



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

VANESSA MENEZES MARTINS

**DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO FOTOTÉRMICA DE NOVOS
MATERIAIS VÍTREOS DOPADOS COM ÍONS EMISSORES TERRAS-RARAS**

UBERLÂNDIA 2009

VANESSA MENEZES MARTINS

**DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO FOTOTÉRMICA DE NOVOS
MATERIAIS VÍTREOS DOPADOS COM ÍONS EMISSORES TERRAS-RARAS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Física da Universidade Federal de Uberlândia como parte dos requisitos para obtenção do título de mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. Djalmir Nestor Messias

Co- Orientador: Prof. Dr. Noelio Oliveira Dantas

Área de Concentração: Física da Matéria Condensada

UBERLÂNDIA 2009

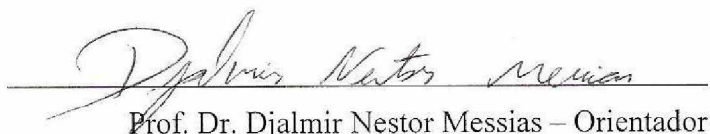
Vanessa Menezes Martins

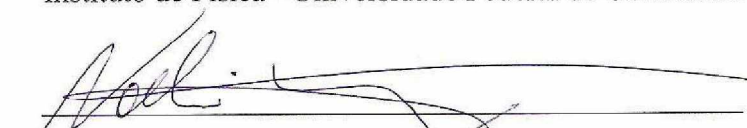
“Desenvolvimento e caracterização fototérmica de novos materiais vítreos dopados com íons emissores terras-raras”

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Física da Universidade Federal de Uberlândia, como requisito parcial para obtenção do título de mestre em Física.

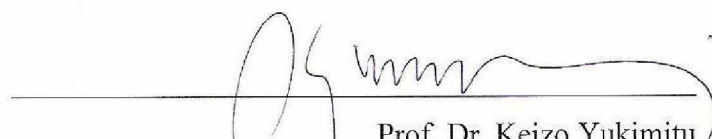
Uberlândia, 27 de julho de 2009.

Banca Examinadora:


Prof. Dr. Djalmir Nestor Messias – Orientador
Instituto de Física - Universidade Federal de Uberlândia


Prof. Dr. Noelio Oliveira Dantas – co orientador


Prof. Dr. Augusto M. Alcalde Milla
Instituto de Física - Universidade Federal de Uberlândia


Prof. Dr. Keizo Yukimitu
UNESP/Ilha Solteira – SP.

"Quase acreditei que não era nada, ao me tratarem como nada.

Quase acreditei que não seria capaz quando não me chamavam, por acharem que eu não era capaz.

Quase acreditei que não sabia quando não me perguntavam, por acharem que eu não sabia.

Quase acreditei ser diferente entre tantos iguais, entre tantos capazes e sabidos, entre tantos que eram chamados e escolhidos.

Quase acreditei estar de fora quando me deixavam de fora porque ... que falta fazia? E de quase acreditar, adoeci No entanto, ensinaram-me a olhar para dentro de mim mesmo e perceber que sou, exatamente, como os iguais que me faziam diferente. E acreditei profundamente em mim.

Foi assim que cresci... acreditando. Sou exatamente do tamanho de todo ser humano. E, por acreditar, perdi o medo de dizer, falar, participar e até de cometer enganos. E se errar? Paciência! Continuo vivendo e por isso, aprendendo!"

À minha família, especialmente a minha mãe, Mariluce, meu porto seguro e minha fortaleza, e minha amada tia Ana, minha segunda mãe, a quem serei grata pelo resto de minha vida!

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por todas as bênçãos recebidas durante toda minha vida, e por ter me concedido força e serenidade para conseguir chegar até aqui.

À toda a minha família, especialmente a minha amada mãe, Mariluce, por sempre ter me apoiado e encorajado nos momentos em que mais precisei, pelos bons e maus momentos que passamos juntas, e por sempre ter acreditado em mim.

Ao Professor Dr. Djalmir Nestor Messias, pela oportunidade, pela amizade e pelo apoio que me deu durante o meu mestrado. Aprendi e continuo aprendendo muito com ele.

Ao Professor Dr. Noelio Oliveira Dantas pela co-orientação, ajuda nas confecções das amostras, e pela disponibilidade do laboratório para realização das medidas de lente térmica e fotoluminescência.

Ao Professor Dr. Antonio Medina Neto, da Universidade Estadual de Maringá, pelas medidas de índice de refração e calor específico nas amostras.

Ao Professor Rafael Ariza, por ter me dado a idéia de como medir os valores de densidade.

À Professora Dra. Maria José Valenzuela Bell, da Universidade Federal de Juiz de Fora, pelas medidas de tempo de vida.

Aos amigos e colegas conquistados no Instituto de Física durante esta jornada, à galera do GOF, ao apoio e amizade das “meninas da mecânica” e as amigas de Araguari.

Aos funcionários do Instituto de Física da UFU.

A Capes por ter me concedido a bolsa de estudos.

RESUMO

Neste trabalho foram desenvolvidas duas novas matrizes vítreas, uma fosfato e outra borato, denominadas PAN ($40\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 20 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 40\text{Na}_2\text{CO}_3$ (mol%)) e BAN ($40\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 20 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 40\text{Na}_2\text{CO}_3$ (mol%)), respectivamente. Estas matrizes foram dopadas com concentrações crescentes de íons de neodímio e praseodímio, visando o estudo de propriedades ópticas e térmicas nos mesmos. Para obter estas propriedades, inicialmente foram realizadas medidas de absorção óptica, fotoluminescência, tempo de vida, índice de refração, densidade mássica e calor específico. Em seguida aplicando a técnica de lente térmica de feixe duplo no modo descasado resolvida no tempo foram obtidas as propriedades fototérmicas das amostras. Verificou-se que as difusividades térmicas das matrizes PAN e BAN apresentaram valores similares. Determinou-se também a eficiência quântica de fluorescência das amostras dopadas com neodímio, através da técnica de lente térmica com o uso da amostra referência. Neste estudo ficou claro que a inserção de íons dopantes nas matrizes causa um efeito de supressão na luminescência. Este efeito tornou-se mais evidente na diminuição da eficiência quântica (e do tempo de vida) com o aumento da concentração. Por fim, à partir dos resultados da eficiência quântica e do tempo de vida, pôde-se calcular a taxa de decaimento não radiativo. Todos os resultados foram analisados em função da concentração de dopante, e em particular, para o caso do íon de neodímio inseridos na matriz PAN, constatou-se que estes vidros possuem uma boa combinação das propriedades termo-ópticas, que são essenciais para possíveis aplicações em materiais para meio ativo em lasers de estado sólido.

ABSTRACT

In this work two new glass matrices has been developed, a phosphate and borate one, PAN ($40\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 20 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 40\text{Na}_2\text{CO}_3$ (mol%)) and BAN ($40\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 20 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 40\text{Na}_2\text{CO}_3$ (mol%)), namely. The matrices were doped with increasing concentration of neodymium and praseodymium rare-earth ions in order to study its thermal and optical properties. To obtain these properties, initially, measurements of optical absorption, photoluminescence, lifetime, refractive index, mass density and specific heat were performed. In addition, applying the time resolved mode mismatched dual beam thermal lens technique the thermal-optical properties were found. It was found that the PAN and BAN thermal diffusivities were quite similar. By using a reference sample the quantum efficiency of the neodymium sample were determined. It was noticed that the insertion of dopant ions causes a luminescence quenching. This effect became more evident in the decreasing of the quantum efficiency (and lifetime) when concentration is increased. Finally, from the above results it was possible to calculate the nonradiative relaxation rate. All the found results were analysed as a function of concentration. In particular, the PAN matrix presents a good combination of thermal and optical properties, which are essential to possible application in optical devices.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Comportamento do volume específico em função da temperatura de um dado material a partir da fase líquida passando para a fase sólida [19].	26
Figura 2.2: Influência da taxa de resfriamento sobre a posição do ponto de transição vítrea T_g , β corresponde à taxa de resfriamento e a parte hachurada do gráfico é o intervalo de transição vítrea (T_g) [19].	27
Figura 2.3: Poliedros de coordenação de acordo com a razão dos raios do cátion e do ânion R_C/R_A [19].	29
Figura 2.4: Representação bidimensional: (a) do arranjo cristalino simétrico e periódico de um cristal de composição " A_2O_3 "; (b) representação da rede do vidro do mesmo composto, na qual fica caracterizada a ausência de simetria e periodicidade [19].	30
Figura 2.5: Representação da estrutura cristalina de um composto do tipo AO [22].	31
Figura 2.6: Quebra da ligação do Si-O-Si pelo óxido modificador Na_2O ; (a) estrutura de SiO_2 intacta; (b) estrutura de SiO_2 após sofrer a ação do modificador e formação do par de oxigênios não ligantes Si-O ⁻ [19].	33
Figura 2.7: Diagrama de níveis de energia de íons terras raras 3+ e as emissões laser conhecidas na literatura. Os comprimentos de onda das emissões estão em unidades de μm . As setas descendentes correspondem às possíveis emissões destes íons [30].	38
Figura 2.8: Espectro de luminescência do cristal YAG e do vidro silicato dopados com Neodímio [24].	40
Figura 2.9: Esquema que representa um sistema de 3 e 4 níveis. As setas ascendentes indicam o bombeio, as onduladas os processos de decaimento não radiativo.	41
Figura 2.10: Diagrama dos níveis de energia do neodímio, e suas respectivas emissões quando este é bombeado por um laser operado em 514 nm.	42
Figura 2.11: Diagrama de energia mostrando as emissões do íon praseodímio quando excitado em 457 nm. As setas descendentes apresentam as emissões e a seta ondulada representa os decaimentos não radiativos.	43
Figura 3.1: Amostras vítreas da matriz PAN dopadas com (a) Nd_2O_3 e (b) Pr_6O_{11} , respectivamente.	51
Figura 3.2: Fluxograma esquematizando os processos de fabricação das amostras vítreas.	51

Figura 4.1: Foto e esquematização de um picnômetro.	53
Figura 4.2: Esquematização do procedimento para determinação das massas m_1 , m_2 , m_3	53
Figura 4.3: Montagem experimental da calorimetria de relaxação térmica [36].....	55
Figura 4.4: Valores do calor específico para algumas amostras das matrizes PAN e BAN dopadas com neodímio, praseodímio e cobalto.	56
Figura 4.5: Aparato experimental baseado no interferômetro de Michelson-Morley, utilizado para medidas de índice de refração em função do comprimento de onda [36].	57
Figura 4.6: Valores dos índices de refração para algumas amostras das matrizes PAN e BAN dopadas com concentrações de neodímio, praseodímio e cobalto.	58
Figura 4.7: Possíveis feixes emergentes quando uma amostra é exposta a um feixe de intensidade I_0 . Os círculos representam átomos ou defeitos no material que estão interagindo ao receber luz [39].	59
Figura 4.8: Aparato experimental para aquisição dos espectros de AO.....	61
Figura 4.9: Espectro de Absorbância obtidos à temperatura ambiente (300K) para a amostras vítreas PAN e BAN dopadas com 5,0 (wt%) de Nd_2O_3	62
Figura 4.10: Espectro de Absorbância obtidos à temperatura ambiente (300K) para a amostra vítrea PAN e BAN dopadas com 5,0 (wt%) de Pr_6O_{11}	62
Figura 4.11: Diagrama de energia para os íons terras rara: (a) neodímio e (b) praseodímio, baseados nos espectros de absorbância obtidos experimentalmente.	63
Figura 4.12: Espectros de absorção obtidos a temperatura ambiente das matrizes vítreas (a) PAN e (b) BAN dopadas com concentrações crescentes de Nd_2O_3 , na qual o x varia entre 0,5 e 5,0(wt%).	64
Figura 4.13: Espectros de absorção obtidos a temperatura ambiente das matrizes vítreas (a) PAN e (b) BAN dopadas com concentrações crescentes de Pr_6O_{11} , na qual o x varia entre 0.5 e 5.0(wt%).	64
Figura 4.14: Áreas integradas dos espectros de AO em função da concentração mostrando o comportamento linear, para as amostras das matrizes PAN e BAN dopadas com neodímio.	65
Figura 4.15: Coeficiente de absorção óptica da matriz PAN dopada com (a) Nd_2O_3 e (b) Pr_6O_{11} usando como excitação um laser de Ar^+ operando em 514 e 457 nm, respectivamente. A linha tracejada é somente um guia visual para mostrar que A_e cresce linearmente a medida que se aumenta a concentração do dopante.	67

Figura 4.16: Níveis de energia de um material hipotético.....	69
Figura 4.17: Aparato experimental para aquisição dos espectros de PL.....	69
Figura 4.18: Espectro de fotoluminescência (PL) da matriz PAN e BAN dopadas com 2,0 (wt%) de Nd_2O_3 obtida à temperatura ambiente (300K), utilizando um laser de Ar^+ operando em 514 nm como laser de excitação.....	70
Figura 4.19: Espectro de fotoluminescência (PL) da matriz PAN dopadas com 3,0 (wt%) de Pr_6O_{11} obtido à temperatura ambiente (300K), utilizando um laser de Ar^+ operando em 457 nm como fonte de excitação.	72
Figura 4.20: Espectros de fotoluminescência (PL) da matriz PAN dopada com concentração crescente de Pr_6O_{11}	73
Figura 4.21: Espectros de fotoluminescência (PL) da matriz BAN dopada com concentração crescente de Pr_6O_{11}	73
Figura 4.22: Esquematização do aparato experimental utilizado nas medidas de tempo de vida.	75
Figura 4.23: Medida de tempo de vida das amostras PAN dopadas com 0,5, 3,0 e 5,0 (wt%) de Nd_2O_3 . A curva sólida corresponde ao ajuste teórico dos dados. O laser de excitação utilizado foi de 532 nm.	76
Figura 4.24: Perfil de intensidade de um feixe gaussiano.	78
Figura 4.25: Parâmetros de um feixe gaussiano associado com sua cintura de feixe.	79
Figura 4.26: Ilustração esquemática da montagem experimental para determinação dos parâmetros geométricos para o experimento de LT.	81
Figura 4.27: Perfil da intensidade do laser de argônio operando em 514 e 457 nm, cujo ajuste através da equação (4.19), obtém-se o parâmetro confocal z_c	82
Figura 4.28: Perfil da intensidade do laser de HeNe ($\lambda = 632$ nm), cujo ajuste através da equação (4.19), obtém-se o parâmetro confocal z_c	82
Figura 5.1: Representação esquemática da montagem experimental da primeira observação do efeito de LT. F: fotodiodos; A: abertura; Mp: espelho de reflexão parcial; M: espelhos; I: íris; S: obturador; L: tubo do laser; AM: amostra e MP: medidor de potência [10].	85
Figura 5.2: Representação dos feixes de lasers para o experimento de LT com feixe duplo no modo descasado. Onde ω_{lp} e ω_{oe} são os raios dos feixes de prova e de excitação na amostra respectivamente; ω_{op} é o raio do laser de prova em sua cintura; z_1 é a distância da cintura do feixe de prova até o centro da amostra e z_2 é a distância entre o centro da amostra e o detector.	86

- Figura 5.3: Esquemática da distribuição radial da temperatura na amostra semelhante ao perfil da intensidade do laser, que possui perfil gaussiano. As setas indicam a distribuição radial da temperatura, a qual é mais concentrada no centro. 87
- Figura 5.4: Distribuição radial da temperatura em função do raio da amostra (r) em relação à cintura do feixe de excitação. ΔT é a variação da temperatura. 87
- Figura 5.5: Desenho ilustrativo da formação da lente térmica no caso em que o coeficiente de variação caminho óptico com a temperatura (ds/dT) no comprimento de onda do laser de prova é maior que zero, ou seja, a lente formada é convergente, e quando o mesmo é menor que zero, ou seja, a lente formada é divergente. 88
- Figura 5.6: Simulação do sinal de lente térmica: (a) convergente e (b) divergente. 92
- Figura 5.7: Dependência da Intensidade com a posição da amostra para o modelo teórico de lente térmica de feixe único, com $\theta = 0,01$ 93
- Figura 5.8: Esquemática da montagem do aparato experimental de LT. Onde LE é o laser de excitação, LP é o laser de prova (HeNe), A é a amostra, S é o *chopper*, L_i são as lentes, M_i são os espelhos, D_i os detectores, I a íris, PA é a placa para aquisição de dados e PC o computador para de análise de dados [51]..... 95
- Figura 5.9: Ilustração da cubeta usada para medir LT na água. 97
- Figura 5.10: Sinal de LT para a água com o azul de metileno com $\lambda_{exc} = 514$ nm, na qual o tempo de característico da LT (t_c) é dado por 2,37 ms. 98
- Figura 5.11: Transiente de lente térmica normalizado para as matrizes vítreas (a) PAN e (b) BAN dopadas com 3,0 (wt%) de Nd_2O_3 . O comprimento de onda de excitação utilizado foi em 514 nm, cuja cintura de feixe vale $36,8 \mu m$ e P_e é a potência de excitação..... 99
- Figura 5.12: Diferença de fase (θ) normalizada pela espessura efetiva das amostras (l_{eff}) das matrizes (a) PAN e (b) BAN, obtidos através das medidas de LT resolvidas no tempo, com $\lambda_{exc} = 514$ nm, para diferentes concentrações de Nd_2O_3 em função da potência de excitação. O comprimento do laser de prova é 632 nm e o valor de θ está em módulo. 100
- Figura 5.13: Difusividade térmica (D) em função da concentração de Nd_2O_3 para as matrizes BAN e PAN. Sendo que $\lambda_{exc} = 514$ nm e a cintura do feixe de excitação (ω_{oe}) é dada por $\omega_{oe} = 36,8 \mu m$ 101

- Figura 5.14: Transiente normalizado de Lente térmica para as matriz vítreas (a) PAN e (b) BAN dopadas com 3.0 (wt%) de Pr_6O_{11} . O comprimento de onda de excitação utilizado foi em 457 nm, cuja cintura de feixe vale 33,9 μm e P_e é a potência de excitação..... 102
- Figura 5.15: Diferença de fase (θ) normalizada pela espessura efetiva das amostras (l_{eff}) das matrizes (a) PAN e (b) BAN, obtidos através das medidas de LT resolvidas no tempo, com $\lambda_{exc} = 457$ nm, para diferentes concentrações de Pr_6O_{11} em função da potência de excitação. O comprimento do laser de prova é 632 nm e o valor de θ está em módulo. 103
- Figura 5.16: Difusividade térmica (D) em função da concentração de Pr_6O_{11} (wt%) para as matrizes BAN e PAN. Sendo que $\lambda_{exc} = 457$ nm e a cintura do feixe de excitação (ω_{oe}) é dada por $\omega_{oe} = 33,9$ μm 104
- Figura 5.17: Condutividade térmica (K) em função da concentração de (a) Nd_2O_3 e (b) Pr_6O_{11} (wt%) para as matrizes BAN e PAN. Sendo que $\lambda_{exc} = 514$ nm para as amostras dopadas com neodímio e $\lambda_{exc} = 457$ nm, para as amostras dopadas com praseodímio..... 106
- Figura 6.1: Sistema de quatro níveis mostrando o defeito quântico. Onde g é o estado fundamental, I_1 e I_2 são os estados intermediários e ex o estado excitado..... 111
- Figura 6.2: Taxa de decaimento por multifônons versus o gap de energia para vários sistemas vítreos Figura retirada da referência [24]. 114
- Figura 6.3: Ilustração do processo de relaxação cruzada. (a) O primeiro íon é excitado para um nível meta estável enquanto o segundo íon se encontra no estado fundamental. (b) Ocorre a transferência de energia e um posterior decaimento não radiativo, de ambos os íons, deste nível intermediário para o estado fundamental gerando calor. As setas onduladas indicam processos não radiativos..... 115
- Figura 6.4: Diagrama esquemático do processo de *upconversion Auger*. (a) Inicialmente dois íons no estado excitado interagem não radiativamente; (b) logo após um dele é levado a um estado excitado superior enquanto o outro vai para um estado excitado inferior. As setas onduladas indicam processos não radiativos [51]..... 116
- Figura 6.5: Eficiência quântica de fluorescência (η) para as amostras vítreas das matrizes PAN e BAN dopadas com concentrações crescentes de Nd_2O_3 118
- Figura 6.6: Tempo de vida experimental do nível $^4F_{3/2}$ para a amostra PAN dopada com Nd_2O_3 em função da concentração. O comprimento de onda de excitação utilizado foi de 532 nm..... 120

Figura 6.7: Taxa de decaimento não radiativo em função da concentração de neodímio para a matriz PAN. A linha tracejada serve como um guia para mostrar o comportamento crescente e linear.	122
Figura A.1: Distribuição de temperatura na direção radial em função do raio do feixe, r , para um feixe Gaussiano em um meio infinito (modelo aberrante), para várias frações de tempo t/t_c , onde t_c é a constante de tempo de formação da LT [64].	130
Figura B.1: Esquema ilustrativo variação no caminho óptico após a absorção da energia do laser de excitação, bem como variação na espessura da amostra.	132
Figura D.1: Volume infinitesimal no interior de um corpo sólido.	142

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Óxidos clássicos formadores e modificadores de vidro segundo Zachariasen.....	32
Tabela 2.2: Configuração eletrônica e estados de oxidação dos elementos terras raras. TR^{3+} corresponde à configuração trivalente dos terras raras e (Xe) é a configuração eletrônica do gás nobre xenônio [26].	36
Tabela 3.1: Cálculo da massa resultante da matriz vítrea BAN e ponto de fusão dos compostos químicos.	45
Tabela 3.2: Cálculo da massa resultante da matriz vítrea PAN e ponto de fusão dos compostos químicos.	45
Tabela 3.3: Concentração de dopantes (Nd_2O_3 e Pr_6O_{11}) em wt% e seus respectivos valores em gramas o qual foram adicionados a cada 5 gramas das matrizes PAN e BAN.	49
Tabela 4.1: Valor da densidade ρ (g/cm^3) para as matrizes PAN e BAN.	54
Tabela 4.2: Valores do índice de refração para matrizes vítreas fosfato e borato retirados da literatura.....	58
Tabela 4.3: Valores dos coeficientes de absorção óptica encontrados para as matrizes PAN e BAN dopadas com Nd_2O_3 e Pr_6O_{11} , onde x é a concentração de dopante contido nas matrizes...	67
Tabela 4.4: Valores dos comprimentos de onda de emissão médios ($\langle\lambda_{em}\rangle$), calculados a partir dos espectros de emissão das matrizes PAN e BAN dopadas com concentrações crescentes de Nd_2O_3 ,.....	71
Tabela 4.5: Valores dos tempos de vida para a matriz PAN dopada com neodímio.....	76
Tabela 4.6: Valores das cinturas de feixes para o laser de Ar+ operando em 514 e 457 nm e para o laser de HeNe operando em 632 nm. Onde ω_o representa a cintura de feixe dos lasers.	83
Tabela 5.1: Valores dos parâmetros geométricos utilizados no experimento de LT. O laser de HeNe foi mantido fixo como laser de prova. λ_{exc} é o comprimento de onda do laser de excitação, ω_{oe} e ω_{op} é a cintura de feixe do laser de excitação e prova, respectivamente, e ω_p é a cintura de feixe na posição da amostra.....	96
Tabela 5.2: Valores de difusividade térmica para alguns vidros retirados da literatura. * Amostras deste trabalho.	105

