e 30.

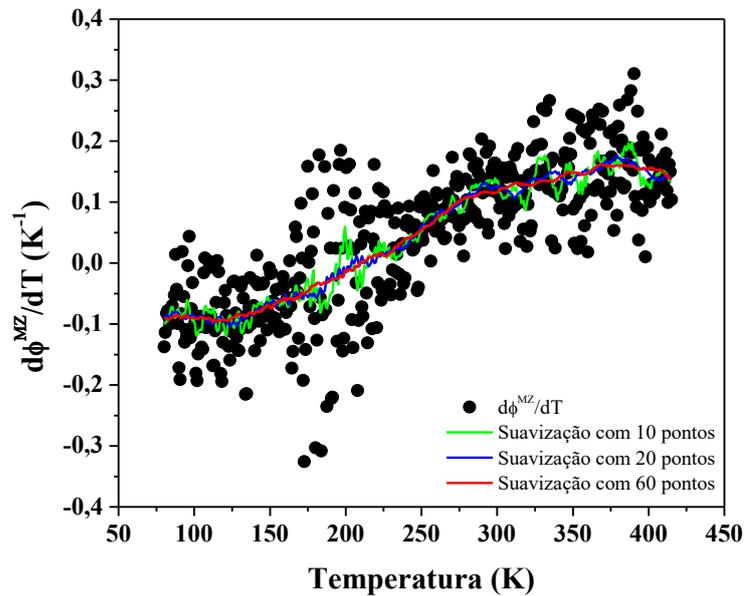


Figura B.5 – Derivada da fase ϕ^{MZ} em função da temperatura. As curvas em verde, azul e vermelha são as suavizações da derivada com 10, 20 e 60 pontos. O valor escolhido para o trabalho foi a suavização com 60 pontos.

Como é mostrado na equação (2.32), a partir da derivada $\frac{d\phi^{MZ}}{dT}$ da Figura B.5, é possível obter o parâmetro $\left(\frac{ds}{dT}\right)_{MZ}$ a partir da relação $\left(\frac{ds}{dT}\right)_{MZ} = \frac{\lambda}{2\pi L} \frac{d\phi^{MZ}}{dT}$, onde tanto o comprimento da amostra e o comprimento de onda do laser são conhecidos. A partir disso, o $\left(\frac{ds}{dT}\right)_{MZ}$ é obtido como mostra a Figura B.6 que é o mesmo resultado apresentado na Figura 4.2(b).

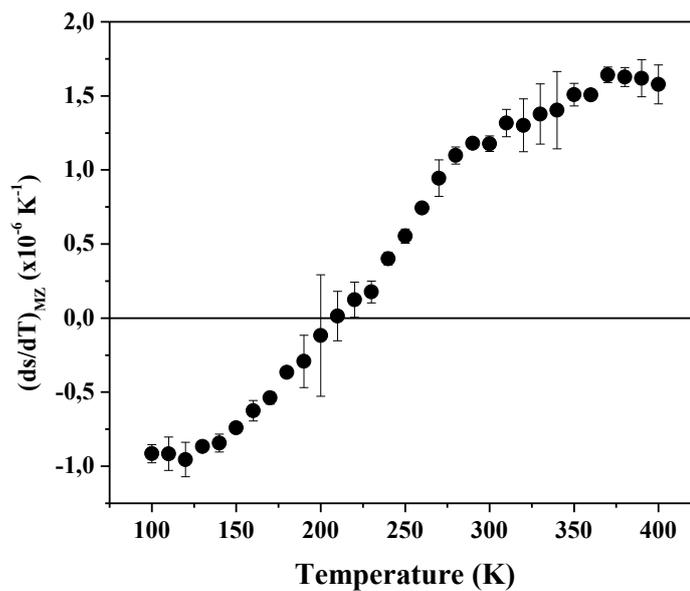


Figura B.6 – ds/dT em função da temperatura para o interferômetro de MZ.

Seguindo o mesmo procedimento foi possível obter o parâmetro $(ds/dT)_{MZ}$ para os vidros PAN7.5K, PAN10K, PAN12.5K e PAN15K.

Apêndice C

C Cálculo da eficiência quântica a partir do tempo de vida

O procedimento utilizado para obter o tempo de vida ocorre da seguinte forma: o feixe de laser emitido do laser de excitação ($\lambda_{\text{exc}} = 514 \text{ nm}$) é levado até a amostra fixada no dedo frio do criostato da Janis modelo VPF-100. O tempo de exposição da amostra ao laser de excitação é modulado por um *chopper* entre as lentes L1 e L2 com frequência de 300 Hz. A luz emitida pela amostra é colimada por uma lente e atinge o detector. Para que a luz do feixe de excitação não atinja o fotodetector é colocado um filtro passa alta de 700 nm. O sinal detectado, é processado por um osciloscópio que fornece um conjunto de dados que relaciona a intensidade da emissão em função do tempo. Este conjunto de dados é, então, analisado em um computador.

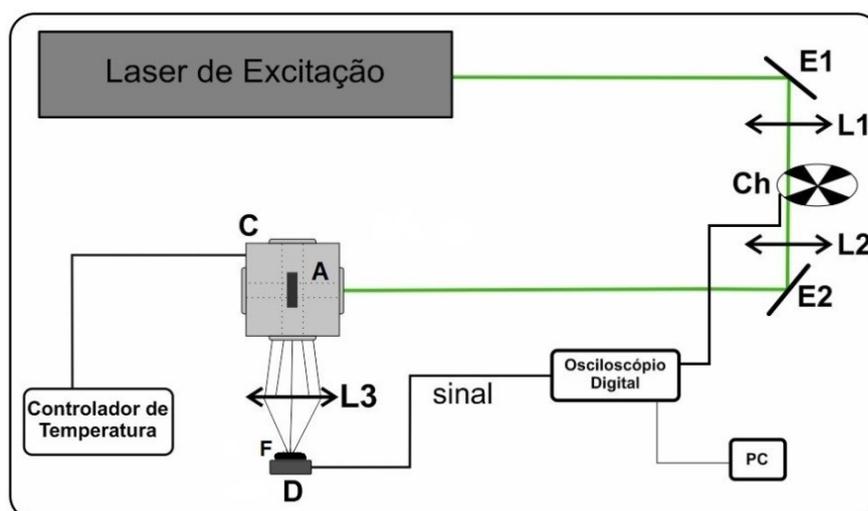


Figura C.1 - Esquema do arranjo experimental usado para medir o tempo de vida da luminescência em função da temperatura. E (espelho), L (lente), F (filtro), C (criostato), Ch (chopper, modulador mecânico), A (amostra), D (detector) e PC (computador).

A Figura C.2 mostra a intensidade da emissão em função do tempo para a amostra PAN10K dopada com 1% de Nd^{3+} . No caso de baixas concentrações de Nd^{3+} ($\leq 1\%$ em peso),

é possível ajustar os dados experimentais como um decaimento exponencial de 1ª ordem, $I(t) = I_0 + \delta e^{-t/\tau}$, em que $\tau = \tau_{exp}$ é o tempo de vida experimental do estado metaestável ${}^4F_{3/2}$ do Nd^{3+} que é da ordem de 360 μs para os vidros estudados.

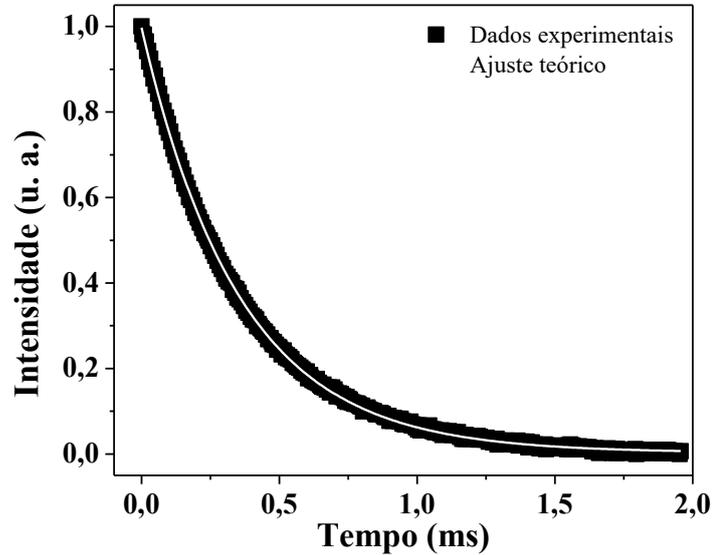


Figura C.2 - Curva de decaimento temporal da intensidade de emissão da amostra PAN10K dopada com 1% de Nd^{3+} em 300 K. A curva contínua é o ajuste teórico através de um decaimento exponencial de 1ª ordem.

Para medir o tempo de vida em função da temperatura para todas as amostras dopadas com Nd^{3+} , a temperatura da amostra dentro do criostato foi alterada por meio de um controlador de temperatura desde 80 a 300 K. A Figura C.3 mostra o tempo de vida em função da temperatura para as amostras do sistema PANK dopada com 1% de Nd^{3+} .

O comportamento do tempo de vida pode ser descrito por meio da relação

$$\tau_{exp} = \frac{1}{\tau_{rad} + W_{nr} \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right)}, \quad (C.1)$$

onde τ_{exp} é o tempo de vida experimental, τ_{rad} é o tempo de vida radiativo do nível metaestável, W_{nr} é a constante das taxas não radiativas, ΔE é a diferença de energia entre dois níveis acoplados termicamente e k_B é a constante de Boltzmann. Na equação (C.1) os parâmetros τ_{rad} , W_{nr} e ΔE são ajustáveis. Os dados da Figura C.3 foram ajustados obtendo o valor do tempo de vida radiativo para cada amostra. Usando a definição da equação (2.42),

calcula-se a eficiência quântica e a partir deste valor se obtêm a eficiência térmica $\varphi = 1 - \eta \frac{\lambda_{exc}}{\langle \lambda_{em} \rangle}$, sabendo que $\langle \lambda_{em} \rangle = 1064$ e $\lambda_{exc} = 514$ nm. O motivo de calcular a eficiência térmica é para utiliza-la para determinar a constante C_{LT} da lente térmica. Todos esses valores calculados estão descritos na Tabela C.1.

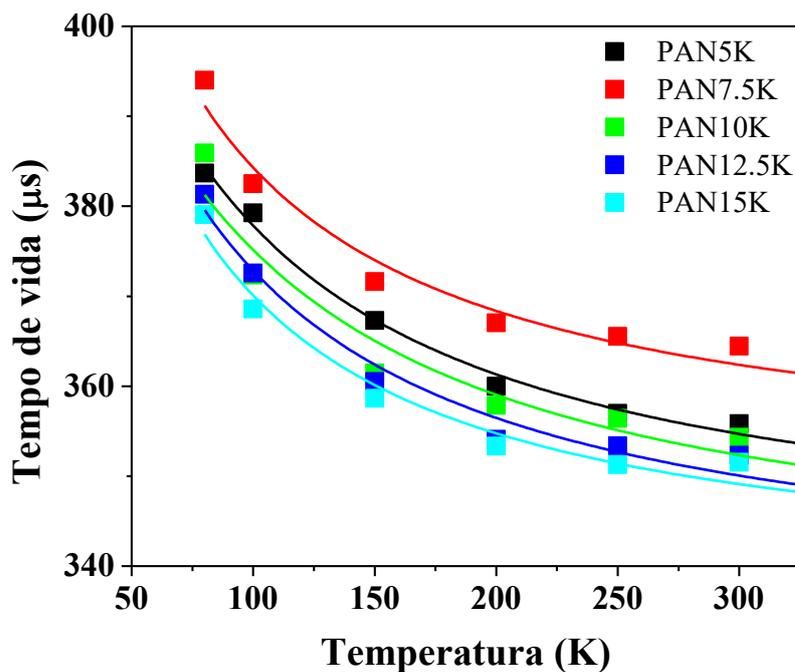


Figura C.3 – Tempo de vida em função da temperatura para as amostras do sistema PANK dopadas com 1% de Nd^{3+} . As linhas contínuas são o ajuste teórico utilizando a equação C.1.

Tabela C.1 – Valores obtidos dos parâmetros η e φ para as amostras do sistema PANK do conjunto 2 em função da razão $\text{K}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

$\text{K}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\tau_{rad} (\pm 20 \mu\text{s})$	$\eta (\pm 0,04)$	$\varphi (\pm 0,02)$
0,25	420	0,85	0,59
0,43	446	0,82	0,61
0,67	408	0,87	0,58
1	420	0,84	0,59
1,5	441	0,80	0,61

Apêndice D

D Trabalhos publicados e relacionados a esta tese



Athermal behavior of a phosphate glass matrix at low temperatures investigated by interferometry

José C.S. Filho ^{a,*}, Sérgio C. Zilio ^{a,b}, Djalmir N. Messias ^a, Viviane Pilla ^a, Anielle C.A. Silva ^c, Noelio O. Dantas ^c, Acácio A. Andrade ^{a,**}

^a Instituto de Física, Universidade Federal de Uberlândia, CP 593, 38400-902, Uberlândia, MG, Brazil

^b Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, CP 369, 13560-970, São Carlos, SP, Brazil

^c Instituto de Física, Universidade Federal de Alagoas, CP 57480-000, Maceió, AL, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:

Received 6 August 2018

Received in revised form

15 October 2018

Accepted 21 October 2018

Available online 24 October 2018

Keywords:

Phosphate glass

Laser ion host

Thermal expansion coefficient

Thermo-optic coefficient

ABSTRACT

The thermal expansion (α) and the thermo-optic (dn/dT) coefficients of a phosphate glass dubbed as PANK were simultaneously measured using a single arm double interferometer from 100 to 400 K of the temperature range. An athermal behavior of the optical path difference in a two-beam interferometer was found around 200 K. This result is in agreement with a similar observation carried out applying the Thermal Lens spectrometry (TLS) of Nd-doped PANK glass at -180 K. The main difference between these temperature values is ascribed to the sample surface curvature induced by the laser beam in thermal lens measurements. The athermal behavior shows that this glass has the potential for laser applications as an ion host at low temperature, and small changes in the glass composition should be explored to bring this property to room temperature.