Tabela 5.3: Valores da difusividade (D), calor específico (c_p), densidade (ρ), condutividade (K), coeficiente de variação do caminho óptico em função da temperatura (ds/dT) e da constante C para alguns vidros fosfatos retirados da literatura e para as matrizes PAN e BAN [7, 53].....	107
Tabela 6.1: Taxa de decaimento por relaxação multifônons (W_{MF}) em temperatura ambiente para vários vidros dopados com Nd^{3+} . Outros parâmetros são também listados. [24, 42].....	113
Tabela 6.2: Valores das concentrações de Nd_2O_3 em íons/cm ³ para a matriz PAN.....	120
Tabela 6.3: Valores do tempo de vida no limite da menor concentração (τ_o) e da concentração de “quenching” (Q) para a matriz vítrea PAN e para alguns vidros fosfatos encontrados na literatura [53].	121

SUMÁRIO

Capítulo 1: Introdução	19
1.1 Objetivos.....	21
Capítulo 2: Vidros e Terras Raras	22
2.1 Considerações Gerais sobre Vidros.....	22
2.1.1 História dos vidros.....	22
2.1.2 Definição e Características do Vidro.....	24
2.1.3 Transição Vítreas (T_g).....	26
2.1.4 Critérios para formação de vidros	28
2.2 Os Íons Terras Raras.....	34
2.2.1 O Íon Terra-Rara Neodímio	40
2.2.2 O Íon Terra-Rara Praseodímio	42
Capítulo 3: Sintetização das Amostras.....	44
3.1 Composição Química das Amostras.....	44
3.2 Método de Fusão	46
3.3 Preparo das Amostras	47
3.3.1 Pesagem dos compostos químicos das matrizes.....	47
3.3.2 Fusão das matrizes vítreas BAN e PAN.....	47
3.3.3 Pulverização e Dopagem da matriz vítrea	48
3.3.4 Fusão das matrizes vítreas dopadas	49
3.3.5 Polimento óptico.....	50
Capítulo 4: Técnicas de Caracterização.....	52
4.1 Densidade mássica (ρ).....	52
4.2 Calor Específico (c_p).....	55
4.3 Índice de Refração	57
4.4 Absorção Óptica (AO).....	59
4.5 Fotoluminescência (PL).....	68
4.5.1 Resultados de PL para o neodímio	70
4.5.2 Resultados de PL para o praseodímio.....	71
4.6 Tempo de Vida	75

4.7 Medida de cintura de feixe	77
4.7.1 Características de um Feixe Gaussiano	77
4.7.2 Valores da Cintura de feixe	80
Capítulo 5: Determinação de Propriedades Fototérmicas usando a técnica de Lente Térmica.....	84
5.1 Efeito Térmico.....	84
5.2 Modelo Teórico para Lente Térmica de Dois Feixes no Modo Descasado.....	89
5.3 Montagem experimental da Lente Térmica.....	94
5.4 Determinação dos parâmetros experimentais para LT	95
5.5 Calibração do experimento de Lente Térmica.....	97
5.6 Resultados de LT	98
5.6.1 Neodímio	98
5.6.2 Praseodímio	101
5.6.3 Valores da Condutividade Térmica (K) e do Coeficiente de Variação do Caminho Óptico com a Temperatura (ds/dT).....	105
Capítulo 6: Eficiência Quântica de Fluorescência (η)	109
6.1 Processos de decaimento não radiativos.....	112
6.1.1 Relaxação por multifônons.....	113
6.1.2 Processo de Relaxação Cruzada (RC)	114
6.1.3 Processo de Conversão Ascendente de Energia (“Upconversion Auger”).....	115
6.2 Supressão de Luminescência (“Quenching”)	116
6.3 Resultados de Eficiência Quântica de Fluorescência (η)	117
6.4 Resultados de Tempo de Vida.....	119
Capítulo 7: Conclusão	124
7.1 Perspectivas de trabalhos futuros	126
Apêndices	127
Apêndice A: <i>Determinação do Aumento de Temperatura na Amostra</i>	127
Apêndice B: <i>Determinação da variação do índice de refração e diferença do feixe de prova ..</i>	131
Apêndice C: <i>Determinação da propagação do feixe de prova</i>	135
Apêndice D: <i>A equação de difusão de calor</i>	142
Referências:	145

Capítulo 1

Introdução

Desde o surgimento do primeiro laser por volta de 1960, vários materiais passaram a ser estudados ao longo das últimas décadas como candidatos a aplicações em lasers. O desenvolvimento desta tecnologia vem impulsionando o estudo e fabricação de novos materiais, especialmente para serem usados como meio ativo em lasers de estado sólido [1-3]. Esta nomenclatura é normalmente utilizada para um tipo de laser que usa como meio de ganho um sólido. Embora lasers semicondutores também usem sólidos como meio de ganho, eles foram desenvolvidos mais tarde e geralmente são considerados em uma classe separada [4]. O primeiro laser de estado sólido, reportado por Maiman [5], tinha como meio ativo o rubi e operava em 694,3 nm. Atualmente dentre estes lasers os que mais se destacam são aqueles cujo meio ativo são matrizes cristalinas ou vítreas dopadas com íons terras raras. Isto devido ao fato desses íons apresentarem emissões em vários comprimentos de onda nas regiões do visível e infravermelho, e possuírem tempos de vida longos nos estados metaestáveis. Dentre os íons de terras raras, o neodímio tem sido o mais estudado, por constituir um sistema quase ideal de quatro níveis que resulta em limiares de potência mais baixos para a ação laser. Além do neodímio, ultimamente, tem-se estudado o íon terra rara de praseodímio inserido em matrizes vítreas, para também possíveis aplicações como meio ativo em lasers, e geração de luz verde, vermelha e azul, normalmente utilizada em mostradores ópticos [6-9].

O princípio básico de funcionamento dos primeiros lasers é baseado no bombeamento dos níveis de energia do íon emissor por uma radiação proveniente de uma lâmpada flash, e a subsequente emissão em um comprimento de onda maior (geralmente no visível ou no infravermelho próximo). Porém a utilização destas lâmpadas provoca um aquecimento no meio ativo, fazendo-se necessário então o uso de refrigeração. Esta refrigeração normalmente é feita usando a circulação de água em um suporte envolvendo o meio ativo. Com isso a dimensão total

do sistema laser tende a ser muito grande. Dessa forma a geração de calor acaba tornando-se algo não desejável. No entanto, em 1965, Gordon *et al.* [10], começaram a explorar a geração de calor no meio laser para determinar as propriedades térmicas do mesmo. Esta técnica ficou conhecida como técnica de lente térmica (LT), e ao passar dos anos foi se aperfeiçoando e tornando-se cada vez mais sensível, e atualmente está sendo amplamente utilizada para caracterizar os mais diversos tipos de materiais [11-13].

As principais propriedades térmicas que se consegue determinar utilizando a técnica de LT são a difusividade térmica, D , a condutividade térmica, K e o coeficiente de variação do caminho óptico em função da temperatura, ds/dT . Outro parâmetro importante que se consegue obter através desta técnica é a eficiência quântica de fluorescência, η . É muito importante a determinação dos valores de η de materiais dopados com terras raras, uma vez que esta relaciona o número de fótons absorvidos pelo número de fótons emitidos, o que é essencial se conhecer em materiais com potencialidade para aplicação em meio ativo laser. Por sua vez o material é considerado bom emissor caso tenha valores de eficiência quântica próximos a unidade, ou seja, o número de fótons absorvidos é quase o mesmo do número de fótons emitidos. Caso isso não ocorra, o que se tem é uma baixa eficiência quântica, ou seja, parte da energia absorvida está sendo transformada em outras formas de energia, como por exemplo, em calor, ocasionando dessa forma perdas indesejáveis.

Porém devido à grande dificuldade de se obter os valores da eficiência quântica ainda hoje se tem grandes controvérsias nestes valores encontrados na literatura. Desse modo, cada vez mais são necessários estudos mais aprofundados a respeito destes materiais dopados com íons terras raras, os quais possuem grande potencial para aplicação em meio ativo em lasers de estado sólido.

Portanto neste trabalho propusemos duas novas matrizes vítreas dopadas com íons terras raras de neodímio e praseodímio, visando investigar a potencialidade das propriedades termo-ópticas destes vidros para possíveis aplicações em dispositivos ópticos. A motivação deste estudo foi baseada na grande importância tecnológica que estes dispositivos possuem atualmente.

1.1 Objetivos

Este trabalho possui como objetivo:

- Explorar a técnica de Lente Térmica (LT), visando determinar os valores da difusividade (D), da condutividade térmica (K), bem como a variação do caminho óptico em função da temperatura (ds/dT), de duas novas matrizes vítreas, uma fosfato, denominada PAN e outra borato denominada BAN, ambas dopadas com íons terras raras de neodímio e praseodímio.
- Determinar a eficiência quântica de fluorescência para as amostras dopadas com neodímio, através da técnica de LT, usando o método da amostra referência.
- Comparar as qualidades ópticas e térmicas entre as duas matrizes vítreas propostas com a literatura.

Capítulo 2

Vidros e Terras Raras

2.1 Considerações Gerais sobre Vidros

Nesta seção serão apresentados alguns fundamentos teóricos necessários para embasar os processos físicos na caracterização e preparo dos vidros. Para tal serão apresentados de forma resumida aspectos da teoria sobre os vidros, tais como: uma breve história do vidro, sua definição, critérios de formação e transição vítrea.

2.1.1 História dos vidros

O vidro é uma das descobertas mais antigas e mais fascinantes, tanto do ponto de vista fundamental quanto de suas aplicações. Sua aplicabilidade se estende aos mais diversos campos da atividade humana. No início foi usado como objeto de corte e armamento, pontas de flechas, passando por objetos ornamentais, utilitários domésticos, lentes, e finalmente chegando à tecnologia de ponta, como por exemplo, para fabricação de dispositivos ópticos [14]. Historicamente, a origem do vidro é repleta de controvérsias. Embora os historiadores não disponham de dados precisos sobre a sua origem, os primeiros objetos de vidro produzidos pelo homem foram encontrados nas necrópoles egípcias e na Mesopotâmia e datam de 7000 a.C. Uma das fórmulas de preparação de vidros relatadas, usadas na antiguidade, foi encontrada na biblioteca do rei assírio Assurbanipal (650 a.C.) “*Tome 60 partes de areia, 180 partes de plantas marinhas e 5 partes de cal, e você obterá o vidro*” [15].

Da antiguidade não se tem dados muito precisos sobre a descoberta e obtenção do vidro. Outras informações posteriores correspondem ao período medieval e estão incluídas, na obra de

Plínio (23-79 a. C.), *Naturalis Historia*. Nesta, a obtenção do vidro é atribuída aos fenícios. A origem teria sido casual; ao desembarcarem nas margens do Rio Belo, na Síria, eles teriam acendido uma fogueira usando blocos de salitre, retirados da carga que transportavam, para apoiar panelas para aquecer suas refeições. Passado algum tempo, o fogo, aliado à areia e ao salitre, originou uma substância brilhante que se solidificava imediatamente, assim foi em síntese, a origem do vidro.

Por volta de 100 a.C., uma grande descoberta revolucionou o artesanato vidreiro; o método do sopro, que consistia em soprar uma porção de vidro fundido através de um tubo de ferro (chamado “cana”), dando origem a uma peça oca. A aplicação desta técnica surgiu primeiramente na Síria [16], e seu surgimento acarretou em uma melhoria na qualidade do vidro.

Do Egito, o vidro chegou a Roma e, depois, a todo o Império Romano. Os romanos contribuíram muito para o desenvolvimento do vidro. Estes começaram a trabalhar com a técnica de sopro para a fabricação do vidro aproximadamente no ano 20 de nossa era. Data dessa época também a utilização de moldes padronizados para a produção de vidro. Com estas técnicas foi possível produzir objetos com maior rapidez, multiplicar a variedade de formas e obter peças de dimensões maiores [17].

Durante a Idade Média, a igreja impulsionou a produção vítrea que era utilizada em mosaicos e nos vitrais das grandes catedrais, especialmente na França e Inglaterra.

Desde o século XV até o ano de 1700 a indústria veneziana, mais precisamente a ilha de Murano, foi o centro vidreiro mais importante da Europa, onde se fabricou um vidro de grande transparência que foi denominado “cristallo”. Desde então são mundialmente famosas as peças que se fabricaram em Murano.

A partir do século XVIII acontece uma série de fatos que deram grande impulso à ciência e tecnologia do vidro. Uma das contribuições do vidro para a ciência foi no campo da óptica. A partir do vidro límpido e transparente que se havia descoberto em Veneza foi possível ser fabricados objetos como lupas e lentes, e junto com elas a criação de binóculos e telescópios. Também o mundo da química teve uma grande evolução com a fabricação de termômetros e materiais vítreos para laboratórios.

O próximo grande desenvolvimento ocorreu com o surgimento dos chamados vidros ópticos. Uma figura muito importante para o avanço tecnológico do vidro foi o cientista alemão Otto Schott (1851-1935), bem como Ernest Abbe (1840-1905), professor da Universidade de

Jena, que juntamente com Carl Zeiss, utilizaram métodos científicos para estudar os efeitos de inúmeros elementos químicos sobre as propriedades ópticas e térmicas dos vidros.

Até o século XX, a produção de vidro era essencialmente artesanal, utilizando os processos de sopro e de prensagem, sendo as peças produzidas uma a uma. A partir daí a indústria do vidro se desenvolveu com a introdução de fornos mais desenvolvidos. E nas últimas décadas do século passado e na atual década que vivemos, ocorreram dois outros grandes desenvolvimentos importantes para a história vidreira, relacionados com a utilização de materiais reforçados com fibras de vidro e com as fibras ópticas usadas na transmissão de informação [18].

2.1.2 Definição e Características do Vidro

O vidro é uma substância que se olharmos sob um aspecto macroscópico ele se apresenta como um típico material sólido. Entretanto, sob o ponto de vista molecular o vidro não se comporta de tal forma, já que este carece da estrutura cristalina que caracteriza e define os materiais sólidos, apresentando desta forma uma rede não cristalina bastante aleatória e não periódica, típica de materiais amorfos.

O mesmo é obtido através do resfriamento de uma massa em fusão, que endurece pelo aumento contínuo de viscosidade, entendendo-se que a dureza adquirida não é a solidificação propriamente dita, e sim, um aumento progressivo da viscosidade durante todo o período de resfriamento. Porém, quando se esfria rapidamente aumenta-se tanto sua viscosidade que as moléculas praticamente perdem o movimento de translação, movendo-se tão lentamente que nunca encontram a orientação adequada para formar um sólido cristalino, conservando assim a mesma disposição caótica que possuíam no estado líquido. Este fato constitui uma limitação para incluir os vidros entre os sólidos, por outro lado resulta insuficiente para considerá-los e aceitá-los como líquidos, ainda que se possa justificar a designação de líquidos de viscosidade infinita. Devido a essa dificuldade para se enquadrar adequadamente os corpos vítreos dentro de um dos três estados de agregação da matéria, levou-se a postular um novo estado de agregação: *o estado vítreo* [16].

Este, entretanto, nunca chegou a ter uma aceitação generalizada. Outros consideram o vidro um sólido não cristalino, ou um sólido amorfo. Material amorfo é a designação dada à

estrutura que não têm ordenação espacial a longa distância (em termos atômicos), ou seja, não existe a repetição de célula unitária, característica de um material cristalino.

Na realidade, há duas definições que explicam melhor o comportamento de um vidro. A primeira trata-se da maneira operacional, na qual afirma que: “Um vidro é um sólido obtido pelo resfriamento de um líquido sem cristalização”; e a segunda refere-se a maneira estrutural: “Vidro é um sólido não cristalino”.

Essas definições são muito usadas, porém nenhuma delas é completamente satisfatória. A definição estrutural, aparentemente simples, é de caráter geral. Embora o vidro seja verdadeiramente um sólido não-cristalino, nem todo sólido não-cristalino é necessariamente um vidro, como exemplo pode ser citado o gel, que quando submetido a tratamento térmicos apropriados pode ser levado à condição vítrea. Já a definição operacional exige uma pequena ajuda no que diz respeito a sua origem ou modo de preparação do material. Além disso, alguns materiais não-cristalinos não podem ser produzidos pelo processo de resfriamento rápido de um líquido, necessitando de métodos de preparação especial [19]. Entretanto expressões como, sólido amorfo, sólido não cristalino e estado vítreo são usualmente utilizadas como sinônimas. Mas segundo Gupta [20], cada uma de tais expressões possuem um conceito específico, portanto, não podendo ser tomadas como sinônimas. De acordo com Gupta, sólidos não-cristalinos podem ser divididos em duas classes: vidros e sólidos amorfos. Sólidos não-cristalinos seriam todos os materiais que apresentassem uma rede tridimensional estendida e aleatória, ou seja, com ausência de simetria e periodicidade translacional. Dessa forma um sólido não-cristalino seria um vidro quando apresentasse o fenômeno da transição vítrea e seria um sólido amorfo quando não apresentasse tal fenômeno [17, 19].

Tendo em vista os vários aspectos discutidos anteriormente, a seguinte definição de vidro pode ser adotada: “um vidro é um sólido não cristalino que exhibe o fenômeno da transição vítrea” [19].

Tal definição não impõe nenhuma restrição à maneira como o vidro é obtido e enfatiza a transição vítrea, que caracteriza a ausência de estabilidade interna do material não-cristalino [16].

2.1.3 Transição Vítreia (T_g)

É sabido que para que haja a formação de um vidro é necessário resfriar um líquido suficientemente rápido de modo que não haja tempo para o mesmo cristalizar-se [19].

Durante o resfriamento deste líquido, sua viscosidade aumenta, até que, em uma determinada faixa de temperatura onde há uma redução na movimentação das moléculas chega-se ao ponto em que acontece uma solidificação final, mas sem haver a cristalização, e assim é formando um material vítreo. Esta faixa de temperatura na qual ocorre este fenômeno é denominada temperatura de transição vítrea (T_g), na qual o líquido super resfriado passa por mudanças em suas propriedades físicas e termodinâmicas.

Para melhor compreender a temperatura de transição vítrea (T_g) é necessário analisar a evolução de uma variável termodinâmica, como a variação do volume em função da temperatura [19].

A Figura 2.1 mostra como se dá a variação do volume em função da temperatura para uma substância vitrificável.

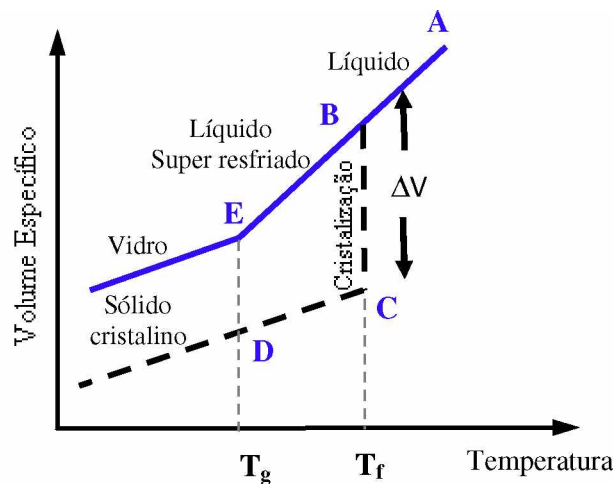


Figura 2.1: Comportamento do volume específico em função da temperatura de um dado material a partir da fase líquida passando para a fase sólida [19].

Analisando a figura acima, se for considerado um líquido a uma temperatura elevada, com o decréscimo da temperatura do ponto A, pode-se observar uma diminuição no volume ao longo do segmento AB. Se a taxa de resfriamento proporcionar a cristalização, esta ocorrerá quando o material passar pela temperatura de fusão (T_f). Nesse ponto irá conseqüentemente ocorrer uma

brusca mudança no volume (ΔV – segmento BC). Em seguida, geralmente o sólido se contrai à medida que o resfriamento procede. Mas caso o líquido não se cristalize no ponto B, o mesmo passa para um estado super resfriado (segmento BE), aumentando assim sua viscosidade até a temperatura T_g . Nesta temperatura, o gráfico dado pelo volume em função da temperatura sofre uma quebra na linha de resfriamento. Essa temperatura T_g é chamada de transição vítrea ou temperatura de transformação vítrea. Após a quebra da linha do resfriamento os átomos do material ficam presos em suas posições e por não terem tido tempo para se rearranjarem forma um sólido de alta viscosidade denominado vidro [19].

Então podemos dizer que a transição nos vidros, do líquido fundido ao líquido superresfriado, transcorre sem que ocorra descontinuidade na curva do volume específico com a temperatura, ao contrário de quando um fundido é resfriado para formar um cristal, onde há uma brusca descontinuidade no volume específico, geralmente surgindo uma brusca contração.

O ponto definido como transição vítrea no gráfico mostrado acima, mesmo sob uma pressão constante, varia com a taxa de resfriamento. Quando o resfriamento é rápido a tendência é um deslocamento de T_g para altas temperaturas, e o contrário acontece quando o material é resfriado mais lentamente. Por isso é mais apropriado considerar um intervalo de transição vítrea (T_g), ao invés de um ponto fixo T_g . A Figura 2.2 mostra a influência da taxa de resfriamento (β) em relação à posição do ponto de transição vítrea T_g [21].

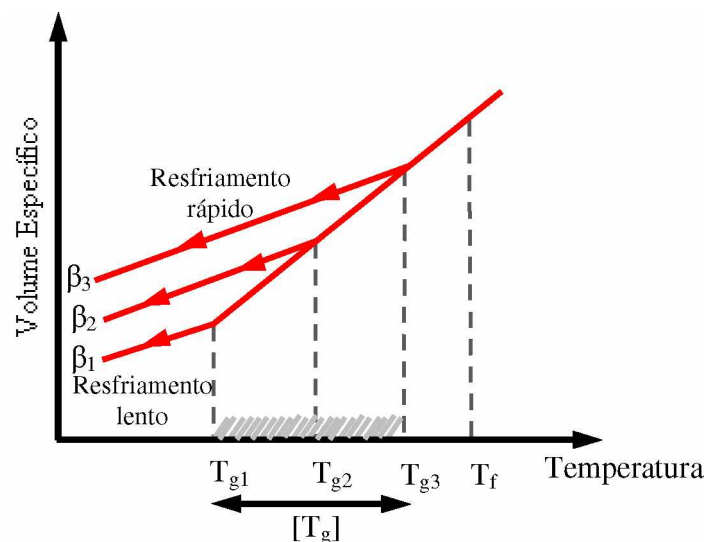


Figura 2.2: Influência da taxa de resfriamento sobre a posição do ponto de transição vítrea T_g , β corresponde à taxa de resfriamento e a parte hachurada do gráfico é o intervalo de transição vítrea (T_g) [19].