© 2018 Elsevier B.V. All rights reserved.



Effects of aluminum substitution by potassium in the $P_2O_5-Al_2O_3-Na_2O-K_2O$ phosphate glasses

José C. Filho ^{a,*}, Sergio C. Zilio ^{b,c}, Djalmir N. Messias ^a, Viviane Pilla ^a, Anielle C. Almeida Silva ^d, Noelio O. Dantas ^d, Acácio A. Andrade ^{a,**}

^a Instituto de Física, Universidade Federal de Uberlândia, CP 593, 38400-902, Uberlândia, MG, Brazil

^b Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, CP 369, 13560-970, São Carlos, SP, Brazil

^c Instituto de Física, Universidade Federal de Goiás, 74001-970, Goiânia, GO, Brazil

^d Instituto de Física, Universidade Federal de Alagoas, CP: 57480-000, Maceió, AL, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:

Received 24 June 2019

Received in revised form

12 September 2019

Accepted 19 September 2019

Available online 20 September 2019

Keywords:

Athermalization

Phosphate glass

Optical properties

Thermal expansion coefficient

Thermo-optic coefficient

Temperature coefficient of the optical path

ABSTRACT

$P_2O_5-Al_2O_3-Na_2O-K_2O$ phosphate glasses with various K_2O/Al_2O_3 ratios were synthesized using the melt quenching technique. Raman and absorption spectra were measured to investigate the effects of these ratios on the structures and spectroscopic properties of the glasses. As the K_2O/Al_2O_3 ratio increases, the Raman spectra show shifts of some of the scattering bands to lower wavenumbers, the broadening of some bands and the tendency of decreasing the overlap between them, especially in the regions $400-700\text{ cm}^{-1}$ and $850-1300\text{ cm}^{-1}$. On the other hand, the absorption spectra of these phosphate glasses showed no marked changes in the optical band gap energy. Also, optical and thermal properties were measured to evaluate their potential for athermalization. As the ratio K_2O/Al_2O_3 increases, the refractive index and glass transition temperature decrease, while the thermal expansion coefficient (α) increases. The existence of a negative thermo-optic coefficient (dn/dT) is important to obtain the temperature coefficient of the optical path (ds/dT) equal to $-0.06\cdot 10^{-6}/K$ for PAN10K glass. The results showed that increasing the K_2O/Al_2O_3 ratio in phosphate glasses can control the value of ds/dT to achieve the athermalization.

© 2019 Elsevier B.V. All rights reserved.

Apêndice E

E Demais trabalhos publicados



Temperature-dependence on the lifetime of Nd³⁺-doped phosphate glass

J.C. Filho^{a,*}, D.N. Messias^a, V. Pilla^a, A.C. Silva^b, N.O. Dantas^b, A.A. Andrade^{a,**}

^a Instituto de Física, Universidade Federal de Uberlândia, CP 38400-902, Uberlândia, MG, Brasil

^b Instituto de Física, Universidade Federal de Alagoas, CP 57450-000, Maceió, AL, Brasil

ARTICLE INFO

Keywords:

Phosphate glass
Photoluminescence
Lifetime
Non-radiative emission
Concentration quenching

ABSTRACT

The temperature dependence of the photoluminescence spectra and the lifetime of a phosphate glass (P₂O₅-Al₂O₃-Na₂O-K₂O) doped with different concentrations of Nd³⁺ ions was studied. The emission intensities of the (²S_{3/2}, ⁴F_{7/2}), (²H_{9/2}, ⁴F_{5/2}), ⁴F_{3/2} → ⁴I_{9/2} transitions were measured in a wide range of temperature from 80 up to 480 K. The changes in the emission band profiles were calibrated by means of the fluorescence intensity ratio method, and the results showed a small dependence on the Nd³⁺ ions concentration. Moreover, the ⁴F_{3/2} state lifetime shows a dependence on the Nd³⁺ ions concentration and temperature. The concentration quenching, Q, and the lifetime in the limit of zero concentration, τ₀, were obtained as a function of temperature. In the limit of zero concentration, where the cross-relaxation process is negligible, the τ₀ still showed a dependence on the temperature, where from 80 up to 200 K a thermal quenching occurs. For higher temperatures, its value keeps nearly constant at ~370 μs, in agreement with that previously found by Judd-Ofelt theory. This thermal quenching process is assigned to the population distribution between the two stark levels of the ⁴F_{3/2} state, presenting an energy difference of 77 cm⁻¹, in accordance with the other Nd-doped materials.



High Quantum Efficiency of Er³⁺ ions in Phosphate Glasses: Controlled Atmosphere and Addition of Fluoride

Marlon Caetano^a, Anielle C.A. Silva^{b,*}, José C.S. Filho^a, Rodrigo F. de Moraes^a, Tasso O. Sales^c, Acácio A. Andrade^a, Noelio O. Dantas^{a,b,**}

^a Instituto de Física, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, Minas Gerais, 38.400-100, Brasil

^b Laboratório de Novos Materiais Nanoestruturados e Funcionais, Instituto de Física, Universidade Federal de Alagoas, Maceió, Alagoas, 57.072-970, Brasil

^c Grupo de Nano-Fotônica e Imagem, Instituto de Física, Universidade Federal de Alagoas, Maceió, Alagoas, 57.072-970, Brasil

ARTICLE INFO

Keywords:

Phosphate glasses
Spectroscopic parameters
The atmosphere of synthesis
The addition of fluorides
Erbium
Quantum efficiency