No gráfico da Figura 2.2 pode-se observar que uma determinada massa de um vidro que sofre um resfriamento mais rápido, ocupa um volume maior, ou seja, tem menor densidade que o mesmo vidro esfriado lentamente.

Diante da discussão feita anteriormente, teoricamente poderia ser dito que é possível obter-se vidro de qualquer material, desde que se resfriasse o mesmo de forma suficientemente rápida. Entretanto, na prática os materiais capazes de tornarem-se vidros necessitam apresentar a característica de alterar bruscamente sua viscosidade com a mudança da temperatura. Portanto, para se obter um vidro, se torna preciso ter um líquido fundido que tenha a característica de ser viscoso e que essa viscosidade seja aumentada bruscamente durante o resfriamento, e que, finalmente apresente a transição vítrea.

Cabe lembrar que como cada material utilizado na fabricação de vidros possui suas propriedades físicas e químicas específicas, por isso ao se tratar do valor da temperatura de transição vítrea (T_g) deve-se sempre especificar o método usado para preparação e obtenção do vidro.

2.1.4 Critérios para formação de vidros

Como mencionado anteriormente os vidros convencionais são tradicionalmente obtidos através do método fusão/resfriamento, que se trata da fusão, comumente realizada a altas temperaturas, dos compostos químicos de partida, seguida de um rápido resfriamento deste fundido.

As primeiras teorias para tentar explicar a formação de vidros surgiram a partir do século XX, quando, muito poucos vidros que não fossem a base de sílica eram conhecidos. Como resultado disso, os primeiros estudos a cerca do assunto, tendem a assumir algumas características típicas desses materiais silicatos. Estas teorias que procuram explicar a formação de vidros, principalmente baseadas em vidros silicatos, são chamadas de teorias estruturais.

Para se descrever os fatores químicos determinantes da tendência a formar um vidro com maior facilidade, o ponto de partida das teorias estruturais passa pela descrição da estrutura vítrea

de suas unidades formadoras, como resultante de pequenas variações em ângulos e comprimentos das ligações químicas [17].

Uma das primeiras explicações sobre a formação de vidros foi proposta por Goldschmidt em 1926 [19]. Nesta, ele correlaciona a capacidade de formar vidro com a razão dos raios iônicos do cátion e do oxigênio (R_c/R_o), para óxidos com fórmulas estequiométricas do tipo A_mO_n . Segundo seu trabalho esta razão dos raios para todos os óxidos capazes de formar vidros varia em torno de 0,2 a 0,4. Este intervalo da razão dos raios iônicos, em geral, corresponde a um arranjo tetraédrico ou triangular de átomos de oxigênio em torno do átomo. A Figura 2.3 mostra a razão entre os raios iônicos e o tipo de poliedros de coordenação correspondente. Contudo, o critério proposto por Goldschmidt, não se mostrou satisfatório, pois não se pode dizer que qualquer óxido com uma razão de raio em torno do intervalo citado acima seja capaz de formar vidro. Por exemplo, o valor da razão do raio iônico para o BeO é quase o mesmo que para o SiO₂, porém o primeiro não se vitrifica [22].

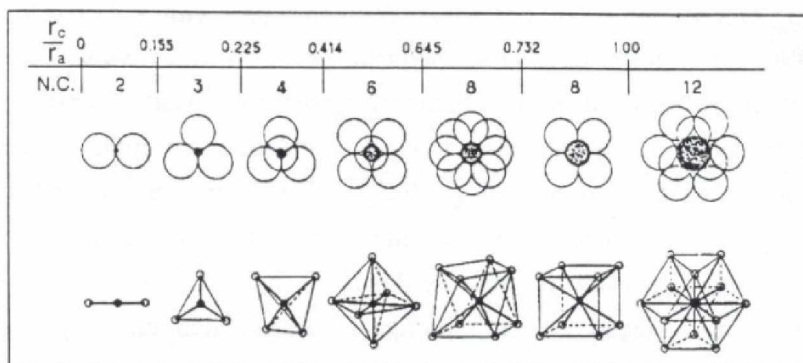


Figura 2.3: Poliedros de coordenação de acordo com a razão dos raios do cátion e do ânion R_c/R_A [19].

Mais tarde em 1932, Zachariasen estendeu o trabalho realizado por Goldschmidt e publicou um trabalho que explicava a razão pela qual certas coordenadas favoreciam a formação do vidro (número de oxigênios ao redor do cátion (A)) [17]. De acordo com o modelo considerado por Zachariasen, ao se comparar o vidro com um sólido cristalino suas propriedades mecânicas e densidade se assemelham, sendo assim supõe-se que ambos os tipos de materiais devem ser constituídos pelas mesmas unidades estruturais e as forças de ligação que unem os elementos químicos devem ser similares. Portanto, assim como em um cristal os vidros se estendem em uma estrutura de redes tridimensionais, porém sem a existência de uma rigorosa

organização geométrica conduzindo a idéia de um extenso retículo desordenado, na qual os átomos se dispõem sem periodicidade e simetria.

A estrutura pode ser analisada em termos do poliedro de coordenação dos cátions rodeados por um número variado de íons de oxigênio, no qual, no caso de óxidos cristalinos, os poliedros podem ter arestas, vértices ou faces em comum. Além disso, Zachariasen considerou que os poliedros de coordenação (triangulares, tetraédricos ou octaédricos) encontrados em cristais também eram vistos nos vidros, mas neste as orientações relativas dos poliedros deveriam ser variáveis. Por exemplo, no caso de SiO_2 a única diferença entre a forma nos estados cristalino e vítreo é que para o vidro de sílica a orientação tetraédrica dos átomos de oxigênio e silício são variáveis, enquanto que na forma cristalina esta orientação é constante em toda a estrutura [19, 21].

A Figura 2.4 mostra uma representação esquemática de um cristal hipotético “ A_2O_3 ” e sua representação na forma vítrea.

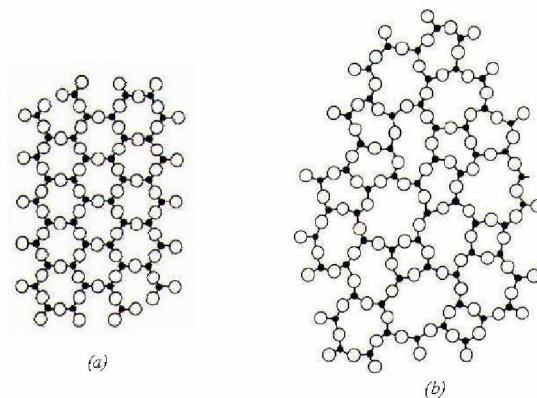


Figura 2.4: Representação bidimensional: (a) do arranjo cristalino simétrico e periódico de um cristal de composição “ A_2O_3 ”; (b) representação da rede do vidro do mesmo composto, na qual fica caracterizada a ausência de simetria e periodicidade [19].

Assim para que um óxido de fórmula geral A_mO_n seja um formador de vidro Zachariasen propôs um conjunto de regras, que seguem descritas abaixo [19]:

- i. Nenhum dos oxigênios deve se unir a mais do que dois cátions A;
- ii. O número de oxigênios que rodeiam o átomo A deve ser pequeno (provavelmente 3 ou 4);
- iii. Os diferentes poliedros de coordenação (definidos pelos ânions de oxigênio que se situam no vértice do poliedro) devem se unir pelos vértices e não pelas arestas e faces;

- iv. Cada poliedro de coordenação deve compartilhar ao menos três vértices com outros poliedros.

Dessa forma as três primeiras condições permitem que os poliedros se orientem livremente, podendo gerar uma estrutura assimétrica e a quarta condição assegura que a estrutura seja tridimensional.

Considerando as regras citadas acima, Zachariasen concluiu que para o caso de um cristal do tipo AO e A_2O , estes não são capazes de formar vidro. Nos óxidos do tipo AO a relação entre seus átomos exigiria um compartilhamento de arestas entre suas unidades elementares, o que daria lugar a uma estrutura rígida e, por conseguinte regular e periódica do tipo cristalina. Por isso o BeO apesar da relação entre seus raios atômicos ser de 0,25, que trata-se de uma coordenação tetraédrica, não forma vidro. Na Figura 2.5 é apresentada a rede bidimensional de um cristal do tipo AO, na qual três átomos de oxigênio são rodeados por três átomos A e vice-versa. A disposição de seus átomos impede a distorção reticular necessária para a formação de vidro.

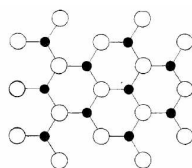


Figura 2.5: Representação da estrutura cristalina de um composto do tipo AO [22].

Zachariasen observou também que as regras i, iii, e iv, são satisfeitas para óxidos do tipo A_2O_3 quando os oxigênios formam triângulos em torno do átomo A, para os óxidos AO_2 e A_2O_5 quando os oxigênios formam um tetraedro e para os óxidos AO_3 e A_2O_7 , onde os oxigênios estão dispostos em uma forma octaédrica [14].

Através de seus estudos Zachariasen pôde concluir que além dos óxidos conhecidos até então capazes de formar vidro (B_2O_3 , SiO_2 , GeO_2 , P_2O_5 , As_2O_5 e As_2O_3), os óxidos V_2O_5 , Sb_2O_3 , Sb_2O_5 , Nb_2O_5 e Ta_2O_5 também poderiam vitrificar-se.

Através de Zachariasen foram introduzidos os termos formador estrutural para designar os óxidos que participam da estrutura vítrea, e modificadores (ou deformadores) para os óxidos que não participam diretamente dessa estrutura, estes são essencialmente metais alcalinos e alcalino-terrosos. Aos cátions que, por si só, não formam vidros com facilidade, mas quando misturados

aos formadores típicos, podem substituí-los na rede, deu-se o nome de intermediários. Os óxidos clássicos formadores e modificadores de estruturas estão relacionados na Tabela 2.1 [14, 19].

Tabela 2.1: Óxidos clássicos formadores e modificadores de vidro segundo Zachariasen.

Formadores de Vidro	Modificadores	Intermediários
SiO_2	Li_2O	Al_2O_3
GeO_2	Na_2O	PbO
B_2O_3	K_2O	ZnO
P_2O_5	CaO	CdO
As_2O_3	BaO	TiO_2
As_2O_5		
V_2O_5		

Para um melhor entendimento da ação do modificador na rede estrutural de um vidro, pode-se usar como exemplo a formação do vidro $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ (“Soda”-silicato), que quando o modificador Na_2O é adicionado ao SiO_2 , a ação do modificador na estrutura do SiO_2 causa uma ruptura da ponte de oxigênio, entre os tetraedros, nas ligações Si-O-Si , formando com isso duas ligações Si-O- . As duas cargas negativas de oxigênio são compensadas pela presença de um par de cátions Na^+ , que assegura a neutralidade eletrostática requerida pelo conjunto, o processo está ilustrado na Figura 2.6. Zachariasen sugeriu que os cátions modificadores ocupam as vacâncias que se formam na estrutura vítrea e que os mesmos se distribuem ao acaso [14].

Ainda que as regras propostas por Zachariasen possuam uma ampla validade e tenham permitido o desenvolvimento de um modelo estrutural mais intuitivo sobre a estrutura do vidro, vale ressaltar que existem modos de preparar vidros de diversas composições que não se enquadram nas condições e regras estabelecidas por Zachariasen. Um exemplo são alguns vidros de chumbo que contêm mais de 50% de PbO em sua composição.

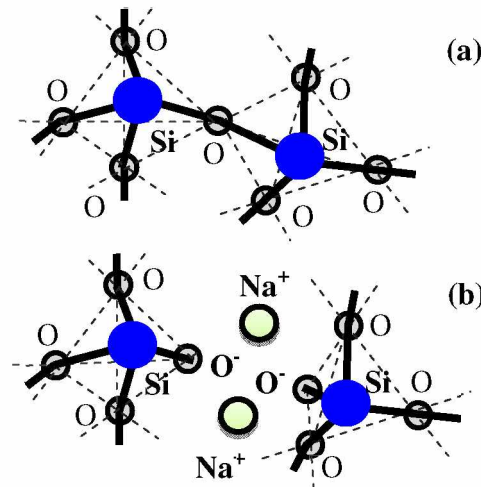


Figura 2.6: Quebra da ligação do Si-O-Si pelo óxido modificador Na_2O ; (a) estrutura de SiO_2 intacta; (b) estrutura de SiO_2 após sofrer a ação do modificador e formação do par de oxigênios não ligantes Si-O^- [19].

As considerações estruturais estabelecidas por Zachariasen não levam em conta a natureza nem a energia das ligações químicas entre os elementos que constituem o vidro. Para tal, um bom número de regras semi-empíricas foram propostas para correlacionar a habilidade de vitrificação e a natureza das ligações interatômicas. Algumas das teorias desenvolvidas baseadas na natureza das ligações químicas foram as teorias de Smekal [19], que sustentou a idéia de que a presença de variadas ligações químicas admitissem uma distribuição desordenada e Stanworth [19] que se baseou no critério da eletronegatividade.

Já os trabalhos desenvolvidos por Sun e Rawson foram voltados para correlação entre a capacidade de vitrificação e a forças das ligações químicas dos vidros. Devido aos processos de rearranjos atômicos durante o processo de cristalização envolverem a ruptura de ligações químicas, Sun procurou estabelecer uma correlação entre a força dessas ligações e a habilidade do óxido em formar vidro. A teoria de Rawson aperfeiçoou a de Sun propondo que a facilidade de vitrificar, devido à quebra de ligações na temperatura de fusão, deve incluir não somente considerações com respeito à força de ligação atômica, mas também a energia térmica disponível para a quebra da ligação. Maiores detalhes sobre as teorias propostas por Smekal, Stanworth, Sun e Rawson ver referência [19].

Além das teorias estruturais utilizadas para descrever como ocorre a formação do vidro, há também a teoria cinética de formação de vidros no qual considera a habilidade de um dado

material em se tornar vidro sendo que há a possibilidade ao mesmo tempo de que cristais sejam formados. Então sob o ponto de vista cinético, pode se entender que durante o resfriamento do líquido fundido para que haja a formação do vidro há uma resistência do sistema em sofrer cristalização. Assim, a formação de vidro pode ser considerada em termos de uma competição entre as velocidades de cristalização e de resfriamento.

O termo cristalização atualmente refere à combinação de dois processos: nucleação e crescimento de cristais. Na etapa de nucleação as aglomerações que servem como ponto de partida para o desenvolvimento de regiões ordenadas são formadas. Estas aglomerações ou sementes tendem a se formar de acordo com as flutuações estruturais produzidas pela agitação térmica que um determinado material sofre ao ser resfriado. Estes pontos que começam a se ordenar são chamados núcleos. A etapa de nucleação é muito importante, pois caso não haja núcleos o crescimento de cristais não ocorrerá e o material vítreo poderá ser formado. Entretanto pode existir a formação de núcleos bastante reduzidos no material a ponto de não serem detectados, então nesse caso não haverá o crescimento de cristais. Então em termos práticos o material poderá ser considerado um vidro.

Neste contexto, as velocidades de nucleação e crescimento de cristais, juntamente com a taxa de resfriamento, determinam se um vidro é ou não formado. Esta abordagem permite considerar os fatores que conduzem à baixas velocidades críticas de resfriamento, e de que forma tais fatores se correlacionam com as teorias estruturais, tratadas anteriormente. A viscosidade dos fundidos é claramente um fator importante na formação vítrea. A cristalização será fortemente impedida se o fundido apresentar uma viscosidade alta na temperatura de fusão. Alternativamente, se, ao invés de uma viscosidade alta do fundido, este apresentar uma variação rápida da viscosidade com a temperatura, um efeito análogo àquele de uma viscosidade alta será observado [17, 19].

2.2 Os Íons Terras Raras

Embora vidros não dopados possam ser utilizados em aplicações de óptica não linear [23], neste trabalho estaremos interessados em vidros dopados com íons terras raras, já que estes têm despertado grande interesse entre pesquisadores devido suas amplas aplicações tecnológicas [1, 7,

9]. Materiais dopados com íons terras raras apresentam características importantes quando comparados com outros materiais opticamente ativos, uma vez que absorvem e emitem sob um intervalo de comprimento de onda estreito, os tempos de vida dos estados excitados são longos e suas linhas de absorção e emissão abrangem as regiões do visível e infravermelho próximo. Dessa forma essas propriedades tornam os íons terras raras excelentes candidatos a várias aplicações no campo da óptica. Dentre essas aplicações, podemos citar a aplicação de íons terras raras como meio ativos para lasers, bem como amplificadores ópticos [24].

Os elementos terras raras, na tabela periódica, correspondem aos quinze elementos da série dos lantanídeos, com número atômico entre 51 (Lantânio) e 71 (Lutécio). O nome terra rara teve origem na história da descoberta desses elementos. Os mesmos nunca foram encontrados na forma pura na crosta terrestre, e devido ao fato dos primeiros elementos obtidos serem na forma de óxidos foram chamados de “terras” (denominação antiga dada a óxidos de metais). Já o termo “raras” partiu devido à dificuldade de separação destes elementos dos outros minerais quando encontrados na natureza. Foi somente a partir do século XX que se conseguiu obter técnicas de separação destes elementos tornando-os suficientemente puros, e com isso foi possível realizar pesquisa básica para a determinação de suas propriedades químicas, magnéticas, ópticas, etc [25].

A distribuição eletrônica dos elementos terras-raras está apresentada na Tabela 2.2. As configurações atômicas dos íons terras raras neutros possuem como base a mesma configuração eletrônica do gás nobre xenônio (Xe) ((Xe) = $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6$), com dois ou três elétrons mais externos ($6s^2$ ou $5d 6s^2$), seguido do preenchimento gradual da camada $4f$. Somente o Cério (Ce), Gadolínio (Gd) e Lutécio (Lu) tem um elétron na camada $5d$, para os demais o deslocamento do elétron $5d$ para o nível $4f$ é mais favorável. Já os elementos Yb e Lu são os únicos que possuem a camada $4f$ completa [24, 26].

Quando estão na forma de íons, os terras-raras em geral possuem valência (+3), que corresponde geralmente ao estado de oxidação mais abundante e mais estável destes elementos. Mas alguns deles também podem apresentar-se na configuração divalente e tetravalente. Por exemplo, o cério, além de ser encontrado estado de oxidação (+3), apresenta-se também como tetrapositivo (+4), bem como o praseodímio e o térbio, que também podem apresentar-se no estado tetravalente. Já o samário e o európio, por exemplo, podem apresentar com o estado de oxidação dipositivo (+2).

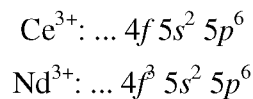
Tabela 2.2: Configuração eletrônica e estados de oxidação dos elementos terras raras. TR^{3+} corresponde à configuração trivalente dos terras raras e (Xe) é a configuração eletrônica do gás nobre xenônio [26].

Elemento	Símbolo	Número Atômico (Z)	Configuração Eletrônica Neutra	Configuração Eletrônica de TR^{3+}
Lantânio	La	57	(Xe) $6s^2 4f^0 5d^1$	(Xe) $4f^0$
Cério	Ce	58	(Xe) $6s^2 4f^1 5d^1$	(Xe) $4f^1$
Praseodímio	Pr	59	(Xe) $6s^2 4f^3$	(Xe) $4f^2$
Neodímio	Nd	60	(Xe) $6s^2 4f^4$	(Xe) $4f^3$
Promécio	Pm	61	(Xe) $6s^2 4f^5$	(Xe) $4f^4$
Samário	Sm	62	(Xe) $6s^2 4f^6$	(Xe) $4f^5$
Európio	Eu	63	(Xe) $6s^2 4f^7$	(Xe) $4f^6$
Gadolínio	Gd	64	(Xe) $6s^2 4f^7 5d^1$	(Xe) $4f^7$
Térbio	Tb	65	(Xe) $6s^2 4f^9$	(Xe) $4f^8$
Disprósio	Dy	66	(Xe) $6s^2 4f^{10}$	(Xe) $4f^9$
Hólmio	Ho	67	(Xe) $6s^2 4f^{11}$	(Xe) $4f^{10}$
Érbio	Er	68	(Xe) $6s^2 4f^{12}$	(Xe) $4f^{11}$
Túlio	Tu	69	(Xe) $6s^2 4f^{13}$	(Xe) $4f^{12}$
Itérbio	Yb	70	(Xe) $6s^2 4f^{14}$	(Xe) $4f^{13}$
Lutécio	Lu	71	(Xe) $6s^2 4f^{14} 5d^1$	(Xe) $4f^{14}$

Em termos de arranjos eletrônicos ideais $4f^n 5s^2 5p^6 5d^1 6s^2$, a trivalência é perfeitamente coerente em todos os casos, onde há perda dos três elétrons das camadas mais externas $6s$ e $5d$; mas em configurações do tipo $4f^m 5s^2 5p^6 6s^2$ (onde $m = n+1$, em que n é o número de elétrons que ocupam a camada $4f$), que acontece na maioria dos terras raras, a trivalência em termos desta configuração não é necessariamente esperada. Assim nos elementos em que o nível $5d$ se encontra desocupado (exceto o cério, o gadolínio, e o lutécio) o estado trivalente envolve a remoção de um elétron em $4f$. Tendo em conta a estabilidade geral do estado

tripositivo, segue-se que, nestes casos, um dos elétrons da camada $4f$ se acha “fracamente” ligado e comporta-se quase como um elétron $5d$, ou seja, a remoção de um elétron da camada $4f$ requer praticamente a mesma energia que um elétron da camada $5d$ [27]. Dessa forma dois elétrons do nível $6s$ e um dos elétrons do nível $4f$ são removidos, mas os elétrons dos níveis mais externos $5s$ e $5p$ permanecem inalterados. Conseqüentemente, o restante dos elétrons de $4f$ são parcialmente protegidos da perturbação de campos externos [28].

Como exemplo pode ser citado o cério trivalente que perde os três elétrons das camadas mais externas $6s$ e $5d$, e o neodímio trivalente que perde dois elétrons da camada $6s$ e um da camada $4f$. As configurações eletrônicas dos íons Ce^{3+} e Nd^{3+} são mostradas a seguir.



Como mencionado anteriormente, todos os íons terras raras possuem a mesma estrutura eletrônica nas camadas $5s^2 5p^6 6s^2$, que são camadas preenchidas. Os elétrons ocupando a camada $4f$ não são os mais externos, portanto, devido a esse fato os íons terras raras trivalentes sofrem uma forte blindagem pelos elétrons das camadas externas $5s$ e $5p$. Esta blindagem faz com que as terras-raras não sintam significativamente a influência do meio externo, como por exemplo, variações do campo cristalino presente no interior das matrizes. Além disso, nessa camada $4f$ o número de elétrons comanda suas características ópticas. Absorção e emissão ópticas provocam transições dentro desta camada. Por isso, quando incorporadas em matrizes sólidas, como, por exemplo, matrizes vítreas, que usualmente apresentam bandas muito largas, os espectros de absorção e emissão (no visível e no infravermelho próximo) dos íons terras raras possuem linhas bastante estreitas. Dessa forma, pode-se perceber que os espectros dos íons terras raras são originados de transições eletrônicas entre estados que permanecem quase atômicos, semelhantes às emissões de um gás [29].

A Figura 2.7 apresenta os níveis de energia dos íons terras raras trivalentes e algumas transições utilizadas em dispositivos ópticos.

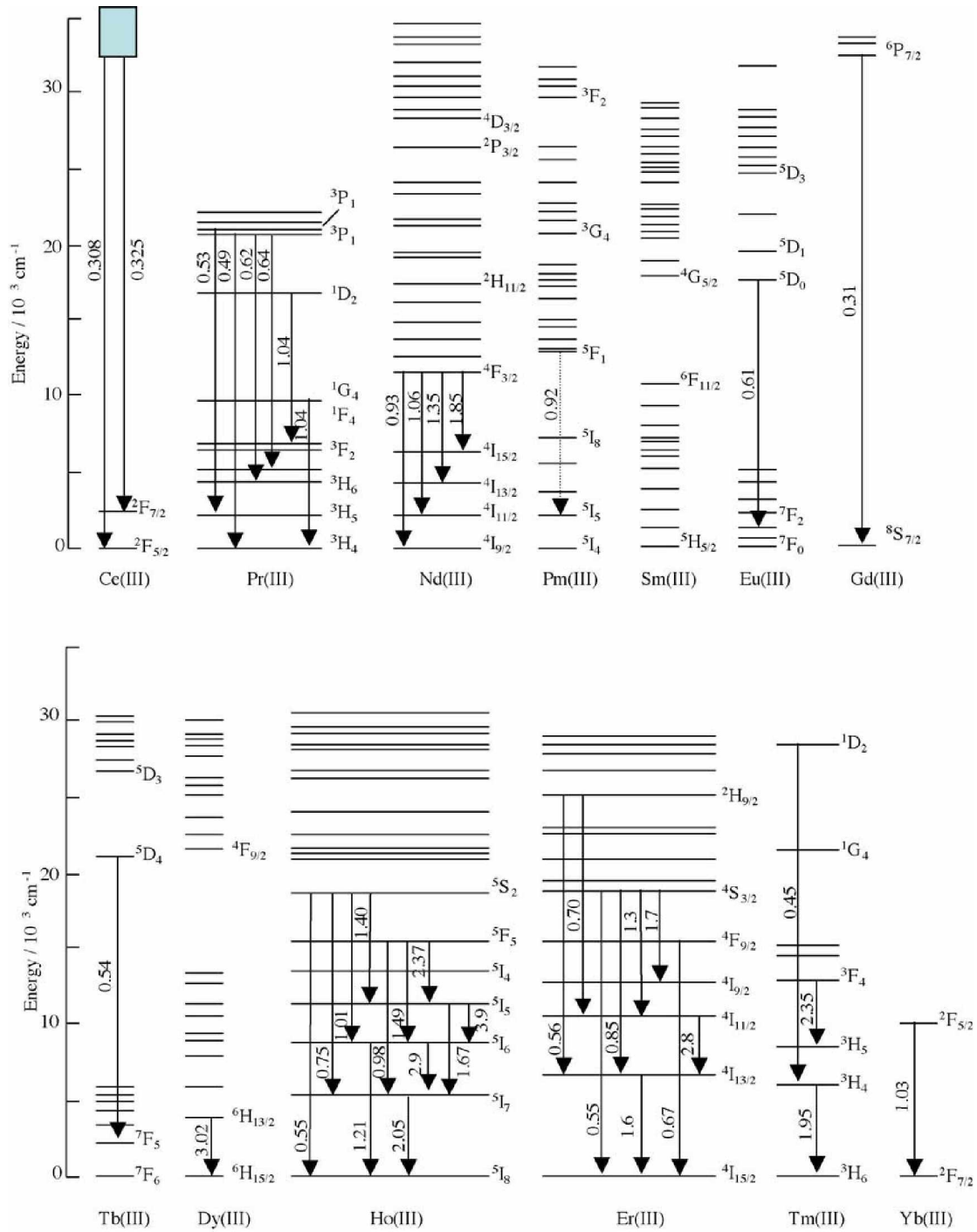


Figura 2.7: Diagrama de níveis de energia de íons terras raras 3+ e as emissões laser conhecidas na literatura. Os comprimentos de onda das emissões estão em unidades de μm . As setas descendentes correspondem às possíveis emissões destes íons [30].

Cada linha corresponde a um nível de energia de um determinado íon. Estas linhas são nomeadas por uma letra maiúscula que corresponde ao momento angular orbital (L), um sobrescrito que representa o momento angular de spin (S), e o subscrito que representa o momento angular total (J). Dessa forma a fórmula genérica é dada por ^SL_J . A primeira linha é chamada de nível fundamental, que corresponde à energia zero, nela estão os elétrons $4f$. Quando cedemos energia para um íon terra rara, é possível que os elétrons do nível de energia mais baixa ou estado fundamental absorvam esta energia cedida e “subam” para níveis de mais alta energia.

Outra característica importante dos íons terras raras é a chamada contração lantanídica, que corresponde a uma diminuição da extensão espacial da função de onda dos elétrons da camada $4f$ à medida que o número atômico aumenta em toda a série. Este efeito eletrostático associado com a blindagem imperfeita dos elétrons da camada $4f$, provoca um aumento na carga nuclear efetiva proporcional ao número atômico em toda a série dos lantanídeos. Como resultado, os elétrons $4f$ tornam-se rigorosamente mais delimitados com aumento do número atômico Z [31].

No que se diz respeito às matrizes sólidas hospedeiras dos íons terras raras, de maneira geral podem ser agrupadas principalmente entre sólidos cristalinos e amorfos. Esta matriz hospedeira deve ter boas propriedades ópticas, mecânicas e térmicas para que possam vir a tornar-se um bom aplicativo óptico. Propriedades desejáveis incluem dureza, inércia química, ausência de *stress* interno e de variação do índice de refração, e facilidade de fabricação [32].

Os vidros constituem uma classe importante de materiais hospedeiros para íons de terras raras. Uma característica a ser citada com relação ao material hospedeiro vítreo é o fato dos íons terras raras nestas redes hospedeiras possuírem uma largura de linha maior do que se os mesmos estivessem num cristal (Figura 2.8). Isso ocorre porque numa rede amorfa cada íon sente a perturbação produzida pelo campo da vizinhança de maneira distinta um do outro, o que não ocorre num cristal. Assim, por exemplo, para o caso de aplicação em lasers, estes apresentam um limiar de operação mais alto do que as suas contrapartidas cristalinas. Dessa forma em sólidos amorfos como a linha é mais larga tem-se um aumento no valor do limiar de amplificação, oferecendo assim a possibilidade de amplificar pulso de luz mais curtos. Além disso, os vidros têm condutividade térmica muito menor que os hospedeiros cristalinos devido ao aumento do processo de dispersão por fônons, o que leva a efeitos intensos de lente térmica e distorção óptica, quando operados em níveis altos de potência [24, 32].

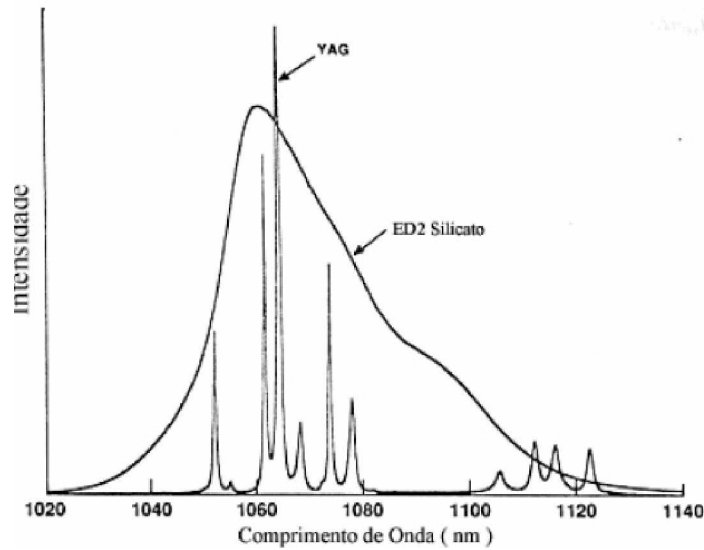


Figura 2.8: Espectro de luminescência do cristal YAG e do vidro silicato dopados com Neodímio [24].

A fim de melhor visualizar a interação entre os íons de terras raras e a matriz hospedeira a energia de interação, ou Hamiltoniana H , pode ser escrita para um íon terra rara individual e decomposta como segue [24]:

$$H = H_{i-l} + V_{i-re} + V_{i-rd} + V_{em} + V_{i-i} \quad (2.1)$$

Onde H_{i-l} é a Hamiltoniana de um íon terra rara livre completamente isolado, V_{i-re} e V_{i-rd} contêm a interação estática e dinâmica do íon com a rede, V_{em} trata-se da interação do íon com o campo eletromagnético através da absorção e emissão de fótons e, finalmente V_{i-i} descreve o processo de transferência de energia entre os íons terras raras [24].

2.2.1 O Íon Terra-Rara Neodímio

Como já mencionado os íons terras raras tem uma longa história em aplicações ópticas, dentre estes o neodímio trivalente, Nd^{3+} , é atualmente o mais bem sucedido tipo de íon ativo para lasers de estado sólido, bem como é o íon onde mais se obteve ação laser em vários tipos de materiais hospedeiros [24, 29]. Quando dopados em alguns cristais, o íon neodímio apresenta

uma transição laser tão eficiente que permite ação laser de onda contínua (cw) na temperatura ambiente. Portanto, a partir deste fato este íon passou a ser incorporado e estudado em outros tipos de materiais como, por exemplo, o vidro, com o objetivo de melhorar seu potencial de aplicações.

O interesse no íon Nd^{3+} vem do fato dele apresentar um sistema de quatro níveis quando inserido em um cristal ou em uma matriz vítrea. Em um sistema de três níveis pode ocorrer reabsorção do fóton emitido entre o nível metaestável e o nível fundamental, enquanto para um sistema de quatro níveis a probabilidade de ocorrer uma reabsorção é pequena, uma vez que a transição ocorre entre um nível metaestável e outro intermediário. A Figura 2.9 mostra uma esquematização de um sistema de 3 e 4 níveis.

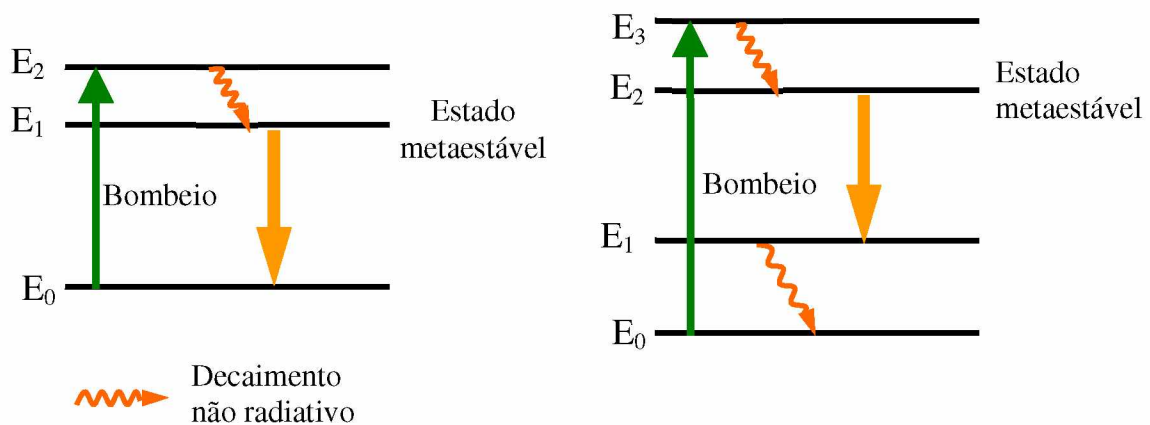


Figura 2.9: Esquema que representa um sistema de 3 e 4 níveis. As setas ascendentes indicam o bombeio, as onduladas os processos de decaimento não radiativo.

O átomo de neodímio neutro tem configuração $(\text{Xe}) 6s^2 4f^4$. Quando incorporado como íon trivalente em uma matriz hospedeira apresenta configuração $(\text{Xe}) 4f^3$, como mostrado anteriormente na Tabela 2.2.

As emissões principais características de sistemas dopados com Nd^{3+} são em torno de 880, 1060 e 1340 nm provenientes das transições ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$, ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$, ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$, respectivamente. A emissão laser principal é em torno de 1060 nm. A Figura 2.10 mostra os níveis de energia do íon de neodímio bem como suas possíveis transições, quando este é excitado em 514 nm.

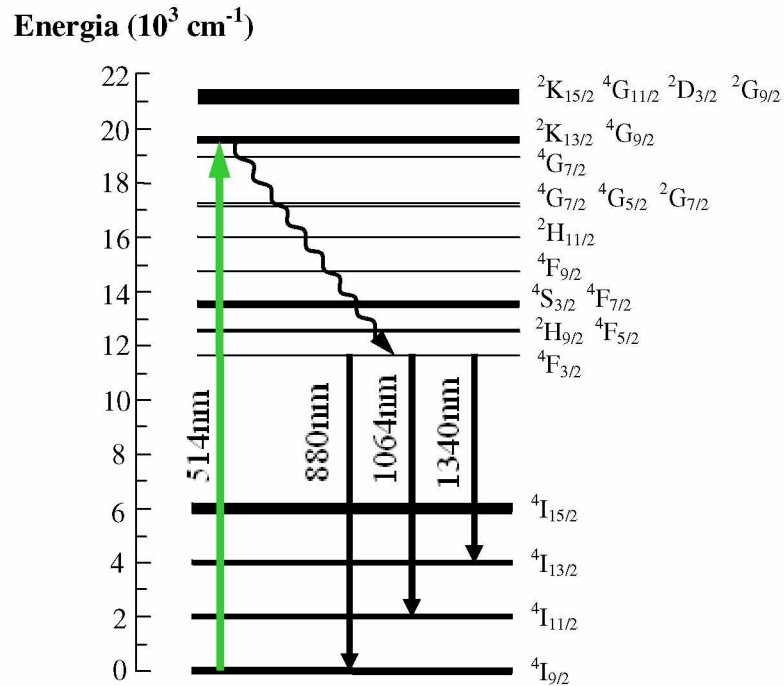


Figura 2.10: Diagrama dos níveis de energia do neodímio, e suas respectivas emissões quando este é bombeado por um laser operado em 514 nm.

Embora os efeitos de diferentes matrizes hospedeiras sejam mais sutis sobre o Nd^{3+} do que sobre os metais de transição, eles ainda podem levar a diferentes características laser. Isto se deve a mudanças em propriedades físicas importantes, tais como: força da transição radiativa, absorção de estado excitado, probabilidade de decaimento não radioativo, etc [29].

2.2.2 O Íon Terra-Rara Praseodímio

Vidros dopados com íons de praseodímio estão sendo estudados devido às suas diversas aplicações em dispositivos ópticos, e a possibilidade de aplicação como meio ativo em laser de estado sólido [33].

A Figura 2.11 apresenta um diagrama de energia para o íon de praseodímio, com algumas de suas respectivas emissões, quando excitado em 457 nm.

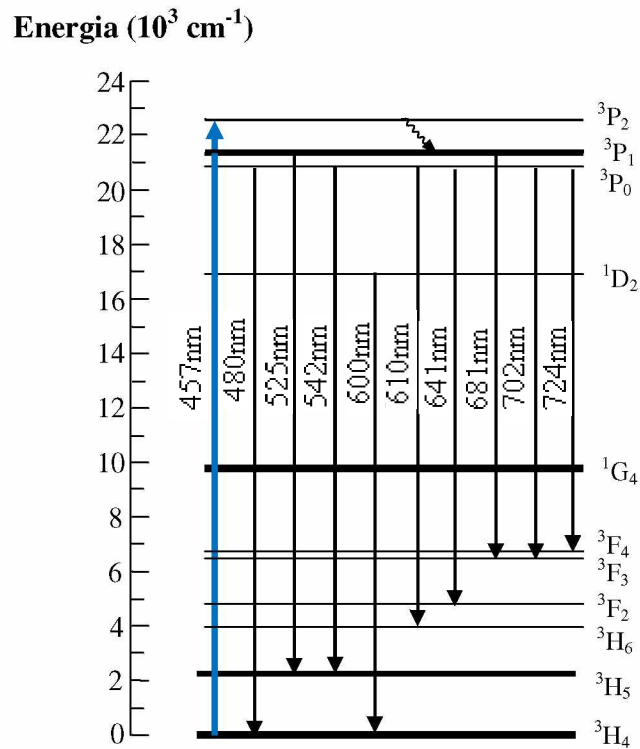


Figura 2.11: Diagrama de energia mostrando as emissões do íon praseodímio quando excitado em 457 nm. As setas descendentes apresentam as emissões e a seta ondulada representa os decaimentos não radiativos.

Uma das características importantes do praseodímio é que ele possui estados metaestáveis com tempos de vida relativamente longos, como, por exemplo, os níveis $^3P_0$, $^1D_2$ e $^1G_4$ (Figura 2.11). Isso possibilita emissões fluorescentes em vários comprimentos de onda, desde o visível, nas regiões do azul, verde, vermelho, até o infravermelho, com excitação em 457 nm [24]. Por essa razão este íon vem sendo pesquisado também para aplicações em dispositivos ópticos [8, 9, 33, 34].

Capítulo 3

Sintetização das Amostras

Nesta seção serão descritos os métodos usados para a preparação e fabricação das matrizes vítreas **BAN**: $40\text{B}_2\text{O}_3$. $20\text{Al}_2\text{O}_3$. $40\text{Na}_2\text{CO}_3$ (mol%) e **PAN**: $40\text{P}_2\text{O}_5$. $20\text{Al}_2\text{O}_3$. $40\text{Na}_2\text{CO}_3$ (mol%), dopadas com concentrações crescentes dos óxido terras raras: Nd_2O_3 e Pr_6O_{11} .

3.1 Composição Química das Amostras

Para a fabricação de vidros ópticos é de essencial importância a qualidade da matéria-prima utilizada e o processo no qual serão preparadas as amostras, para dessa forma obter-se um produto final satisfatório. No processo de preparação das amostras é preciso um controle rigoroso da temperatura e do tempo de fusão, bem como também na escolha dos componentes químicos que serão utilizados. Para tal, foram selecionados compostos químicos com alto teor de pureza (99%) e uma grande precisão na pesagem dos mesmos, utilizando uma balança eletrônica de 0,001g de precisão.

Foram escolhidas e sintetizadas duas matrizes vítreas: uma utilizando como base o elemento formador óxido de boro (B_2O_3), matriz BAN e outra utilizando o pentóxido de fósforo (P_2O_5), matriz PAN. A seguir nas Tabelas 3.1 e 3.2 são apresentados as quantidades e os cálculos feitos para cada componente químico utilizado nas matrizes vítreas BAN e PAN.

Tabela 3.1: Cálculo da massa resultante da matriz vítrea BAN e ponto de fusão dos compostos químicos.

COMPOSIÇÃO QUÍMICA				
BAN: 40B₂O₃ . 20Al₂O₃ . 40Na₂CO₃ (mol%)				
Fórmula Química	Peso Molecular (g/mol)	Ponto de Fusão (°C)	Massa Parcial (g)	Fator x Massa Parcial = Massa Resultante (g)
B ₂ O ₃	69,62	450	0,40 x 69,62 = 27,848	4,5 x 27,848 = 125,316
Al ₂ O ₃	101,96	2072	0,20 x 101,96 = 20,392	4,5 x 20,392 = 91,764
Na ₂ CO ₃	105,99	851	0,40 x 105,99 = 42,396	4,5 x 42,392 = 190,782
Massa Total Parcial (g)			90,632	Fator = 4,5
Massa Total Resultante (g)				407,862

Tabela 3.2: Cálculo da massa resultante da matriz vítrea PAN e ponto de fusão dos compostos químicos.

COMPOSIÇÃO QUÍMICA				
PAN: 40P₂O₅ . 20Al₂O₃ . 40Na₂CO₃ (mol%)				
Fórmula Química (mol %)	Peso Molecular (g/mol)	Ponto de Fusão (°C)	Massa Parcial (g)	Fator x Massa Parcial = Massa Resultante (g)
40 P ₂ O ₅	141,94	340	0,40 x 141,94 = 56,776	4,5 x 56,776 = 255,492
20 Al ₂ O ₃	101,96	2072	0,20 x 101,96 = 20,392	4,5 x 20,392 = 91,764
40 Na ₂ CO ₃	105,99	851	0,40 x 105,99 = 42,396	4,5 x 42,396 = 190,782
Massa Total Parcial (g)			119,564	Fator = 4,5
Massa Total Resultante (g)				538,038

Na matriz BAN, o óxido B_2O_3 é usado como formador de vidro. Seu uso é de bastante interesse pelo fato de sua temperatura de fusão ser menor que a dos vidros silicatos. Este composto depois de atingir o ponto de fusão torna-se vidro a partir do resfriamento e é muito difícil obtê-lo na forma cristalina. Devido ao fato do mesmo ser higroscópico não é recomendado ser utilizado sozinho e sim incorporado junto com outros óxidos.

Na matriz PAN, o pentóxido de fósforo (P_2O_5) também é usado como formador de vidro, e assim como o B_2O_3 , ele não possui resistência higroscópica suficiente para ser utilizado sozinho. Os vidros fosfatos apresentam valores elevados de expansão térmica e baixas temperaturas de fusão, quando comparados com os vidros silicatos e boratos.

Já o Na_2CO_3 utilizado como composto químico para formação de ambas as matrizes vítreas PAN e BAN é o fundente mais utilizado devido ao seu baixo custo em comparação aos outros. Quando levado a altas temperaturas o gás carbônico (CO_2) se desprende do Na_2CO_3 e é liberado na atmosfera, resultando em Na_2O na mistura.

O Al_2O_3 além de oferecer ao vidro durabilidade química e mecânica, diminui a higroscopicidade dos vidros resultantes à base de B_2O_3 e P_2O_5 , aumentando assim a resistência destes ao ataque da água. Sua limitação é seu ponto de fusão muito alto (acima de $2000^\circ C$), fazendo com que seja introduzido na mistura em pequenas quantidades.

3.2 Método de Fusão

Os vidros estudados neste trabalho foram produzidos através do método de fusão/resfriamento. Este método envolve a fusão da mistura dos materiais de partida (matriz vítrea), em geral a altas temperaturas, seguido do resfriamento rápido do fundido.