ABSTRACT

In this work, we synthesized the phosphate glass pure and doped with erbium ions (Er³⁺) and investigated the effect of the controlled atmosphere and fluoride incorporation on the optical properties of Er³⁺ ions using the Judd-Ofelt theory. The PAN and PANK glass matrices with nominal compositions 60P₂O₅ - 10Al₂O₃ - 30Na₂O (mol%) and 40P₂O₅ - 20Al₂O₃ - 35Na₂O - 5K₂O (mol%), pure and doped with Er₂O₃ and co-doped with LiF and CaF₂ were synthesized by the fusion method in atmosphere in the air (NA) and controlled atmosphere (CA). The optical properties were investigated by optical absorption (AO), photoluminescence (PL) and temporal resolution photoluminescence (TRPL). The Judd-Ofelt theory was applied to determine the spectroscopic properties of Er³⁺ ions. The lifetime and quantum efficiency of the transition ⁴I_{13/2} → ⁴I_{15/2} were analyzed as a function of the atmosphere and addition of fluorides. The hydroxyl density (OH⁻) is determinant to the spectroscopic parameters of Er³⁺ inserted in the PAN and PANK glass matrices, and that it can be reduced both synthesized in CA and when adding LiF or CaF₂. We found that the quantum efficiency of the transition ⁴I_{13/2} → ⁴I_{15/2} was higher using the LiF doping methodology, and highest using together with CA, around 94%. Thus, the glass matrices synthesized with LiF and CA showed the best results. However, due to the high cost of synthesis using CA, we recommend only the use of fluorides in the matrices, since it presented close results. Interestingly, the PAN:Er matrix, which presented the worst optical results, with the incorporation of LiF and CA presented a quantum efficiency of 88% relatively high compared to other works in the literature.

CONDENSED MATTER



Effect of the OH Groups on Spectroscopic Parameters of the Er³⁺-Doped Glasses

Marlon Caetano¹ · José C. S. Filho¹ · Rodrigo F. Moraes¹ · Acácio A. Andrade¹ · Anielle C. A. Silva^{1,2} · Noelio O. Dantas^{1,2}

Received: 23 December 2019 / Published online: 22 April 2020
 © Sociedade Brasileira de Física 2020

Abstract

In this work, the PAN, PANB, PANK, and SNAB glass matrices with nominal compositions 60P₂O₅.10Al₂O₃.30Na₂O, 60P₂O₅.10Al₂O₃.15Na₂O.15BaO, 40P₂O₅.20Al₂O₃.35Na₂O.5K₂O, and 40SiO₂.30Na₂CO₃.1Al₂O₃.29B₂O₃ (mol%), respectively, doped with Er³⁺ ions, were studied. To determine the Er³⁺ spectroscopic properties in these matrices, the optical absorption, luminescence, and experimental lifetime were measured, and based on the obtained data, the Judd-Ofelt theory was applied. The experimental lifetime and quantum efficiency of the ⁴I_{13/2} → ⁴I_{15/2} transition were analyzed as a function of the Er³⁺ concentration. Among the studied samples, the phosphate glass PANK presents the higher lifetime (~8.8 ms) and quantum efficiency (~88%), due to the small hydroxyl content.



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Alloys and Compounds

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jalcom



Study of the optical and structural properties of the phosphate glass doped with CdS nanocrystals and co-doped with Nd³⁺ ions



Nilmar S. Camilo^{a,*}, José C.S. Filho^a, Sidney A. Lourenço^c, Djaldir N. Messias^a, Viviane Pilla^a, Anielle C.A. Silva^b, Noelio O. Dantas^b, Acácio A. Andrade^{a,*}

^aInstituto de Física, Universidade Federal de Uberlândia, CP 38400-902 Uberlândia, MG, Brazil

^bInstituto de Física, Universidade Federal de Alagoas, CP 57480-000 Maceió, AL, Brazil

^cUniversidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Londrina, CP 86036-370 Londrina, PR, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:
 Received 10 September 2020
 Received in revised form 27 October 2020
 Accepted 25 November 2020
 Available online 27 November 2020

Keywords:
 CdS nanocrystals
 Neodymium ions
 Energy transfer
 Phosphate glass
 Raman spectroscopy

ABSTRACT

In this work, a study of the optical and structural properties of a phosphate glass (P₂O₅-Al₂O₃-Na₂O-K₂O) doped with cadmium sulfide (CdS) nanocrystals and co-doped with Nd³⁺ ions produced by the fusion method was carried out. This study was conducted by analyzing the Optical absorption, Photoluminescence (PL) spectra, Time-resolved PL decay curves, and Raman spectroscopy measurements. The growth of the CdS nanocrystal was confirmed by the optical absorption spectra, Transmission Electron Microscopy, and Raman spectroscopy, which also indicates the presence of surface defect states. After Nd doping, PL spectra show an energy transfer process between the CdS nanocrystal and the Nd³⁺ ions. This process decreases with the nanocrystal size and can be eliminated by tuning the excitation wavelength. In addition, the influence of the CdS nanocrystal size on the Nd emission lifetime and luminescence quantum efficiency was studied in two different excitations (405 and 532 nm). This kind of system has the potential to work as optoelectronic devices, such as laser active media, optical amplifiers, and planar waveguides due to near-infrared emission of the Nd³⁺ ions.

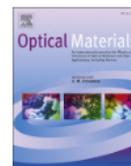
© 2020 Elsevier B.V. All rights reserved.



Contents lists available at ScienceDirect

Optical Materials

journal homepage: <http://www.elsevier.com/locate/optmat>



Eu^{3+} -doped $\text{SiO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ containing Sr^{2+} for application as fingerprinting detector

Eduarda Firmino^a, Luana da Silva Oliveira^a, Felipe Gabral Borges Martins^a, José Carlos S. Filho^b, Helliomar Pereira Barbosa^a, Acácio A. Andrade^b, Thaís Karine de Lima Rezende^{a,c}, Renata C. de Lima^c, Marco A. Couto dos Santos^d, Márcio Sousa Góes^e, Jefferson Luis Ferrari^{a,*}

^a Desenvolvimento de Materiais Inorgânicos com Terras Raras - DeMITeR, Laboratório de Materiais Fotoluminescentes (LAMAF), Instituto de Química - (IQ), Universidade Federal de Uberlândia - (UFU), Av. João Naves de Ávila, 2121 - Bairro Santa Mônica, CEP, 38400-902, Uberlândia, MG, Brazil

^b Grupo de Propriedades Ópticas e Térmicas de Materiais - GPOTM, Instituto de Física, Universidade Federal de Uberlândia - UFU, Av. João Naves de Ávila 2121, CEP, 38.400-902, Uberlândia, MG, Brasil

^c Universidade Federal de Uberlândia - (UFU), Av. João Naves de Ávila, 2121 - Bairro Santa Mônica, CEP, 38400-902, Uberlândia, MG, Brazil

^d Departamento de Física, Universidade Federal de Sergipe, 49100-000, São Cristóvão, SE, Brazil

^e Instituto Latino-Americano de Ciências da Vida e da Natureza (ILACVN), Universidade Federal da Integração Latino-Americana (UNILA), Av. Tancredo Neves, 6731 - Bloco 6, Espaço 3, Sala 10, Cx P. 2044, CEP, 85.867-900, Foz do Iguaçu, PR, Brazil

Journal of Luminescence 240 (2021) 118461



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Luminescence

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jlumin



Nd^{3+} -doped TiO_2 nanocrystals: Structural changes, excited-state dynamics, and luminescence defects

Jhenifer N.L. Lopes^a, José C.S. Filho^{a,*}, Djalmar N. Messias^a, Viviane Pilla^a, Noelio O. Dantas^b, Anielle C.A. Silva^b, Acácio A. Andrade^{a,*}

^a Grupo de Propriedades Ópticas e Térmicas de Materiais (GPOTM), Instituto de Física, Universidade Federal de Uberlândia, CP 38400-902, Uberlândia, MG, Brazil

^b Laboratório de Novos Materiais Nanoestruturados e Funcionais (LNMNF), Instituto de Física, Universidade Federal de Alagoas, CP 57480-000, Maceió, AL, Brazil

ARTICLE INFO

Keywords:

Titanium dioxide
Nanocrystals
Nd-luminescence
 TiO_2 nanocrystals-Raman
 TiO_2 nanocrystals-temperature
Anatase phase
Brookite phase
Phase transformation
Anatase to brookite phase

ABSTRACT

The structural and optical properties of the TiO_2 nanocrystals (NCs) samples pure and doped with Nd^{3+} ions were studied as a function of temperature. These properties were studied by using the Raman spectroscopy, steady-state and time-resolved photoluminescence. A structural transformation is observed by a systematic study as a function of the temperature from room temperature. The results show that the introduction of Nd^{3+} ions and the increase of temperature induces a phase transformation from anatase to brookite. As a result, the intrinsic defects states of TiO_2 NCs decrease and consequently the PL intensity of the $^4\text{F}_{3/2}$ level of Nd^{3+} ions increases. The photoluminescence decay kinetics also shows that Nd^{3+} ions are located in two different environments of TiO_2 NCs: the brookite and anatase phase.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] T.H. MAIMAN, Stimulated Optical Radiation in Ruby, *Nature*. 187 (1960) 493–494. <https://doi.org/10.1038/187493a0>.
- [2] W. Demtröder, *Laser spectroscopy 1: Basic Principles*, 5th ed., Springer Science & Business Media, 2014.
- [3] José García Solé, Louisa E. Bausá, Daniel Jaque, *An introduction to the optical spectroscopy of inorganic solids*, WILEY, 2005.
- [4] M.J. Weber, *Handbook of lasers*, CRC Press, 2001.
- [5] K. Moskalik, A. Kozlov, E. Demin, E. Boiko, The efficacy of facial skin cancer treatment with high-energy pulsed neodymium and Nd: YAG lasers, *Photomedicine and Laser Surgery*. 27 (2009) 345–349. <https://doi.org/10.1089/pho.2008.2327>.
- [6] A.N.B. Kauvar, Successful treatment of melasma using a combination of microdermabrasion and Q-switched Nd:YAG lasers: SUCCESSFUL TREATMENT OF MELASMA, *Lasers Surg. Med.* 44 (2012) 117–124. <https://doi.org/10.1002/lsm.21156>.
- [7] P. Spanò, A. Bianco, G. Toso, G. Pariani, Cryogenic refractometer for high accuracy measurements of the refractive index of materials, in: *International Society for Optics and Photonics*, 2009: p. 742505. <https://doi.org/10.1117/12.826210>.
- [8] J.D. Briers, Interferometric testing of optical systems and components: a review, *Optics & Laser Technology*. 4 (1972) 28–41. [https://doi.org/10.1016/S0030-3992\(72\)80006-9](https://doi.org/10.1016/S0030-3992(72)80006-9).
- [9] C.J. Parker, W.A. Popov, Experimental determination of the effect of temperature on refractive index and optical path length of glass, *Appl. Opt.* 10 (1971) 2137–2143. <http://dx.doi.org/10.1364/AO.10.002137>.
- [10] V. Cardinali, E. Marmois, B. Le Garrec, G. Bourdet, Determination of the thermo-optic coefficient dn/dT of ytterbium doped ceramics (Sc_2O_3 , Y_2O_3 , Lu_2O_3 , YAG), crystals (YAG, CaF_2) and neodymium doped phosphate glass at cryogenic temperature, *Optical Materials*. 34 (2012) 990–994. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2011.05.035>.
- [11] T. Izumitani, H. Toratani, Temperature coefficient of electronic polarizability in optical glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids*. 40 (1980) 611–619. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(80\)90135-0](https://doi.org/10.1016/0022-3093(80)90135-0).
- [12] J.M. Jewell, C. Askins, I.D. Aggarwal, Interferometric method for concurrent measurement of thermo-optic and thermal expansion coefficients, *Appl. Opt.* 30 (1991) 3656–3660. <http://dx.doi.org/10.1364/AO.30.003656>.
- [13] J.A. Corsetti, W.E. Green, J.D. Ellis, G.R. Schmidt, D.T. Moore, Simultaneous interferometric measurement of linear coefficient of thermal expansion and temperature-dependent refractive index coefficient of optical materials, *Appl. Opt.* 55 (2016) 8145–8152. <http://dx.doi.org/10.1364/AO.55.008145>.