Os compostos químicos em forma de pó depois de pesados são misturados até que se obtenha uma homogeneidade, para que no produto final não haja nenhuma mancha ou deformação. Em seguida são fundidos em fornos de alta temperatura, que podem ser de carvão de silício ou elétricos, utilizando cadinhos de porcelana, alumina, platina ou grafite. A atmosfera para a fundição dos compostos pode ser o ar ou atmosfera contendo gases inertes como o argônio ou o nitrogênio, a depender do material que se queira fundir. Logo após a fusão o líquido viscoso (“melt”) é entornado sobre uma superfície de metal que pode estar à temperatura ambiente ou

previamente aquecida ou resfriada, a temperaturas pré-determinadas para que se obtenha uma taxa de resfriamento adequada ao material escolhido. O “melt” rapidamente se solidifica formando o vidro. Para a realização da dopagem, a matriz vítrea obtida é então triturada e refundida juntamente com a quantidade de dopante que se deseja.

Basicamente foi este o método utilizado no preparo das amostras vítreas deste trabalho. Vale ressaltar que existem outros métodos distintos de obter-se vidros [19].

3.3 Preparo das Amostras

A seguir será descrito as etapas e procedimentos usados para o preparo das amostras vítreas.

3.3.1 Pesagem dos compostos químicos das matrizes

Os compostos químicos das matrizes BAN e PAN foram pesados em béqueres previamente limpos. Devido a sua característica higroscópica e a sua reação “explosiva” quando exposto a umidade do ar, o pentóxido de fósforo (P_2O_5) foi pesado em uma “câmara seca” com uma atmosfera rica em argônio. Os demais componentes foram pesados normalmente, em uma atmosfera contendo ar, em uma balança com precisão de 0,001g. Como já foi dito anteriormente todos os compostos químicos possuem um alto teor de pureza. Após a pesagem todos os componentes foram misturados mecanicamente com uma espátula de vidro e depositados dentro de cadinhos de porcelana de 30 ml para serem fundidos. Tomou-se o devido cuidado para não encher o cadinho por completo, evitando, assim, que a mistura derramasse dentro do forno.

3.3.2 Fusão das matrizes vítreas BAN e PAN

Os cadinhos contendo a mistura dos reagentes da matriz BAN foram fundidos em um forno de carvão de silício a uma temperatura de 1100°C em uma atmosfera contendo ar durante

uma hora. Para a matriz PAN tentou-se fundir a mistura na mesma temperatura. No entanto, observou-se que nesta temperatura parte do material vítreo obtido apresentou manchas e rajadas brancas, inviabilizando a utilização do mesmo para estudo de propriedades fototérmicas. Para solucionar o problema, a temperatura para fusão da matriz PAN foi aumentada para 1250°C durante 1 hora. O material fundido de ambas as amostras foi vertido rapidamente sobre uma chapa de metal a temperatura ambiente e prensada por outra da mesma espécie sob a mesma temperatura, obtendo-se assim finas placas de vidro.

3.3.3 Pulverização e Dopagem da matriz vítrea

Depois das matrizes fundidas, pulverizou-se as placas de vidro obtidas com o auxílio de um pistilo e um almofariz de porcelana, até as mesmas tornarem-se um pó bem fino. Para a dopagem usou-se concentrações crescentes de Nd_2O_3 e Pr_6O_{11} . As concentrações variaram entre 0,5 à 5,0 (em peso%*) e os mesmos foram pesados em uma balança eletrônica de 0,0001g de precisão. As concentrações de cada dopante foram colocadas separadamente em cadinhos de alumina e acrescentou-se 5 gramas do pó obtido pela pulverização das matrizes. Misturou-se as matrizes juntamente com seus respectivos dopantes usando uma espátula de vidro até que se obtivesse uma homogeneidade. A Tabela 3.3 mostra a concentração de dopantes que foram acrescentados às matrizes BAN e PAN.

* Daqui para frente usaremos a notação em inglês “wt%” para representar peso%, pois a mesma é mais frequentemente encontrada na literatura.

Tabela 3.3: Concentração de dopantes (Nd_2O_3 e Pr_6O_{11}) em wt% e seus respectivos valores em gramas o qual foram adicionados a cada 5 gramas das matrizes PAN e BAN.

Concentração de Dopante (wt%)	Massa de dopante (g)
0,5	0,025
1,0	0,050
1,5	0,075
2,0	0,100
2,5	0,125
3,0	0,150
3,5	0,175
4,0	0,200
4,5	0,225
5,0	0,250

Portanto, no total foram preparadas 40 amostras dopadas. Da matriz BAN foram preparadas 10 amostras dopadas com concentrações crescentes de Nd_2O_3 e 10 dopadas com Pr_6O_{11} . A matriz PAN foi dopada da mesma forma com a mesma quantidade de dopante.

A fim de verificar o efeito de Lente Térmica em amostras que não foram dopadas com íons terras raras pesou-se 5 gramas de cada matriz e logo em seguida as mesmas foram dopadas com concentrações de 0,05 (wt%) de Co_2O_3 (óxido de cobalto).

3.3.4 Fusão das matrizes vítreas dopadas

O pó fino obtido da pulverização das matrizes BAN e PAN, juntamente com seus respectivos dopantes, foram colocados no mesmo forno na qual se realizou a fusão das matrizes. Para a matriz BAN dopada a temperatura de fusão foi de 1100°C por uma hora, e para a matriz PAN dopada a temperatura foi de 1250°C no mesmo intervalo de tempo. O material fundido foi vertido sobre uma chapa de metal à temperatura ambiente e prensado com outra chapa semelhante à mesma temperatura.

Após verter o material fundido na chapa metálica e prensá-lo, o vidro foi formado devido ao rápido resfriamento, obtendo-se então placas de vidro de aproximadamente dois milímetros. Em seguida este vidro foi levado ao forno a uma temperatura de 300°C para tratamento térmico por aproximadamente quatro horas. A finalidade desta etapa consiste em minimizar as tensões internas no material vítreo. O alívio dessas tensões é realizado através do aquecimento da peça, e que consiste em aquecê-la até a temperatura de transição vítrea (T_g) ou próximo a ela, e deixar que toda a amostra vítrea atinja o equilíbrio nesta temperatura. Em seguida, ela é esfriada lentamente para que ao chegar à temperatura ambiente, o vidro se torne menos quebradiço, evitando assim o surgimento de trincas.

3.3.5 Polimento óptico

Após o tratamento térmico as amostras foram submetidas ao desbaste e polimento. Visando diminuir a rugosidade nas superfícies das mesmas, foi utilizada uma politriz. Este procedimento foi feito utilizando lixas d'água com as seguintes granulações: 320, 600, 1200, 1500 e 2000. O polimento óptico foi realizado a seco devido o caráter higroscópico dos componentes químicos B_2O_3 e P_2O_5 que compõem as amostras. Durante o processo tomou-se o devido cuidado para manter as faces das amostras paralelas.

Mesmo tendo passado por um tratamento térmico e sendo polidas a seco, notou-se que após algumas horas as amostras da matriz BAN apresentaram-se higroscópicas. Para minimizar este problema, estas amostras foram colocadas em uma estufa por quatro dias a 200°C, polidas novamente e guardadas em potes lacrados contendo sílica gel, para assim evitar o contato direto com o ar e conseqüentemente evitar a retenção de água nas mesmas.

A Figura 3.1 mostra as amostras vítreas PAN dopadas com os óxidos terras raras de Nd_2O_3 e Pr_6O_{11} após o polimento óptico. Através da foto das amostras da matriz PAN é possível notar o alto grau de transparência das mesmas. O mesmo acontece para a matriz BAN.



Figura 3.1: Amostras vítreas da matriz PAN dopadas com (a) Nd_2O_3 e (b) Pr_6O_{11} , respectivamente.

A Figura 3.2 apresenta um fluxograma mostrando todas as etapas realizadas para fabricação das amostras vítreas utilizadas neste trabalho.

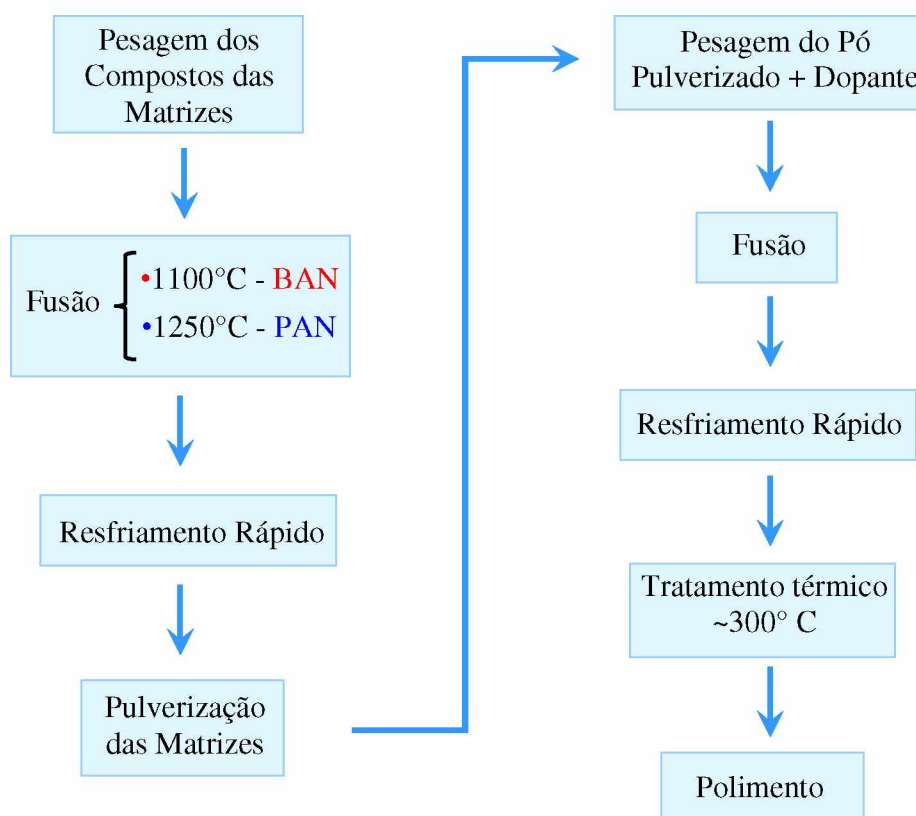


Figura 3.2: Fluxograma esquematizando os processos de fabricação das amostras vítreas.

Capítulo 4

Técnicas de Caracterização

A fim de melhor conhecer as propriedades das matrizes desenvolvidas, e de como os íons emissores comportam-se quando embebidos nelas, aplicamos às mesmas algumas técnicas de caracterização. Estas técnicas fornecerão informações necessárias para a análise térmica utilizando a técnica de Lente Térmica, realizada posteriormente.

4.1 Densidade mássica (ρ)

A densidade ou massa específica ρ de uma substância é definida pela razão entre sua massa m e o volume V que esta mesma massa ocupa, isto é:

$$\rho = \frac{m}{V}. \quad (4.1)$$

Para o cálculo da densidade de amostras vítreas foi usado a densidade relativa, que é definida pela razão entre as densidades absoluta de duas massas:

$$\rho_{1,2} = \frac{\rho_1}{\rho_2}, \quad (4.2)$$

onde ρ_1 e ρ_2 são, as densidades dos materiais “1” e “2”, respectivamente, e $\rho_{1,2}$ representa a densidade do material “1” em relação à densidade do material “2”. Usualmente a densidade “2” é tomada como referência ou padrão [35]. No nosso caso foi usado como referência a acetona, uma

vez que as matrizes vítreas PAN e BAN são bastante higroscópicas, não podendo assim utilizar a água como referência.

Para determinação da densidade relativa das amostras vítreas foi usado um picnômetro de 10ml, que é mostrado na Figura 4.1. O picnômetro trata-se de um pequeno frasco de vidro no qual consegue-se obter um volume fixo, invariável. Ele possui uma abertura suficientemente larga e tampa muito bem esmerilhada, provida de um orifício capilar longitudinal.

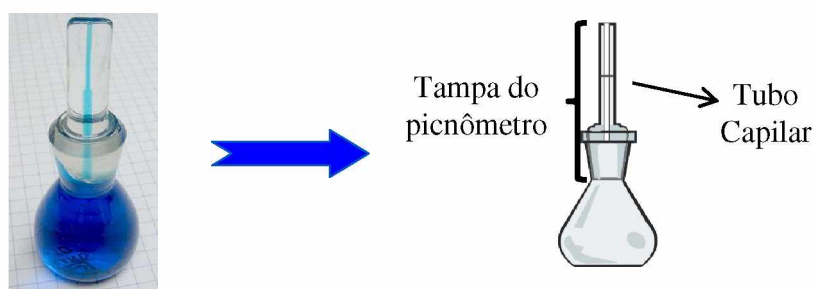


Figura 4.1: Foto e esquematização de um picnômetro.

Com o auxílio de uma balança com precisão de três casas decimais pesou-se as seguintes massas:

- m_1 : massa do picnômetro repleto de acetona.
- m_2 : soma da massa do picnômetro repleto de acetona e a massa da amostra vítrea. Na prática, m_2 é determinada pesando-se juntamente a amostra de vidro e o picnômetro repleto de acetona, um ao lado do outro na balança.
- m_3 : massa do picnômetro repleto de acetona, mas agora com a amostra no seu interior.

A Figura 4.2 mostra a esquematização para a pesagem das massas m_1 , m_2 e m_3 .

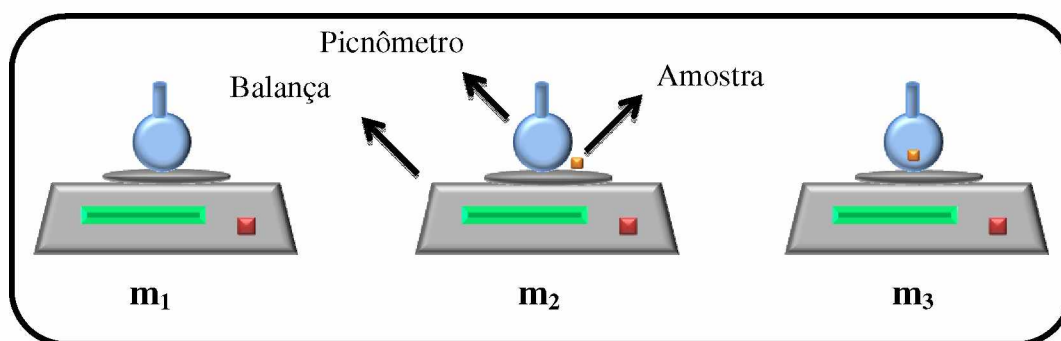


Figura 4.2: Esquematização do procedimento para determinação das massas m_1 , m_2 , m_3 .

As densidades relativas das amostras em questão foram então obtidas através da equação[35]:

$$\rho_{\text{relativo}} = \frac{\rho_{\text{amostra}}}{\rho_{\text{acetona}}} = \frac{m_{\text{amostra}}}{m_{\text{acetona}}} . \quad (4.3)$$

Onde:

- $m_{\text{amostra}} = m_2 - m_1$ é a massa da amostra que possui um determinado volume V.
- $m_{\text{acetona}} = m_2 - m_3$ é a massa da acetona que ocupa o mesmo volume da amostra de vidro.

Tendo encontrado a densidade relativa, conseqüentemente encontramos a densidade das amostras de vidro usando a equação (4.3), sendo a densidade da acetona dada por 0,79 g/cm³ [35].

A Tabela 4.1 mostra o valor da densidade encontrado para a matriz PAN e BAN. A fim de diminuir os erros, uma vez que a acetona trata-se de um líquido bastante volátil, essas medidas foram realizadas 5 vezes para cada amostra.

Tabela 4.1: Valor da densidade ρ (g/cm³) para as matrizes PAN e BAN.

Densidade ρ (g/cm³)	
PAN	BAN
2,8 ± 0,1	2,5 ± 0,1

Ao calcular o valor da densidade para as matrizes PAN e BAN dopadas com íons terras raras, notou-se que como a quantidade de dopante inserido nas mesmas foi muito pequeno, o valor da densidade para as amostras dopadas permaneceram inalterados, ou seja, os valores de ρ para as amostras dopadas foram os mesmos que o da matriz vítrea hospedeira.

4.2 Calor Específico (c_p)

Para tais medidas foi utilizado um calorímetro baseado no método de relaxação térmica. Este método consiste em analisar a variação da temperatura na amostra em função do tempo, após a aplicação de um pulso de calor ao substrato onde a amostra é fixada. O substrato é acoplado ao reservatório térmico por meio de fios de cobre [36]. Um esquema do aparato experimental aparece ilustrado na Figura 4.3 .

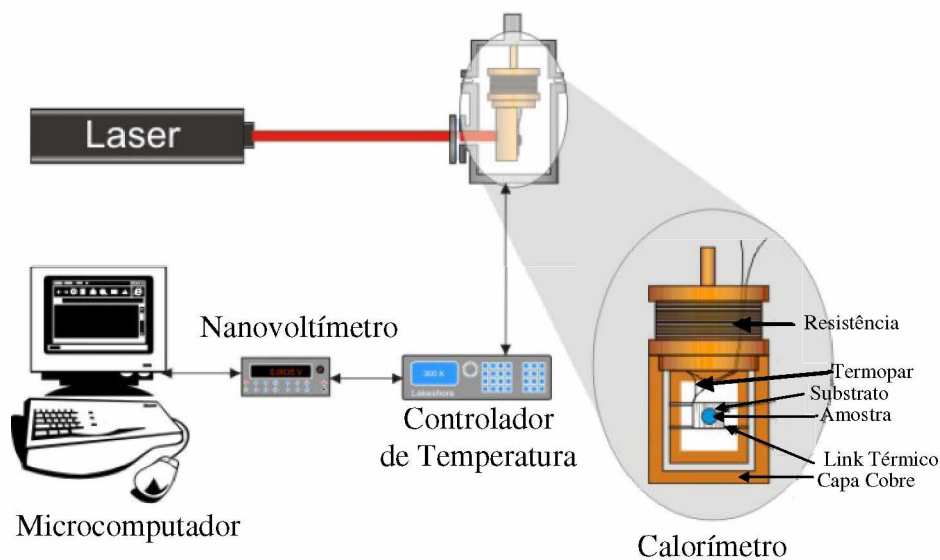


Figura 4.3: Montagem experimental da calorimetria de relaxação térmica [36].

O laser utilizado para excitar a amostra foi um laser de diodo. A incidência do feixe de luz no sistema (substrato-amostra) gera uma diferença de temperatura entre o mesmo e o reservatório. Essa diferença é medida a partir de um termopar, o qual é conectado a um nanovoltímetro. Assim, ao se interromper o feixe laser, o nanovoltímetro registra a queda de temperatura do sistema em função do tempo. Um controlador de temperatura é responsável pela leitura da temperatura do reservatório térmico e pelo controle de temperatura do mesmo. A curva de decréscimo do sinal é transferida para o microcomputador, para posterior análise. Através do ajuste das curvas de relaxação térmica é possível então determinar o valor da capacidade térmica do sistema, e assim obter o valor do calor específico da amostra [36, 37].

O gráfico da Figura 4.4, apresenta os valores do calor específico, c_p , para algumas amostras das matrizes PAN e BAN.

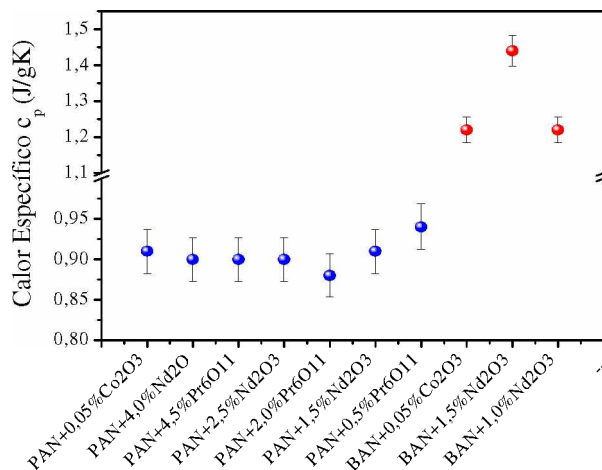


Figura 4.4: Valores do calor específico para algumas amostras das matrizes PAN e BAN dopadas com neodímio, praseodímio e cobalto.

Através do gráfico acima pode-se observar que para as amostras da matriz vítrea PAN o valor do calor específico manteve-se praticamente o mesmo, dessa forma o valor médio do c_p para esta matriz foi de $(0,91 \pm 0,03)$ J/g.K, o que está de bom acordo com os valores de c_p para vidros fosfatos encontrados na literatura [7].

Para as amostras da matriz BAN o valor médio do calor específico foi de $(1,29 \pm 0,1)$ J/g.K. Este valor, no entanto, é maior quando comparado ao valor do c_p da matriz PAN, bem como aos valores para vários tipos de vidro encontrados na literatura [7]. Isto pode ser justificado pelo fato da matriz BAN apresentar-se altamente higroscópica, dessa forma com a retenção de água a tendência é apresentar um valor de calor específico mais elevado, uma vez que o c_p da água ($\sim 4,2$ J/g.k) é bem maior que o do vidro.

4.3 Índice de Refração

Existem diversas técnicas para medidas de índice de refração. Para as medidas deste trabalho foi utilizado um interferômetro de Michelson-Morley. A Figura 4.5 mostra uma esquematização do aparato experimental utilizado.

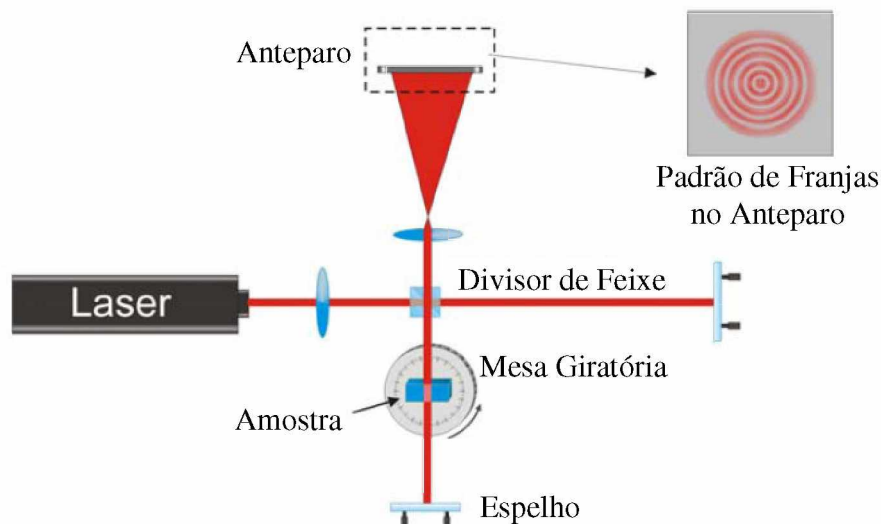


Figura 4.5: Aparato experimental baseado no interferômetro de Michelson-Morley, utilizado para medidas de índice de refração em função do comprimento de onda [36].