- [14] J.F.M. Domenegueti, A.A. Andrade, V. Pilla, S.C. Zilio, Simultaneous measurement of thermo-optic and thermal expansion coefficients with a single arm double interferometer, *Opt. Express*. 25 (2017) 313–319. <http://dx.doi.org/10.1364/OE.25.000313>.
- [15] A.A. Andrade, V. Pilla, S.A. Lourenço, A.C.A. Silva, N.O. Dantas, Fluorescence quantum efficiency dependent on the concentration of Nd³⁺ doped phosphate glass, *Chemical Physics Letters*. 547 (2012) 38–41. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2012.07.062>.
- [16] J.C.S. Filho, S.C. Zilio, D.N. Messias, V. Pilla, A.C.A. Silva, N.O. Dantas, A.A. Andrade, Athermal behavior of a phosphate glass matrix at low temperatures investigated by interferometry, *Journal of Alloys and Compounds*. 776 (2019) 826–832. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.10.256>.
- [17] José Carlos Silva Filho, Estudo dos parâmetros termo-ópticos do vidro fosfato PANK:Nd³⁺ em função da temperatura, *Dissertação (Mestrado)*, UFU, 2017. <http://dx.doi.org/10.14393/ufu.di.2017.157>.
- [18] S.M. Lima, J.A. Sampaio, T. Catunda, A.C. Bento, L.C.M. Miranda, M.L. Baesso, Mode-mismatched thermal lens spectrometry for thermo-optical properties measurement in optical glasses: a review, *Journal of Non-Crystalline Solids*. 273 (2000) 215–227. [http://dx.doi.org/10.1016/S0022-3093\(00\)00169-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0022-3093(00)00169-1).
- [19] A.A. Andrade, T. Catunda, I. Bodnar, J. Mura, M.L. Baesso, Thermal lens determination of the temperature coefficient of optical path length in optical materials, *Review of Scientific Instruments*. 74 (2003) 877–880. <https://doi.org/10.1063/1.1524039>.
- [20] P. Hariharan, *Optical Interferometry*, 2 ed., Elsevier, 2003.
- [21] F.L. Pedrotti, L.S. Pedrotti, *Introduction to optics*, 2nd ed., 1993.
- [22] E. Hecht, *Optics*, 4th, International edition, Addison-Wesley, San Francisco, 2002.
- [23] L. Prod'homme, A new approach to the thermal change in the refractive index of glasses, *Phys. Chem. Glasses*. 1 (1960) 119–122.
- [24] C. Haisch, R. Niessner, Light and sound-photoacoustic spectroscopy, *Spectrosc Eur*. 14 (2002) 10–15.
- [25] S.J. Sheldon, L.V. Knight, J.M. Thorne, Laser-induced thermal lens effect: a new theoretical model, *Appl. Opt.* 21 (1982) 1663–1669. <https://doi.org/10.1364/AO.21.001663>.
- [26] Jurandir Hillmann Rohling, *Preparação e caracterização do vidro aluminossilicato de cálcio dopado com terras raras para emissão laser no infravermelho próximo e médio*, Tese (Doutorado), Universidade Estadual de Maringá, 2004.
- [27] J.P. Gordon, R.C.C. Leite, R.S. Moore, S.P.S. Porto, J.R. Whinnery, Long-Transient Effects in Lasers with Inserted Liquid Samples, *Journal of Applied Physics*. 36 (1965) 3–8. <https://doi.org/10.1063/1.1713919>.
- [28] C. Hu, J.R. Whinnery, New thermo-optical measurement method and a comparison with other methods, *Appl. Opt.* 12 (1973) 72–79. <https://doi.org/10.1364/AO.12.000072>.

- [29] J. Shen, R.D. Lowe, R.D. Snook, A model for cw laser induced mode-mismatched dual-beam thermal lens spectrometry, *Chemical Physics*. 165 (1992) 385–396. [http://dx.doi.org/10.1016/0301-0104\(92\)87053-C](http://dx.doi.org/10.1016/0301-0104(92)87053-C).
- [30] C. Jacinto, D.N. Messias, A.A. Andrade, S.M. Lima, M.L. Baesso, T. Catunda, Thermal lens and Z-scan measurements: Thermal and optical properties of laser glasses – A review, *Journal of Non-Crystalline Solids*. 352 (2006) 3582–3597. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2006.04.025>.
- [31] J.A. Caird, A.J. Ramponi, P.R. Staver, Quantum efficiency and excited-state relaxation dynamics in neodymium-doped phosphate laser glasses, *J. Opt. Soc. Am. B*. 8 (1991) 1391–1403. <https://doi.org/10.1364/JOSAB.8.001391>.
- [32] Nelson Guilherme Castelli Astrath, Determinação e análise de propriedades térmicas e ópticas de sólidos não cristalinos em altas e baixas temperaturas, Tese (Doutorado), Universidade Estadual de Maringá, 2006.
- [33] C. Jacinto, S.L. Oliveira, L.A.O. Nunes, J.D. Myers, M.J. Myers, T. Catunda, Normalized-lifetime thermal-lens method for the determination of luminescence quantum efficiency and thermo-optical coefficients: Application to Nd³⁺-doped glasses, *Physical Review B*. 73 (2006) 125107. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.125107>.
- [34] Marlon Caetano, Estudo de sistemas vítreos dopados com Er³⁺ visando aplicações em fibras e amplificadores ópticos, Dissertação (Mestrado), Universidade Federal de Uberlândia, 2013.
- [35] Walter Koechner, Michael Bass, *Solid-State Lasers: A Graduate Text*, Springer, New York, 2003.
- [36] Z. Boruc, B. Fetlinski, M. Kaczkan, S. Turczynski, D. Pawlak, M. Malinowski, Temperature and concentration quenching of Tb³⁺ emissions in Y₄Al₂O₉ crystals, *Journal of Alloys and Compounds*. 532 (2012) 92–97. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.04.017>.
- [37] J.C. Filho, D.N. Messias, V. Pilla, A.C. Silva, N.O. Dantas, A.A. Andrade, Temperature-dependence on the lifetime of Nd³⁺-doped phosphate glass, *Journal of Luminescence*. 219 (2020) 116901. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2019.116901>.
- [38] V.M. Martins, D.N. Messias, N.O. Dantas, A.M. Neto, Concentration dependent fluorescence quantum efficiency of neodymium doped phosphate glass matrix, *Journal of Luminescence*. 130 (2010) 2491–2494. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jlumin.2010.08.018>.
- [39] J.C. Filho, S.A. Lourenço, P.Z. Ferreira, V. Pilla, D.N. Messias, A.C. Almeida Silva, N.O. Dantas, A.A. Andrade, Thermal window of constant luminescence quantum efficiency of Nd³⁺-doped phosphate glass, *Journal of Luminescence*. 180 (2016) 81–87. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jlumin.2016.08.018>.
- [40] J.D. LEE, *Química Inorgânica Não Tão Concisa-Tradução da 5ª Ed*, Ed. Edgard Blücher. (2003).
- [41] B.M. Walsh, Judd-Ofelt theory: principles and practices, in: *Advances in Spectroscopy for Lasers and Sensing*, Springer, 2006: pp. 403–433.

- [42] H. Steinkemper, S. Fischer, M. Hermle, J.C. Goldschmidt, Stark level analysis of the spectral line shape of electronic transitions in rare earth ions embedded in host crystals, *New Journal of Physics*. 15 (2013) 053033. <https://doi.org/10.1088/1367-2630/15/5/053033>.
- [43] K. Semwal, S.C. Bhatt, Study of Nd³⁺ ion as a Dopant in YAG and Glass Laser, *International Journal of Physics*. 1 (2013) 15–21. <https://doi.org/10.12691/ijp-1-1-3>.
- [44] D.K. Sardar, R.M. Yow, Stark components of ⁴F_{3/2}, ⁴I_{9/2} and ⁴I_{11/2} manifold energy levels and effects of temperature on the laser transition of Nd³⁺ In YVO₄, *Optical Materials*. 14 (2000) 5–11. [https://doi.org/10.1016/S0925-3467\(99\)00109-3](https://doi.org/10.1016/S0925-3467(99)00109-3).
- [45] M. J . F . Digonnet, *Rare-Earth-Doped Fiber Lasers and Amplifiers*, Revised and Expanded, 2nd ed., CRC Press, 2001.
- [46] Marcio Luiz Ferreira Nascimento, *Condutividade Elétrica de Vidros de Boratos, Silicatos e Sílico-Sulfatos de Íons Alcalinos*, Dissertação (Mestrado), Universidade de São Paulo, 2000.
- [47] Oswaldo Luiz Alves, Iara de Fátima Gimenez, Italo Odone Mazali, *Vidros*, *Cadernos Temáticos Química Nova Na Escola*. 2 (2001) 13–24.
- [48] Jerzy Zarzycki, *Glasses and the vitreous state*, Cambridge University Press, 1991.
- [49] W.H. Zachariasen, THE ATOMIC ARRANGEMENT IN GLASS, *Journal of the American Chemical Society*. 54 (1932) 3841–3851. <https://doi.org/10.1021/ja01349a006>.
- [50] E. Axinte, Glasses as engineering materials: A review, *Materials & Design*. 32 (2011) 1717–1732. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2010.11.057>.
- [51] L. Bih, H. Bih, M. Amalhay, H. Mossadik, A. Elbouari, B. Belhorma, M.P.F. Graça, M.A. Valente, Phosphate Glass-glasses as New Energy Density Dielectric Materials, *Procedia Engineering*. 83 (2014) 371–377. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2014.09.030>.
- [52] N.J. Kreidl, W.A. Weyl, Phosphates in ceramic ware: IV, phosphate glasses, *Journal of the American Ceramic Society*. 24 (1941) 372–378.
- [53] Vanessa Menezes Martins, *Desenvolvimento e caracterização fototérmica de novos materiais vítreos dopados com íons emissores terras-raras*, Dissertação (Mestrado), Universidade Federal de Uberlândia, 2009.
- [54] Y.M. Moustafa, K. El-Egili, Infrared spectra of sodium phosphate glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids*. 240 (1998) 144–153. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(98\)00711-X](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(98)00711-X).
- [55] R.K. Brow, Review: the structure of simple phosphate glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids*. 263–264 (2000) 1–28. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(99\)00620-1](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(99)00620-1).
- [56] A. Paul, *Chemical Durability of Glass*, in: *Chemistry of Glasses*, Springer Netherlands, Dordrecht, 1982: pp. 108–147.
- [57] A.K. Yadav, P. Singh, A review of the structures of oxide glasses by Raman spectroscopy, *RSC Advances*. 5 (2015) 67583–67609. <https://doi.org/10.1039/C5RA13043C>.

- [58] Y. Yue, Y. Wang, Y. Cao, S. Chen, Q. Zhou, W. Chen, L. Hu, Effect of Al₂O₃ on structure and properties of Al₂O₃-K₂O-P₂O₅ glasses, *Opt. Mater. Express.* 8 (2018) 245–258. <https://doi.org/10.1364/OME.8.000245>.
- [59] J.E. Tsuchida, J. Schneider, P.S. Pizani, S.L. Oliveira, Lead and Aluminum Bonding in Pb–Al Metaphosphate Glasses, *Inorganic Chemistry.* 47 (2008) 690–698. <https://doi.org/10.1021/ic701707a>.
- [60] D.N. Messias, C. Jacinto, M.J.V. Bell, T. Catunda, Thermal and Optical Properties of Yb³⁺-and Nd³⁺-Doped Phosphate Glasses Determined by Thermal Lens Technique, *IEEE Journal of Quantum Electronics.* 43 (2007) 751–757. <http://dx.doi.org/10.1109/JQE.2007.902381>.
- [61] M. Sparks, Optical Distortion by Heated Windows in High-Power Laser Systems, *Journal of Applied Physics.* 42 (1971) 5029–5046. <https://doi.org/10.1063/1.1659888>.
- [62] J.H. Campbell, J.S. Hayden, A. Marker, High-Power Solid-State Lasers: a Laser Glass Perspective: High-Power Solid-State Lasers: a Laser Glass Perspective, *International Journal of Applied Glass Science.* 2 (2011) 3–29. <https://doi.org/10.1111/j.2041-1294.2011.00044.x>.
- [63] N.O. Dantas, E.O. Serqueira, A.C.A. Silva, A.A. Andrade, S.A. Lourenço, High Quantum Efficiency of Nd³⁺ Ions in a Phosphate Glass System using the Judd–Ofelt Theory, *Braz J Phys.* 43 (2013) 230–238. <https://doi.org/10.1007/s13538-013-0145-y>.
- [64] A.A. Andrade, S.A. Lourenco, V. Pilla, A.C.A. Silva, N.O. Dantas, Evidence of phase transition in Nd³⁺ doped phosphate glass determined by thermal lens spectrometry, *Physical Chemistry Chemical Physics.* 16 (2014) 1583–1589. <http://dx.doi.org/10.1039/C3CP54206H>.
- [65] J.A. Sampaio, S.M. Lima, T. Catunda, A.N. Medina, A.C. Bento, M.L. Baesso, Thermal lens versus DTA measurements for glass transition analysis of fluoride glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids.* 304 (2002) 315–321. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(02\)01040-2](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(02)01040-2).
- [66] J.H. Rohling, A.N. Medina, A.C. Bento, J.R.D. Pereira, A.F. Rubira, M.L. Baesso, L.C.M. Miranda, Differential thermal lens temperature scanning approach to glass transition analysis in polymers: application to polycarbonate, *Journal of Physics D: Applied Physics.* 34 (2001) 407. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/34/3/326>.
- [67] E.T.Y. Lee, E.R.M. Taylor, Compositional effects on the optical and thermal properties of potassium aluminophosphate glasses, *Optical Materials.* 27 (2004) 323–330. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2004.02.029>.
- [68] Heraeus-Quarzglas, Quartz Glass for Optics Data and Properties, (2014).
- [69] Schott, Optical Glass Data Sheets, (2014).
- [70] D.B. Leviton, B.J. Frey, Temperature-dependent absolute refractive index measurements of synthetic fused silica, in: International Society for Optics and Photonics, 2006: p. 62732K. <https://doi.org/10.1117/12.672853>.
- [71] B.J. Frey, D.B. Leviton, T.J. Madison, Q. Gong, M. Tecza, Cryogenic temperature-dependent refractive index measurements of N-BK7, BaLKN3, SF15, and E-SF03, in:

International Society for Optics and Photonics, 2007: p. 669205. <https://doi.org/10.1117/12.735598>.