Nesta montagem um feixe de luz laser é dividido ao passar por um divisor de feixe. A amostra é fixada em uma mesa giratória. Quando a amostra é girada em um ângulo θ ocorre uma mudança no caminho óptico percorrido pela luz no interior da amostra. Essa mudança no caminho óptico gera uma diferença de fase entre os feixes de luz, fazendo com que haja uma alteração no padrão das franjas de interferência, alternando os máximos e os mínimos centrais. Essa alteração depende da espessura da amostra, do comprimento de onda da fonte de luz utilizada, do ângulo do qual a amostra é girada e do índice de refração [36]. Desta forma, à partir da análise do comportamento das franjas de interferência, obtém-se o índice de refração.

A Figura 4.6 mostra o gráfico com os valores para algumas amostras PAN e BAN dopadas com neodímio e praseodímio bem como para as amostras referências dopadas com cobalto, juntamente com a barra de erro para essas medidas. O comprimento de onda do laser utilizado foi de 632,8 nm.

Através do gráfico pode-se observar que as amostras da matriz vítrea BAN apresentaram uma margem de erro maior, isso se deve ao fato desta matriz apresentar um maior espalhamento da luz. Isso ocorreu, provavelmente, devido às características higroscópicas da matriz BAN.

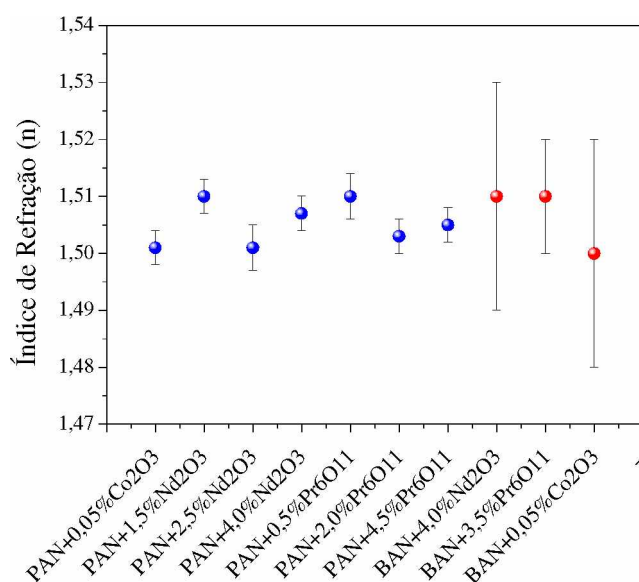


Figura 4.6: Valores dos índices de refração para algumas amostras das matrizes PAN e BAN dopadas com concentrações de neodímio, praseodímio e cobalto.

Através dos valores mostrados no gráfico acima pode-se perceber que o índice de refração muda muito pouco em relação as duas matrizes. Para a matriz PAN o valor do índice de refração é de $1,505 \pm 0,003$ e para a matriz BAN o valor determinado foi de $1,507 \pm 0,016$. Por isso aproximando estes valores para somente duas casas decimais tem-se que do valor médio do índice de refração dado para todas as amostras das matrizes PAN e BAN é igual a $1,51 \pm 0,01$. Este valor está de bom acordo com os encontrados na literatura. A tabela abaixo apresenta os valores para o índice de refração para vidros boratos e fosfatos encontrados na literatura [38].

Tabela 4.2: Valores do índice de refração para matrizes vítreas fosfato e borato retirados da literatura.

Matriz vítrea	Índice de refração
Fosfato	1,49 - 1,63
Borato	1,51 - 1,69

Pode-se observar que os valores do índice de refração para as matrizes vítreas fosfato e borato obtidos da literatura também são praticamente os mesmos.

4.4 Absorção Óptica (AO)

Quando um determinado material é exposto a uma radiação eletromagnética, ele absorve parte desta energia transferindo-a para os átomos, moléculas e/ou íons que o compõe, dessa forma através desta absorção é possível caracterizá-los. Aqui trataremos da absorção na faixa do visível e parte do infravermelho próximo, ou seja, a absorção de luz com comprimento de onda que varia entre 350 e 1000 nm.

No caso de uma amostra sólida quando esta é exposta a um feixe de luz de intensidade I_o , pode-se perceber que, em geral, a intensidade desse feixe é atenuada após passar pela mesma, isto é, a intensidade do feixe transmitido é inferior I_o . Os processos que contribuem para esta atenuação são os seguintes: absorção, emissão, reflexão e espalhamento. Na Figura 4.7 aparecem esquematizados as possíveis intensidades do feixe de radiação após atravessar a amostra. Estes “novos” feixes ocorrem como resultado da interação da luz recebida com átomos e/ou defeitos (que podem ser íons modificadores) no sólido. A parte da intensidade refletida em direção oposta ao feixe incidente está nomeada como I_R , os feixes de intensidade que são emitido e/ou espalhados, são I_e e I_s , respectivamente, e a intensidade do feixe transmitido é representado por I_t [39].

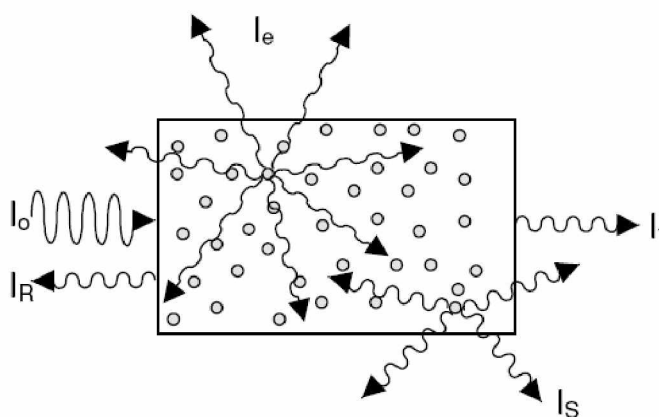


Figura 4.7: Possíveis feixes emergentes quando uma amostra é exposta a um feixe de intensidade I_o . Os círculos representam átomos ou defeitos no material que estão interagindo ao receber luz [39].

Sabe-se que as radiações eletromagnéticas são caracterizadas pelo comprimento de onda, λ , pela frequência, ν , e energia de fóton, E . Estas grandezas são interligadas pela conhecida equação:

$$E = h\nu = h\frac{c}{\lambda}, \quad (4.4)$$

onde h é a constante de Planck, e a velocidade da luz é dada por $c = \lambda\nu$.

A Espectroscopia por absorção óptica dá-se quando ocorrem transições entre níveis eletrônicos de um determinado material, quando este é atingido por ondas de uma determinada fonte de radiação eletromagnética. Contudo para que ocorram tais transições a energia do fóton ($h\nu$) deve corresponder à diferença de energia entre dois estados eletrônicos em questão. No processo de absorção as partículas são levadas do seu estado fundamental, para estados ditos excitados (de maior energia). Após um tempo (chamado tempo de vida), esta energia absorvida pode ser liberada através de dois mecanismos básicos: na forma de emissão radiativa ou não radiativa. A emissão radiativa ocorre quando um sistema absorve radiação eletromagnética e após algum tempo muito pequeno re-emite esta radiação, também de natureza eletromagnética. Já o processo de emissão não-radiativa acontece quando um sistema absorve radiação e após algum tempo emite esta radiação na forma de energia térmica, gerando calor.

Considerando uma absorção infinitesimal dI por uma amostra de espessura infinitesimal dx a uma distância x da primeira face da amostra, teremos [39]:

$$dI = -A_e I dx. \quad (4.5)$$

Integrando a equação acima, temos:

$$I = I_o e^{-A_e x}, \quad (4.6)$$

onde I_o é a intensidade incidente, I é a intensidade transmitida, que decai exponencialmente após atravessar a amostra de comprimento x e A_e é chamado de coeficiente de absorção óptica (no caso em que o espalhamento é desprezível). A absorção óptica geralmente é medida como função do

comprimento de onda ou da energia dos fótons incidentes. Através dos espectros de absorção de uma amostra torna-se possível identificar os agentes modificadores (dopantes e impurezas).

Para obter os espectros de absorção óptica das amostras PAN e BAN foi utilizado um espectrômetro USB2000 da Ocean Optics, e como fonte de luz usou-se uma lâmpada halógena. A lâmpada foi ligada a uma fonte para controle da voltagem e corrente. A amostra foi colocada em um suporte à frente da lâmpada e juntamente com a mesma foi acoplada uma fibra óptica de 50 micrometros conectada ao espectrômetro. O espectrômetro por sua vez é conectado ao computador onde são adquiridos os espectros. A montagem do aparato experimental está esquematizada na Figura 4.8.

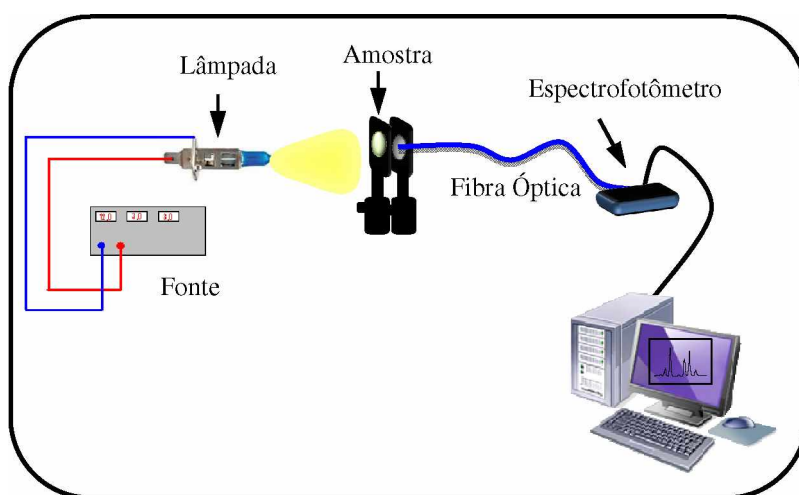


Figura 4.8: Aparato experimental para aquisição dos espectros de AO.

Como mencionado antes os espectros de Absorção Óptica (AO) foram adquiridos à temperatura ambiente varrendo a região do visível e infravermelho próximo, ou seja, comprimentos de ondas que variam entre 350 e 1000 nm. As amostras utilizadas para essas medidas foram as matrizes vítreas PAN e BAN, ambas dopadas com concentrações crescentes (variando entre 0,5 e 5,0 (wt%)) de neodímio e praseodímio.

As Figuras 4.9 e 4.10 apresentam os espectros de absorção óptica das matrizes vítreas PAN e BAN dopadas com 5,0(wt%) de Nd_2O_3 e Pr_6O_{11} , respectivamente.

Através dos gráficos de absorção pode-se observar que para ambas as matrizes as bandas de AO são centradas praticamente no mesmo ponto, ocorrendo em alguns casos pequenas variações de um nanômetro. Para o caso do íon de neodímio que apresenta bandas de maior

energia (ou seja, para comprimentos de onda menores que 400nm) não foi possível detectá-las, uma vez que o equipamento utilizado para obtenção dos espectros de AO não permitiu obter esses dados.

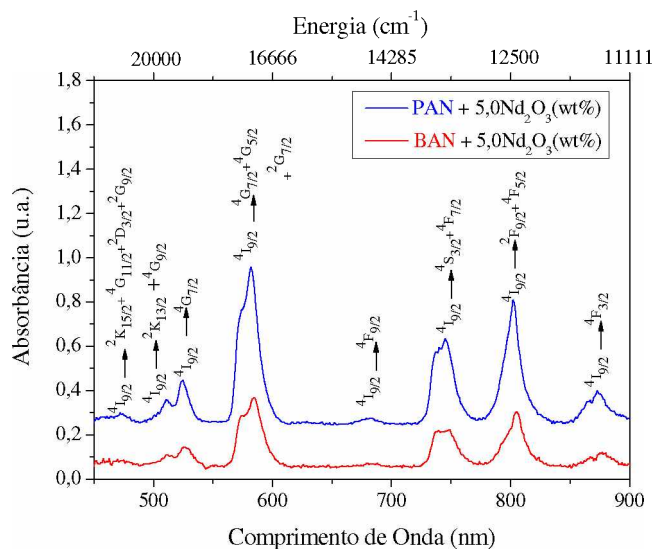


Figura 4.9: Espectro de Absorbância obtidos à temperatura ambiente (300K) para a amostras vítreas PAN e BAN dopadas com 5,0 (wt%) de Nd_2O_3 .

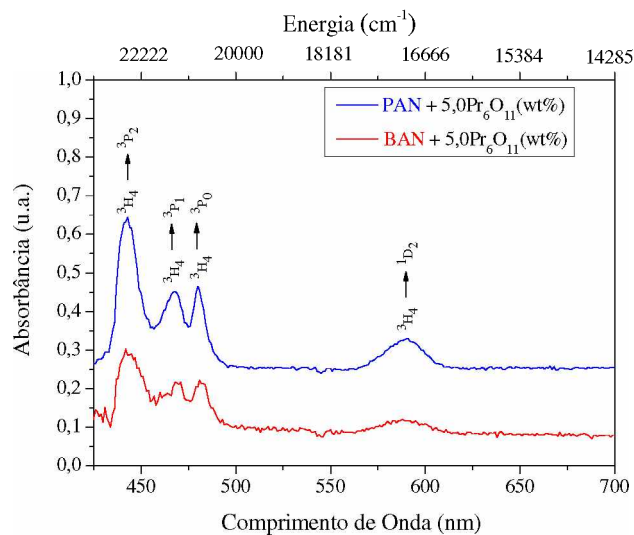


Figura 4.10: Espectro de Absorbância obtidos à temperatura ambiente (300K) para a amostra vítrea PAN e BAN dopadas com 5,0 (wt%) de Pr_6O_{11} .

As bandas de absorção óptica mostradas nas Figuras 4.9 e 4.10 foram atribuídas a diferentes transições eletrônicas de acordo com os dados coletados na literatura [24, 30, 40]. Com o auxílio destes dados e com base nos espectros de AO obtidos foi possível construir o diagrama de energia para cada íon terra rara com suas respectivas transições, que aparecem descritos na Figura 4.11.

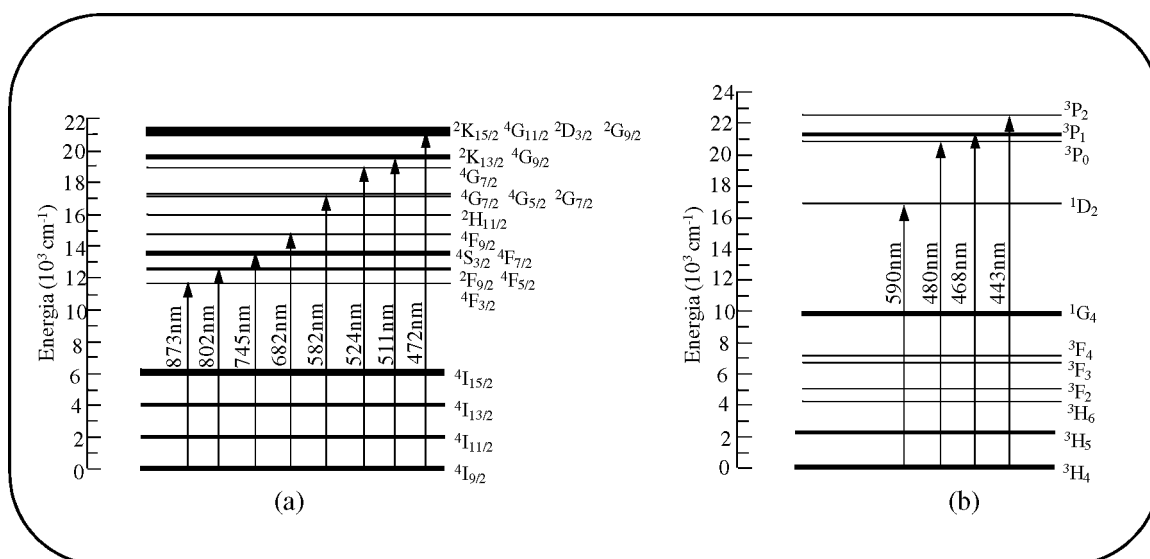


Figura 4.11: Diagrama de energia para os íons terras raras: (a) neodímio e (b) praseodímio, baseados nos espectros de absorvância obtidos experimentalmente.

No diagrama esquematizado acima as setas indicam as transições eletrônicas a partir do estado fundamental dos íons terras raras, observadas nos espectros de absorção da matriz PAN. Pode-se notar que os valores obtidos para energia (cm^{-1}) estão de bom acordo com os encontrados na literatura [24, 30, 41].

As Figuras 4.12 e 4.13 mostram os gráficos dos espectros de AO da matriz PAN e BAN dopadas com concentrações crescentes de Nd_2O_3 e Pr_6O_{11} .

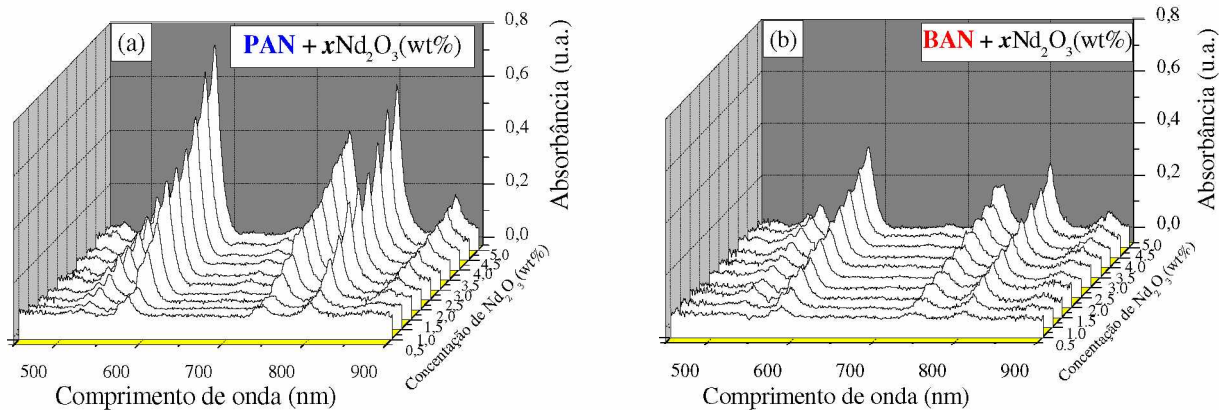


Figura 4.12: Espectros de absorção obtidos a temperatura ambiente das matrizes vítreas (a) PAN e (b) BAN dopadas com concentrações crescentes de Nd_2O_3 , na qual o x varia entre 0,5 e 5,0(wt%).

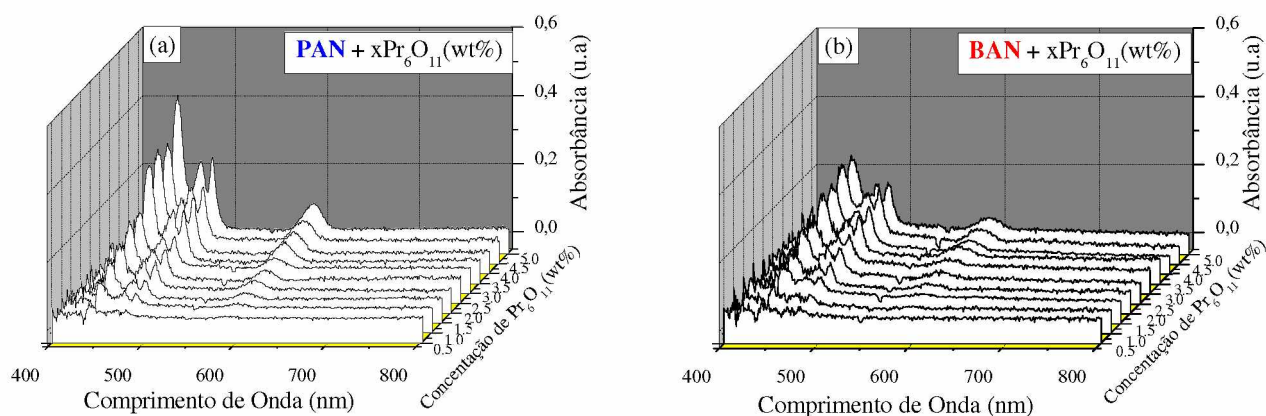


Figura 4.13: Espectros de absorção obtidos a temperatura ambiente das matrizes vítreas (a) PAN e (b) BAN dopadas com concentrações crescentes de Pr_6O_{11} , na qual o x varia entre 0.5 e 5.0(wt%).

Como já era esperado as bandas de AO apresentam uma maior intensidade à medida que a concentração de dopante (Nd_2O_3 e Pr_6O_{11}) é incrementada. Pode-se notar que para ambas as matrizes as bandas de AO apresentam o mesmo comportamento em função do acréscimo na concentração, ou seja, para cada pico das bandas de absorção o valor do comprimento de onda permaneceu o mesmo em todas as concentrações. Com isso o que se pode perceber é que mesmo com o aumento de concentração dos íons de neodímio e praseodímio não houve indícios de que os

íons vizinhos provocassem uma perturbação no estado dos mesmos (como por exemplo, via criação de aglomerados) que pudesse ser notada através dos espectros de AO.

A Figura 4.14 mostra o comportamento da área integrada dos gráficos de AO da matriz PAN e BAN dopadas com concentrações crescentes de neodímio. O que se pode observar é que ambos os gráficos apresentam um comportamento crescente e linear em função da concentração.

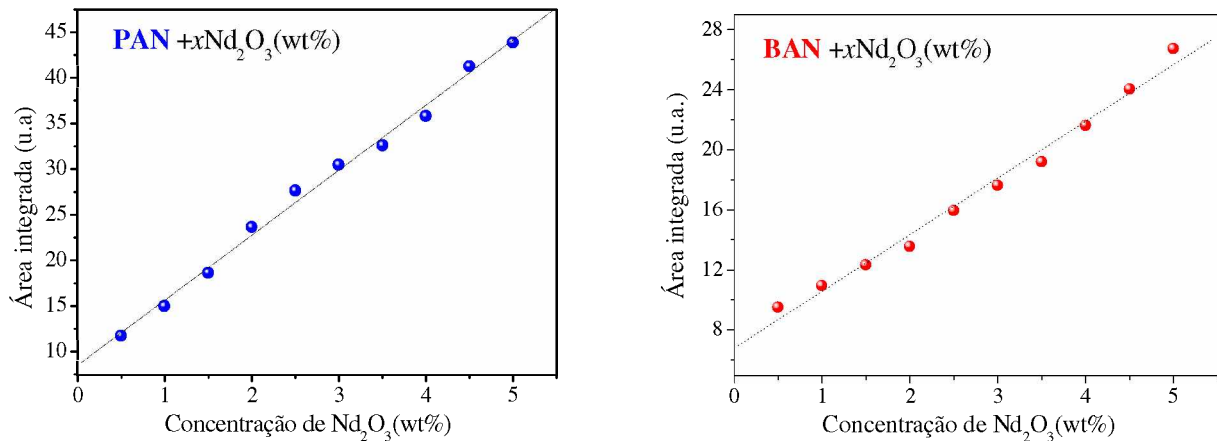


Figura 4.14: Áreas integradas dos espectros de AO em função da concentração mostrando o comportamento linear, para as amostras das matrizes PAN e BAN dopadas com neodímio.