[72] S.M. Lima, L.H.C. Andrade, E.A. Falcão, A. Steimacher, N.G.C. Astrath, A.N. Medina, M.L. Baesso, R.C. Oliveira, J.C.S. Moraes, K. Yukimitu, Inversion in the temperature coefficient of the optical path length close to the glass transition temperature in tellurite glasses, *Applied Physics Letters*. 94 (2009) 251903. <https://doi.org/10.1063/1.3155210>.

[73] N.G.C. Astrath, M.J. Barboza, A.N. Medina, A.C. Bento, M.L. Baesso, W.F. Silva, C. Jacinto, T. Catunda, Influence of temperature and excitation procedure on the athermal behavior of Nd³⁺-doped phosphate glass: Thermal lens, interferometric, and calorimetric measurements, *Journal of Applied Physics*. 106 (2009) 073511. <https://doi.org/10.1063/1.3234396>.

[74] T. Rouxel, Elastic Properties and Short-to Medium-Range Order in Glasses, *Journal of the American Ceramic Society*. 90 (2007) 3019–3039. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1551-2916.2007.01945.x>.

[75] R.D. Shannon, Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, *Acta Crystallographica Section A: Crystal Physics, Diffraction, Theoretical and General Crystallography*. 32 (1976) 751–767. <https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>.

[76] M.Ç. Ersundu, A.E. Ersundu, Structure and crystallization kinetics of lithium tellurite glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids*. 453 (2016) 150–157. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2016.10.007>.

[77] A. Faivre, F. Despetis, L. Duffours, P. Colombel, Effect of CaO and Al₂O₃ addition on the properties of K₂O–Na₂O–P₂O₅ glass system, *International Journal of Applied Glass Science*. 10 (2019) 162–171. <https://doi.org/10.1111/ijag.13066>.

[78] L.I. Yang, Y. Jianhu, X. Shiqing, W. Guonian, H. Lili, Physical and thermal properties of P₂O₅-Al₂O₃-BaO-La₂O₃ glasses, *Journal of Materials Sciences and Technology*. 21 (2005) 391–394. <http://www.jmst.org/EN/Y2005/V21/I03/391>.

[79] Z. Shan, S. Liu, H. Tao, Y. Yue, Mixed alkaline-earth effects on several mechanical and thermophysical properties of aluminate glasses and melts, *Journal of the American Ceramic Society*. 102 (2019) 1128–1136. <https://doi.org/10.1111/jace.15975>.

[80] P.A. Bingham, R.J. Hand, O.M. Hannant, S.D. Forder, S.H. Kilcoyne, Effects of modifier additions on the thermal properties, chemical durability, oxidation state and structure of iron phosphate glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids*. 355 (2009) 1526–1538. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2009.03.008>.

[81] Y.B. Saddeek, M.A. Kaid, M.R. Ebeid, FTIR and physical features of Al₂O₃–La₂O₃–P₂O₅–PbO glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids*. 387 (2014) 30–35. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2013.12.029>.

[82] S.M. Abo-Naf, N.A. Ghoneim, H.A. El-Batal, Preparation and characterization of sol-gel derived glasses in the ternary Na₂O–Al₂O₃–P₂O₅ system, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 15 (2004) 273–282. <https://doi.org/10.1023/B:JMSE.0000024226.51362.de>.

- [83] F.F. Sene, J.R. Martinelli, L. Gomes, Synthesis and characterization of niobium phosphate glasses containing barium and potassium, *Journal of Non-Crystalline Solids*. 348 (2004) 30–37. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2004.08.122>.
- [84] A. Moguš-Milanković, A. Gajović, A. Šantić, D.E. Day, Structure of sodium phosphate glasses containing Al₂O₃ and/or Fe₂O₃. Part I, *Journal of Non-Crystalline Solids*. 289 (2001) 204–213. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(01\)00701-3](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(01)00701-3).
- [85] J. Yifen, J. Dehua, C. Xiangsheng, B. Beiya, H. Xihuai, Raman spectrum studies of the glasses in the system Na₂O-Al₂O₃-P₂O₅, *Journal of Non-Crystalline Solids*. 80 (1986) 147–151. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(86\)90388-1](https://doi.org/10.1016/0022-3093(86)90388-1).
- [86] X. Han, H. Tao, L. Gong, X. Wang, X. Zhao, Y. Yue, Origin of the frequency shift of Raman scattering in chalcogenide glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids*. 391 (2014) 117–119. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2014.03.021>.
- [87] S.P. Edirisinghe, C.A. Hogarth, Optical properties of some copper phosphate glasses containing calcium and barium, *Journal of Materials Science Letters*. 8 (1989) 789–792. <https://doi.org/10.1007/bf01730139>.
- [88] Q. Yin, S. Kang, X. Wang, S. Li, D. He, L. Hu, Effect of PbO on the spectral and thermo-optical properties of Nd³⁺-doped phosphate laser glass, *Optical Materials*. 66 (2017) 23–28. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2017.01.036>.
- [89] J. Tauc, R. Grigorovici, A. Vancu, Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium, *Physica Status Solidi (b)*. 15 (1966) 627–637. <https://doi.org/10.1002/pssb.19660150224>.
- [90] L. Hu, D. He, H. Chen, X. Wang, T. Meng, L. Wen, J. Hu, Y. Xu, S. Li, Y. Chen, Research and development of neodymium phosphate laser glass for high power laser application, *Optical Materials*. 63 (2017) 213–220. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2016.11.052>.
- [91] E.T.Y. Lee, E.R.M. Taylor, Compositional effects on the thermo-optic coefficients of barium borophosphate glasses, *Integrated Optoelectronic Devices 2004*, SPIE. 5350 (2004). <https://doi.org/10.1117/12.529199>.
- [92] Kelly Cristine Camargo, FASE AZUL: UM ESTUDO DE PARÂMETROS ÓPTICOS E TERMODINÂMICO, Dissertação de Mestrado, UEM, 2008.
- [93] Charles Kittel, *Introduction to solid state physics*, 7th ed, Wiley, New York, 1996.
- [94] E. Peliçon, J.H. Rohling, A.N. Medina, A.C. Bento, M.L. Baesso, D.F. De Souza, S.L. Oliveira, J.A. Sampaio, S.M. Lima, L.A.O. Nunes, Temperature dependence of fluorescence quantum efficiency of optical glasses determined by thermal lens spectrometry, *Journal of Non-Crystalline Solids*. 304 (2002) 244–250.
- [95] Kigre, INC., QX laser glasses, (n.d.). <http://www.wait-tech.cn/uploads/soft/others/KIGRE07.pdf> (accessed August 20, 2021).