O mesmo comportamento crescente da área integrada em função da concentração descrito para as amostras dopadas com neodímio na Figura 4.14 foi observado para as matrizes BAN e PAN dopadas com o íon terra rara de praseodímio.

Para análise das medidas de lente térmica, é muito importante e indispensável determinar o coeficiente de absorção óptica (A_e) das referidas amostras, pois através deste é possível verificar se a dopagem com um determinado íon foi realmente eficaz, uma vez que o aumento linear na concentração de dopante acarreta um aumento também linear no coeficiente de absorção óptica.

Uma vez que os espectros de absorção óptica mostrados anteriormente, nos fornece apenas um caráter qualitativo, para obtermos os valores de A_e fez-se necessário utilizarmos o comprimento de onda do laser a ser empregado nas medidas de lente térmica. Dessa forma os valores de A_e (cm⁻¹) usando um laser como fonte de excitação, foram obtidos medindo-se a potência incidente e a transmitida de cada amostra a partir de um medidor de potência digital.

Pela lei de Lambert-Beer, é possível estimar o quanto de luz é transmitida por uma determinada amostra. Assim, a transmitância da amostra é dada por:

$$T = \frac{P_i}{P_t} = (1 - R)^2 e^{-A_e l_o}, \quad (4.7)$$

e representa a razão entre a potência incidente na amostra (P_i) pela potência transmitida (P_t), R é o coeficiente de reflexão dado por $\left(\frac{n-1}{n+1}\right)^2$, sendo n o índice de refração e l_o a espessura da amostra. Então o coeficiente de absorção óptica pode ser expresso por:

$$A_e = -\frac{1}{l_o} \ln \left(\frac{P_t / P_i}{\left[1 - \left(\frac{n-1}{n+1} \right)^2 \right]^2} \right). \quad (4.8)$$

O índice de refração (n) determinado para as amostras PAN e BAN é dado por $\sim 1,5$. Assim tem-se um coeficiente de reflexão igual a 0,04. Para as amostras dopadas com Nd_2O_3 usou um laser de argônio operando em 514 nm, e para as amostras dopadas com Pr_6O_{11} foi usado o mesmo laser, porém com um comprimento de onda de 457 nm. Para medir a espessura das amostras utilizou-se um paquímetro. Foram realizadas cinco medidas com potências diferentes por amostra e foi tirada uma média das mesmas a fim de minimizar os erros nas medidas. As amostras, também, foram posicionadas no mesmo lugar onde se realizou as medidas de LT, visando minimizar o erro experimental.

A Tabela 4.3 apresenta os valores dos coeficientes de absorção óptica, A_e , encontrados para as matrizes PAN e BAN dopadas com Nd_2O_3 e Pr_6O_{11} .

Pode-se observar através da tabela que as amostras apresentaram um comportamento linear no coeficiente de absorção óptica à medida que se aumenta a concentração, exceto para a concentração de 5,0wt% de Nd_2O_3 da matriz BAN.

Tabela 4.3: Valores dos coeficientes de absorção óptica encontrados para as matrizes PAN e BAN dopadas com Nd_2O_3 e Pr_6O_{11} , onde x é a concentração de dopante contido nas matrizes.

	Coeficiente de Absorção Óptica – A_e (cm^{-1})			
	PAN + $x\text{Nd}_2\text{O}_3$	BAN + $x\text{Nd}_2\text{O}_3$	PAN + $x\text{Pr}_6\text{O}_{11}$	BAN + $x\text{Pr}_6\text{O}_{11}$
$x = 0,5$	0,55	0,70	0,52	1,01
$x = 1,0$	0,73	0,91	0,64	1,21
$x = 1,5$	0,76	1,22	0,84	1,43
$x = 2,0$	1,07	1,56	1,00	1,58
$x = 2,5$	1,18	1,83	1,08	1,64
$x = 3,0$	1,37	2,44	1,21	1,72
$x = 3,5$	1,44	2,58	1,35	2,09
$x = 4,0$	1,51	2,87	1,42	2,31
$x = 4,5$	1,80	2,99	1,59	2,61
$x = 5,0$	1,86	4,32	1,75	2,90

Os gráficos da Figura 4.15 da matriz PAN dopada com concentrações crescentes de Nd_2O_3 e Pr_6O_{11} , mostram que com o acréscimo de dopante na matriz há também um aumento linear no coeficiente de absorção óptica. Dessa forma, verifica-se que a dopagem foi realmente eficaz, não havendo indícios de íons aglomerados.

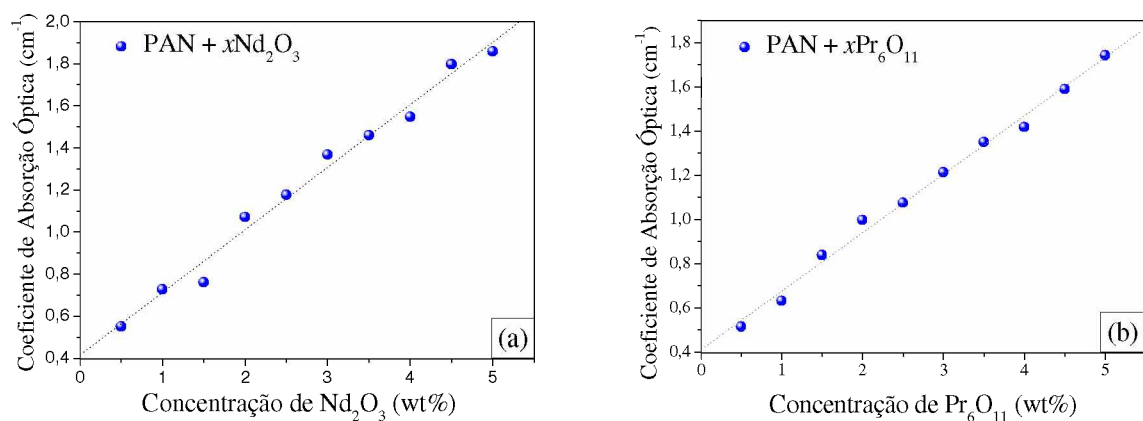


Figura 4.15: Coeficiente de absorção óptica da matriz PAN dopada com (a) Nd_2O_3 e (b) Pr_6O_{11} usando como excitação um laser de Ar^+ operando em 514 e 457 nm, respectivamente. A linha tracejada é somente um guia visual para mostrar que A_e cresce linearmente a medida que se aumenta a concentração do dopante.

O mesmo comportamento linear dos valores dos coeficientes de absorção óptica (A_e) em função da concentração de dopante acontece para a matriz BAN dopada com Nd_2O_3 e Pr_6O_{11} .

4.5 Fotoluminescência (PL^{*})

A luminescência é o fenômeno que ocorre quando um determinado material absorve uma dada energia proveniente de algum tipo de fonte excitadora, como por exemplo, a radiação, e em seguida emite uma radiação com um comprimento de onda que pode ser igual ou diferente do absorvido. Este comprimento de onda emitido é característico do material, e não da radiação incidente. No entanto, a absorção de luz usada neste trabalho é apenas uma dos múltiplos mecanismos pelos quais um material pode ser excitado, assim há vários tipos de luminescência, que diferem entre si, pelo tipo de energia utilizada para a excitação dos materiais. Por exemplo, caso a excitação seja feita através de luz, a luminescência é chamada de fotoluminescência; porém se a fonte excitadora for um campo elétrico, então é chamada de eletroluminescência; já se a excitação for de alta energia da radiação eletromagnética (por vezes denominada radiações ionizantes), tais como raios-X ela é chamada de radioluminescência, dentre outros casos [39].

A luminescência é um fenômeno que não ocorre de maneira isolada dentro do material excitado, existindo vários outros processos de decaimento que podem ser radiativos ou não, entre estes poderíamos citar a emissão de fônons. Os processos de excitação e de emissão luminescente para um material hipotético, com a representação esquemática dos níveis de energia são apresentados na Figura 4.16, onde E_0 é o estado de energia fundamental e os níveis de E_1 a E_5 representam os estados de energia excitados. Após a excitação em uma dada energia os elétrons são ativados para o nível E_5 . Considerando os intervalos de energia bastante pequenos entre os níveis E_2 e E_5 e o intervalo entre E_2 e E_1 grande. Se o intervalo entre um nível excitado e o mais próximo adjacente é pequeno, ou seja, a diferença de energia entre os dois níveis em questão é pequena, o material excitado tende a apresentar um decaimento não radiativo pela emissão de fônons, liberando energia na forma de calor. A probabilidade de decaimento não radiativo diminui à medida que é aumentada a distância, em energia, entre os níveis adjacentes.

* Abreviação do termo em inglês *photoluminescence*.

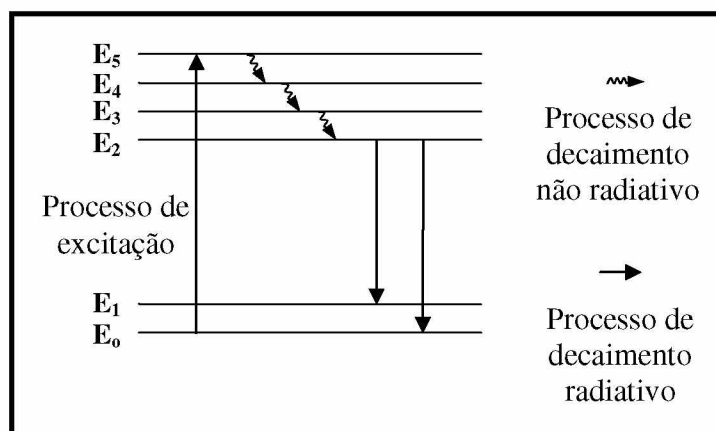


Figura 4.16: Níveis de energia de um material hipotético.

O aparato experimental utilizado para se obter os espectros de fotoluminescência das amostras dopadas com neodímio encontra-se esquematizado na Figura 4.17. A fonte de bombeio utilizada foi um laser de argônio operando em 514 nm, L_1 , L_2 e L_3 são lentes utilizadas para focalizar o feixe laser sobre a amostra e o sinal de luminescência sobre o monocromador. O sinal que emerge do monocromador incide sobre um detector. Do detector o sinal é enviado a um microcomputador.

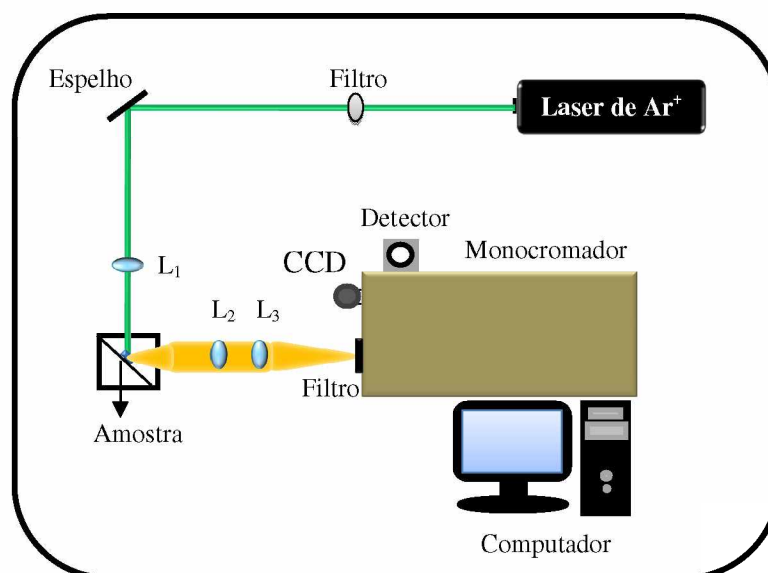


Figura 4.17: Aparato experimental para aquisição dos espectros de PL.

4.5.1 Resultados de PL para o neodímio

A Figura 4.18 mostra os espectros de PL das matrizes PAN e BAN dopadas com 2,0 (wt%) de Nd_2O_3 , obtido a temperatura ambiente (300K), usando como laser de excitação um laser de Ar^+ operando em 514 nm (19455 cm^{-1}) que corresponde a transição $^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{9/2} + ^2K_{13/2} + ^4G_{7/2}$. Os três picos de emissão presentes no gráfico estão centrados em 881, 1061 e 1333nm, que correspondem às transições $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$, $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ e $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$, respectivamente. Para as medidas de fotoluminescência das matrizes dopadas com íons de neodímio foi usado o aparato experimental mostrado na Figura 4.17.

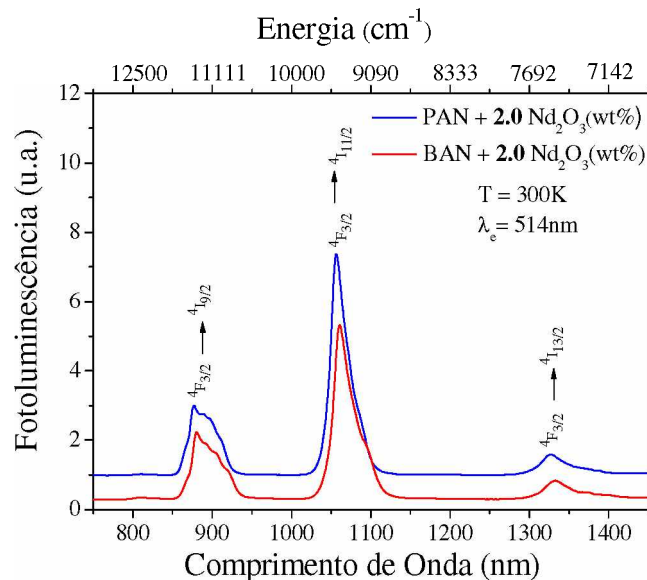


Figura 4.18: Espectro de fotoluminescência (PL) da matriz PAN e BAN dopadas com 2.0 (wt%) de Nd_2O_3 obtida à temperatura ambiente (300K), utilizando um laser de Ar^+ operando em 514 nm como laser de excitação.

Através da Figura 4.18 é possível observar que os picos de emissão para as matrizes PAN e BAN coincidem praticamente sobre um mesmo comprimento de onda. Para a fotoluminescência, o espectro de emissão independe do comprimento de onda de excitação. Desde que os íons sejam excitados acima do nível $^4F_{3/2}$, geralmente nestas condições os elétrons nos estados metaestáveis decaem com emissão de fônons para o nível emissor, $^4F_{3/2}$, de onde três ou quatro bandas de luminescência podem ocorrer [42]. A Figura 2.10 da seção 2.2.1 mostra o

diagrama dos níveis de energia do neodímio e suas respectivas emissões observadas nos espectros de PL usando uma linha de excitação em 514 nm.

Para determinarmos a eficiência quântica de fluorescência (η) para os íons terras raras precisamos obter o valor médio do comprimento de onda de emissão ($\langle\lambda_{em}\rangle$), que é dado por:

$$\langle\lambda_{em}\rangle = \frac{\int \lambda_{em}(\lambda) d\lambda}{\int I_{em}(\lambda) d\lambda}, \quad (4.9)$$

onde $I_{em}(\lambda)$ é o espectro de emissão da amostra. Portanto através da integração das áreas dos espectros de PL determinamos o valor de $\langle\lambda_{em}\rangle$.

Os espectros de fotoluminescência foram obtidos para todas as amostras PAN e BAN dopadas com concentrações crescentes de neodímio (variando entre 0,5 e 5,0 wt%). Os valores dos $\langle\lambda_{em}\rangle$ calculados a partir das três emissões principais do íon de neodímio mostrada no espectro de PL da Figura 4.18, para as matrizes vítreas PAN e BAN dopadas com neodímio são mostrados na Tabela 4.4.

Tabela 4.4: Valores dos comprimentos de onda de emissão médios ($\langle\lambda_{em}\rangle$), calculados a partir dos espectros de emissão das matrizes PAN e BAN dopadas com concentrações crescentes de Nd_2O_3 ,

	$\langle\lambda_{em}\rangle$ (nm)
PAN + x Nd_2O_3 (wt%)	1065,34
BAN + x Nd_2O_3 (wt%)	1071,78

4.5.2 Resultados de PL para o praseodímio

Também foram realizadas medidas de PL para as amostras das matrizes PAN e BAN dopadas com praseodímio. A fonte de excitação utilizada para estas medidas foi um laser de Ar^+ operando em 457 nm. O sinal de fotoluminescência foi coletado por uma fibra óptica que foi conectada em um espectrômetro. Este por sua vez foi ligado ao microcomputador onde foram coletados os dados.

A Figura 4.19 mostra o gráfico de PL para matriz vítrea PAN dopada com 3,0 (wt%) de praseodímio, com suas respectivas bandas de emissão. As transições eletrônicas que aparecem no gráfico são características para cada emissão e estão ilustradas na Figura 2.11 da seção 2.2.2.

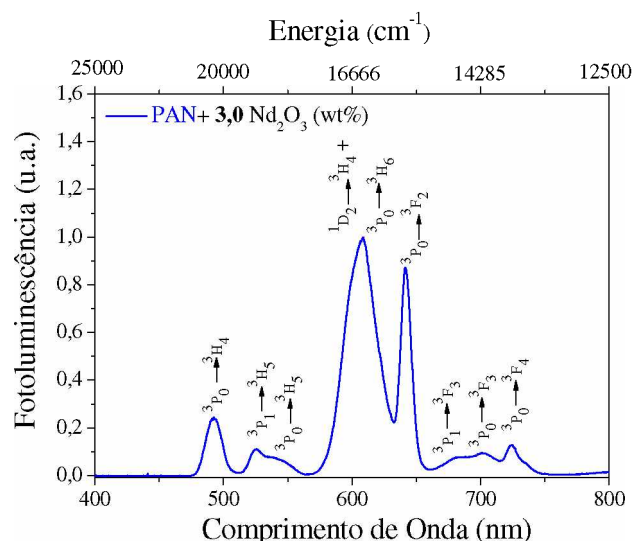


Figura 4.19: Espectro de fotoluminescência (PL) da matriz PAN dopada com 3,0 (wt%) de Pr_6O_{11} obtido à temperatura ambiente (300K), utilizando um laser de Ar^+ operando em 457 nm como fonte de excitação.

Como pode-se perceber após a excitação da amostra ao nível $^3P_2$ (457 nm), aparecem emissões a partir dos níveis $^3P_0$, $^3P_1$ e $^1D_2$.

As Figuras 4.20 e 4.21 apresentam os gráficos de PL para matrizes PAN e BAN, respectivamente, dopadas com concentrações crescentes de praseodímio.

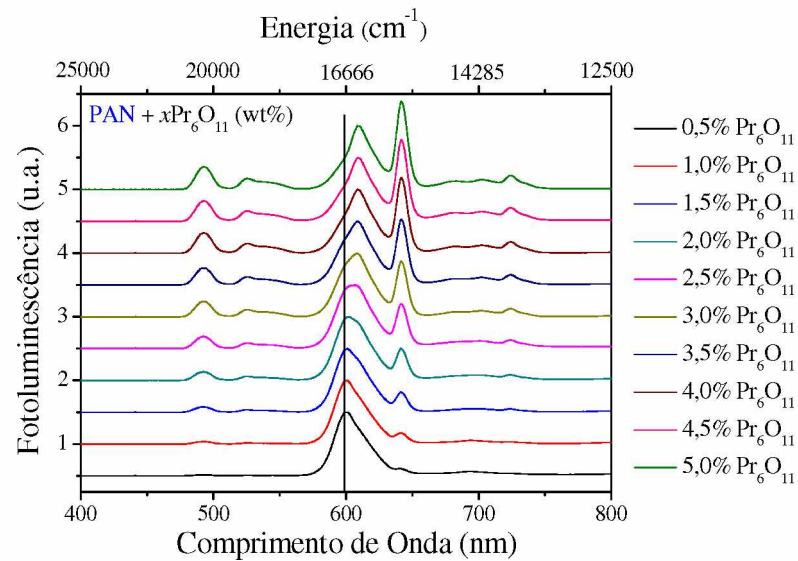


Figura 4.20: Espectros de fotoluminescência (PL) da matriz PAN dopada com concentração crescente de Pr_6O_{11} .

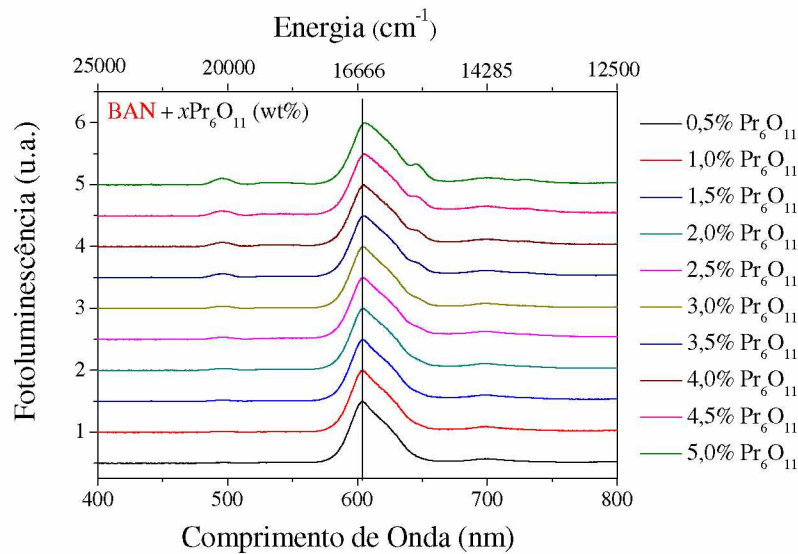


Figura 4.21: Espectros de fotoluminescência (PL) da matriz BAN dopada com concentração crescente de Pr_6O_{11} .

A partir da Figura 4.20, gráfico de PL da matriz PAN, podemos ver que existe uma banda de emissão na região entre 580 e 630 nm, devido a emissões simultâneas dos níveis $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$ e $^3P_0 \rightarrow ^3H_6$. Nota-se que à medida que há um aumento na concentração de praseodímio, a emissão correspondente a transição $^3P_0 \rightarrow ^3F_2$ torna-se cada vez mais intensa, dessa forma para baixas

concentrações a emissão predominante corresponde a transição $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$. Com o aumento da concentração de praseodímio vemos também que a banda de emissão com pico em torno de 600 nm desloca-se para aproximadamente 610 nm. Este deslocamento pode ser compreendido como um aumento na emissão do nível $^3P_0$ para o nível $^3H_6$. Esta competição entre os níveis $^1D_2$ e $^3P_0$ na banda de emissão já foi observada para a emissão do íon praseodímio e tem sido atribuída a transferência de energia entre os íons de Pr^{3+} [33, 34, 43].

Entretanto no gráfico da Figura 4.21, vemos que banda de emissão correspondente a transição $^3P_0 \rightarrow ^3F_2$ para a matriz BAN aumenta muito pouco com a concentração. Além disso, a banda de emissão em torno de 600 nm não desloca-se com o aumento da concentração. Isto é justificável pelo fato da energia de fônon ($\sim 1400 \text{ cm}^{-1}$) para este vidro ser maior do que para vidros fosfatos. Uma vez que esta energia é alta e o tempo de vida do nível $^3P_0$ é mais curto que do nível $^1D_2$ [33], o que se tem é uma diminuição na emissão a partir do nível $^3P_0$, portanto há um aumento na probabilidade de emissão para esta matriz a partir do nível $^1D_2$.

Para estas amostras dopadas com praseodímio, não foi determinado o valor do comprimento de onda médio de emissão ($\langle \lambda_{em} \rangle$). Como será mostrado no capítulo seguinte, para calcular a fase relativa ao efeito térmico, faz-se necessário calcular $\langle \lambda_{em} \rangle$ de cada nível emissor. No caso de apenas um nível emitindo, este cálculo é bastante simplificado. Este é o caso, por exemplo, do íon neodímio. Entretanto, no caso do íon praseodímio existem emissões de três níveis diferentes, dificultando a análise do comprimento médio de emissão de cada nível. Desta forma, para a análise das propriedades térmicas das matrizes dopadas com praseodímio, estaremos interessados apenas nas informações contidas no comportamento transiente da variação de índice de refração induzida por aquecimento. Portanto, uma análise mais detalhada dos espectros de PL será deixada para um momento mais oportuno.

4.6 Tempo de Vida

Neste caso, para excitar as amostras foi utilizado um laser operando em 532 nm. O sinal é coletado através de um detector posicionado ao lado da amostra e este por sua vez encontra-se conectado no computador. Na frente do detector é colocado um filtro que permite passar somente o comprimento de onda que se deseja observar. A Figura 4.22 mostra um esquema do aparato experimental usado para as medidas de tempo de vida.

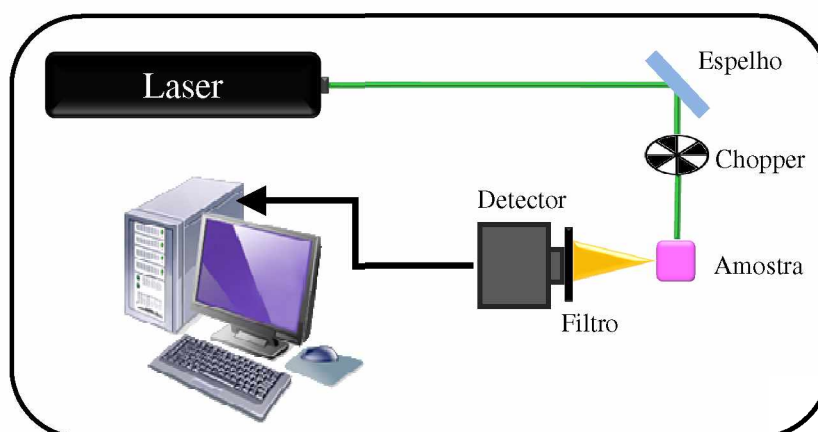


Figura 4.22: Esquematização do aparato experimental utilizado nas medidas de tempo de vida.

A Figura 4.23 mostra o sinal transiente do decaimento do tempo de vida, para a amostra da matriz PAN dopada com 0,5, 3,0 e 5,0 (wt%) de Nd_2O_3 , a partir do nível emissor $^4\text{F}_{3/2}$. A curva sólida corresponde ao ajuste dos dados utilizando-se a equação:

$$I(t) = C_1 + C_2 \exp[-t/\tau], \quad (4.10)$$

em que $I(t)$ é a intensidade do sinal de luminescência em função do tempo, τ é o tempo característico de decaimento do sinal (tempo de vida), t é a variável que representa o tempo e C_1 e C_2 são constantes.

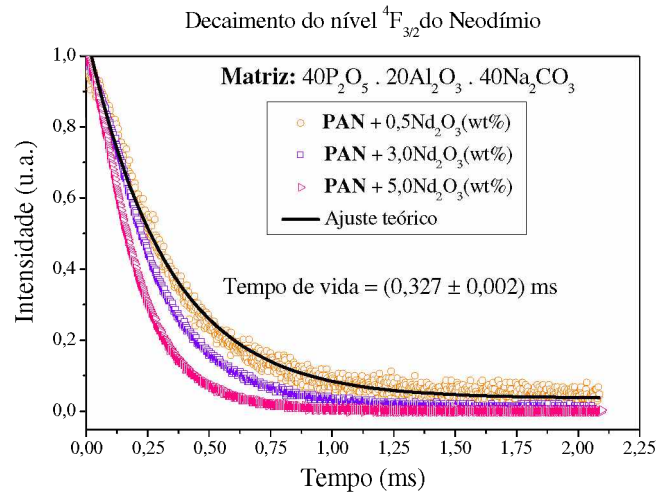


Figura 4.23: Medida de tempo de vida das amostras PAN dopadas com 0,5, 3,0 e 5,0 (wt%) de Nd_2O_3 . A curva sólida corresponde ao ajuste teórico dos dados. O laser de excitação utilizado foi de 532 nm.

Portanto através do ajuste teórico dos gráficos é possível determinar os valores dos tempos de vida para as amostras. Por exemplo, o valor obtido para o tempo de vida para a amostra PAN dopada com, 0,5wt% de Nd_2O_3 foi de $(0,327 \pm 0,002)$ ms.

Na tabela abaixo estão apresentados os valores dos tempos de vida para a matriz PAN dopada com neodímio. Como pode ser visto foram realizadas três medidas para cada concentração de dopante e efetuado uma média das mesmas.

Tabela 4.5: Valores dos tempos de vida para a matriz PAN dopada com neodímio.

Concentração de Neodímio (wt%)	1ª Medida (ms)	2ª Medida (ms)	3ª Medida (ms)	Média (ms)
0,5	0,32679	0,33966	0,33966	0,33537
1,0	0,32544	0,32222	0,30036	0,31601
1,5	0,30589	0,29753	0,29911	0,30084
3,0	0,27207	0,26376	0,26191	0,26591
3,5	0,23049	0,23371	0,24164	0,23528
4,0	0,21463	0,31575	0,22534	0,21957
4,5	0,19697	0,20498	0,21940	0,20712
5,0	0,19608	0,18535	0,19552	0,19232

4.7 Medida de cintura de feixe

Antes de determinar os valores das cinturas de feixe dos lasers, serão descritas as características de um feixe laser gaussiano, uma vez que os lasers usados neste trabalho para medidas de LT foram lasers com perfil gaussiano.

4.7.1 Características de um Feixe Gaussiano

Um laser que opera no modo fundamental ou TEM₀₀ emite um feixe com um perfil gaussiano. A diminuição da amplitude do campo elétrico com a distância r do eixo em um feixe gaussiano é descrita pela equação [32, 44]:

$$E(r, z) = E(z) \frac{\omega_o}{\omega(z)} \exp\left(\frac{-r^2}{\omega^2}\right). \quad (4.11)$$

Dessa forma, a distribuição de intensidade do feixe é expressa por:

$$I(r, z) = I(z) \frac{\omega_o}{\omega(z)} \exp\left(\frac{-2r^2}{\omega^2}\right). \quad (4.12)$$

Sendo a potência do feixe P , na cintura do feixe, definida por:

$$P = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} I dA = \int_0^{\infty} I_o \exp\left(\frac{-2r^2}{\omega^2}\right) 2\pi r dr, \quad (4.13)$$

então:

$$I_o = \frac{2P}{\pi\omega^2}. \quad (4.14)$$

Onde ω é a distância radial em que a amplitude do campo elétrico decai para $1/e$ de seu valor sobre o eixo (ou seja, quando $\omega = r$), e a intensidade do feixe ($I(r)$) diminui para $1/e^2$ do seu valor axial, conforme visto na Figura 4.24. O parâmetro ω é comumente chamado de raio do feixe ("spot size"), P é a potência do feixe e I_o é a intensidade máxima axial em $r = 0$.

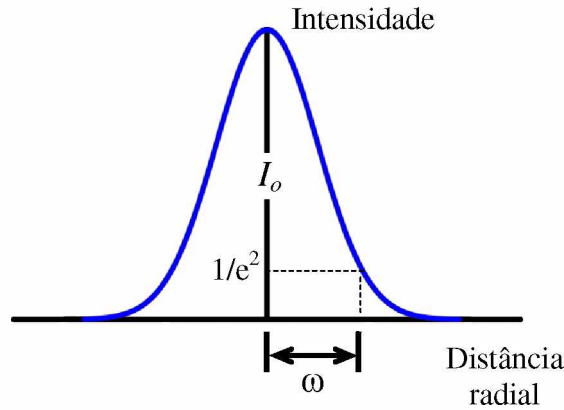


Figura 4.24: Perfil de intensidade de um feixe gaussiano.

Considerando agora a propagação de um feixe gaussiano pode-se notar que, mesmo tratando-se de uma distribuição de intensidade gaussiana, a largura do perfil de intensidade muda ao longo do eixo de propagação do mesmo. Na cintura do feixe gaussiano o mesmo reduz-se a um diâmetro mínimo $2\omega_o$. O raio do feixe a uma distância z a partir da sua cintura expande-se como uma hipérbole, que tem a forma [32]:

$$\omega(z) = \omega_o \left[1 + \left(\frac{z}{z_c} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}}. \quad (4.15)$$

Onde ω_o é o raio do feixe em $z = 0$ (raio na cintura do feixe) e z_c é a distância confocal (ou seja, a área da cintura do feixe dividida por λ) dada por $z_c = \frac{\pi\omega_o^2}{\lambda}$, sendo λ o comprimento de onda do laser.

A assíntota da hipérbole da equação mostrada acima é inclinada em um ângulo $\phi/2$ em relação ao eixo, como mostrado na Figura 4.25, e define um ângulo que diverge num campo distante. O ângulo de divergência total para o modo fundamental é dado por:

$$\phi = \lim_{z \rightarrow \infty} \frac{2\omega(z)}{z} = \frac{2\lambda}{\pi\omega_o}. \quad (4.16)$$

A partir dessas considerações, pode-se concluir que para grandes distâncias, o raio do feixe aumenta linearmente com z e o feixe diverge na forma de um cone constante com um ângulo ϕ . Pode-se notar que quanto menor o raio do feixe ω_o na posição de sua cintura, maior será sua divergência.

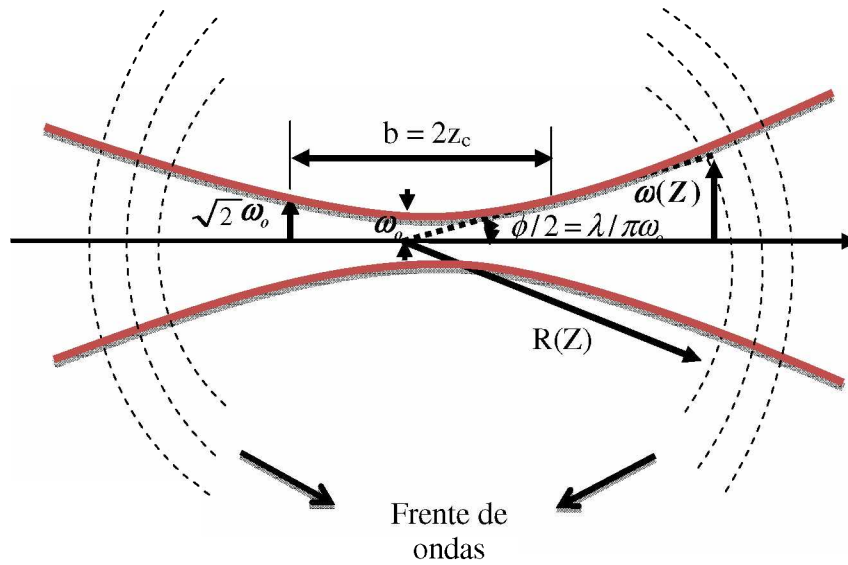


Figura 4.25: Parâmetros de um feixe gaussiano associado com sua cintura de feixe.

Quando a onda se encontra a distâncias suficientemente grandes da cintura do feixe, a mesma apresenta uma frente de onda aproximadamente esférica. O raio de curvatura da frente de onda que intercepta o eixo em z ($R(z)$) em função do raio da cintura de feixe ω_o e do comprimento de onda λ , é determinado por:

$$R(z) = z \left[1 + \left(\frac{z_c}{z} \right)^2 \right] \quad (4.17)$$

É conveniente especificar o parâmetro confocal em função de b (distância entre os pontos de cada lado da cintura do feixe para o qual $\omega = \sqrt{2}\omega_o$) que aparece na Figura 4.25, da seguinte forma:

$$z_c = \frac{b}{2} = \frac{\pi\omega_o^2}{\lambda} \quad (4.18)$$

4.7.2 Valores da Cintura de feixe

Para realização das medidas de lente térmica, faz-se necessário encontrar o raio da cintura dos feixes de prova e excitação (ω_{oe} e ω_{op}). Para tal utilizamos um aparato conforme ilustrado na Figura 4.26, no qual foi usado um medidor de potência digital, um “pinhole” e uma régua milimetrada colocada sobre o trilho de fixação das lentes (L_3 e L_4). Através das equações (4.12) e (4.14) pode ser visto que a intensidade de um laser gaussiano é proporcional a sua potência, portanto pode-se usar um medidor de potência para se encontrar a cintura do feixe.

No aparato experimental utilizado para determinarmos os valores da cintura de feixe dos lasers, fizemos com que o laser atingisse um “pinhole” de 10 μm de diâmetro que estava acoplado a um medidor de potência. Estes foram montados sobre um trilho óptico com liberdade para movimentação em xyz entre duas lentes, L_3 e L_4 , como ilustra a Figura 4.26. Para obtermos os valores da potência em função da distância, varreu-se com o medidor de potência o espaço entre as duas lentes e colheu-se os valores da potência em função da distância z , para então graficarmos os dados. O gráfico da potência detectada em função da posição z ao longo do eixo pode mostrar a posição onde a potência é máxima, local este que representa a cintura do feixe.

Como o “pinhole” é da ordem de micrômetros ele permite que somente o centro do feixe passe através dele, tornando possível que o medidor de potência sinta qualquer variação na intensidade.

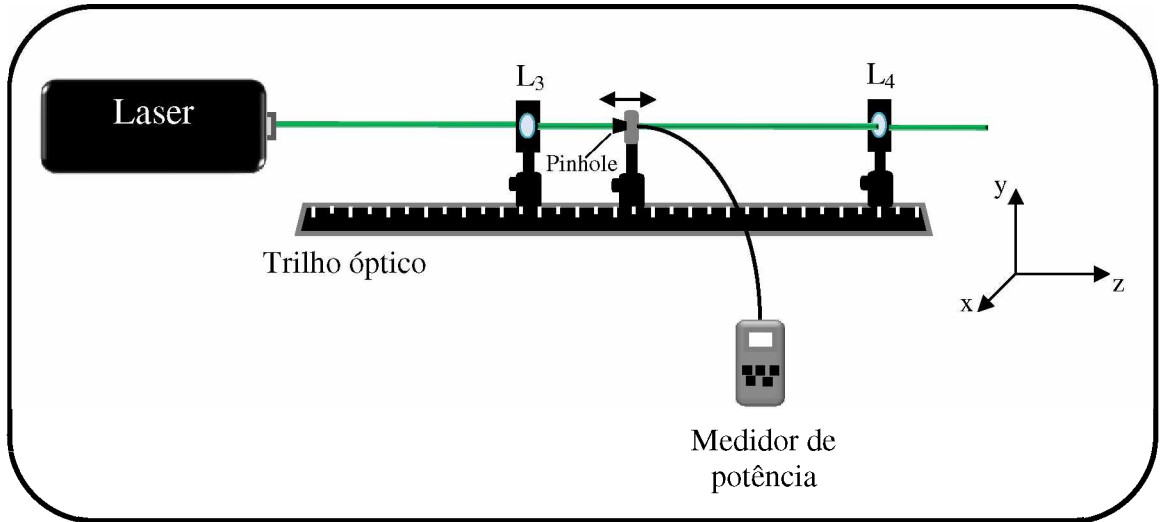


Figura 4.26: Ilustração esquemática da montagem experimental para determinação dos parâmetros geométricos para o experimento de LT.

Para nossos experimentos utilizamos como feixe de excitação um laser de argônio (Ar^+) operando nos seguintes comprimentos de onda: 514 nm e 457 nm e um laser de HeNe operando em 632 nm. Todos os valores das cinturas de feixes dos lasers citados foram medidos da mesma forma como ilustrado na Figura 4.26. Para ajustar teoricamente os dados experimentais coletados usou-se a equação da intensidade de um feixe gaussiano quando $r = 0$, pois uma vez que o “pinhole” utilizado é da ordem de micrômetros o que se considera é o centro do feixe do laser em questão e sua variação ao longo do eixo z . Assim temos que:

$$I(r = 0) = \frac{2P}{\pi \omega_o^2 \left[1 + \frac{z}{z_c} \right]}. \quad (4.19)$$

Sendo que z é a distância percorrida pelo detector de potência ao longo do trilho e z_c é a distância confocal. As Figuras 4.27 e 4.28 mostram os gráficos da potência em função da distância z para o laser de argônio (laser de excitação) operando em 514 e 457 nm, e para o laser

de HeNe (laser de prova) operando em 632 nm, respectivamente, bem como o ajuste teórico feito a partir da equação (4.19).

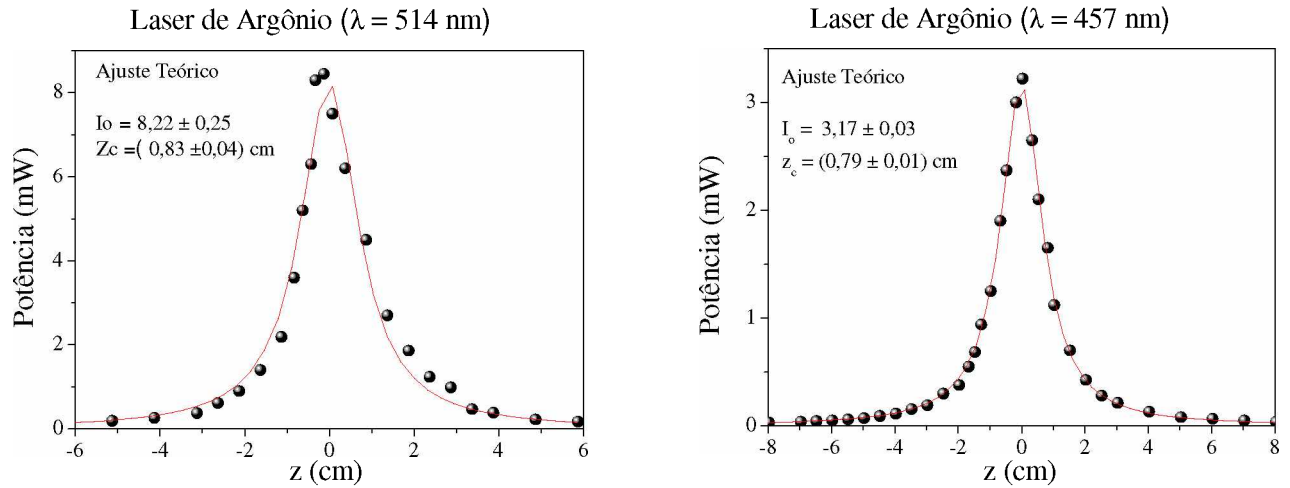


Figura 4.27: Perfil da intensidade do laser de argônio operando em 514 e 457 nm, cujo ajuste através da equação (4.19), obtêm-se o parâmetro confocal z_c .

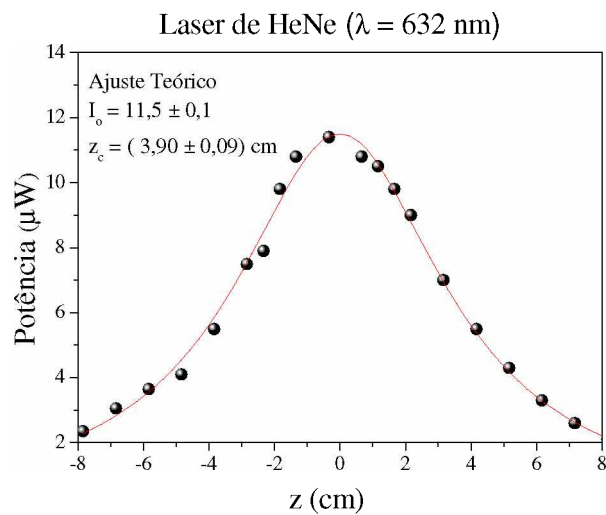


Figura 4.28: Perfil da intensidade do laser de HeNe ($\lambda = 632$ nm), cujo ajuste através da equação (4.19), obtêm-se o parâmetro confocal z_c .

Através do ajuste teórico dos gráficos foram encontrados os valores de z_c para os feixes de prova e excitação. E uma vez obtidos estes valores encontramos a cintura de feixe dos mesmos

através da relação: $z_c = \frac{\pi \omega_o^2}{\lambda}$. Na Tabela 4.6 a seguir estão os valores calculados das cinturas de feixes para o laser de Ar⁺ (514 e 457 nm) e HeNe (632 nm).

Tabela 4.6: Valores das cinturas de feixes para o laser de Ar⁺ operando em 514 e 457 nm e para o laser de HeNe operando em 632 nm. Onde ω_o representa a cintura de feixe dos lasers.

λ (nm)	ω_o (μm)	z_c (cm)
457	33,9	0,79
514	36,8	0,83
632	88,6	3,90

Capítulo 5

Determinação de propriedades fototérmicas usando a técnica Lente Térmica (LT)

Neste capítulo apresentaremos o resultado da caracterização fototérmica através da técnica de lente térmica. Inicialmente, porém, discutiremos brevemente o efeito de aquecimento induzido por luz e como ele foi utilizado para a caracterização do efeito de materiais.

5.1 Efeito Térmico

O efeito de Lente Térmica foi descoberto em 1965, nos laboratórios da Bell (E.U.A), por um grupo de pesquisadores, dentre estes os brasileiros Sérgio P. S. Porto e Rogério C. Cerqueira Leite [10, 45]. Ao tentar estudar os espectros Raman de líquidos inseridos dentro da cavidade de um laser de HeNe, observaram que a intensidade do feixe de laser variava na ordem de segundos. Ao atingir o estado estacionário, notaram que o diâmetro final do feixe depois de atravessar a amostra era maior do que aquele antes da indução do referido efeito. Isto os levou a hipótese de um fenômeno térmico relacionado ao coeficiente de temperatura do índice de refração, que por sua vez altera o caminho ótico percorrido pelo laser. Devido à semelhança entre o fenômeno observado e uma lente esférica, convencionou-se chamar o efeito de Lente Térmica (LT). A Figura 5.1 mostra uma representação esquemática do experimento realizado [10].

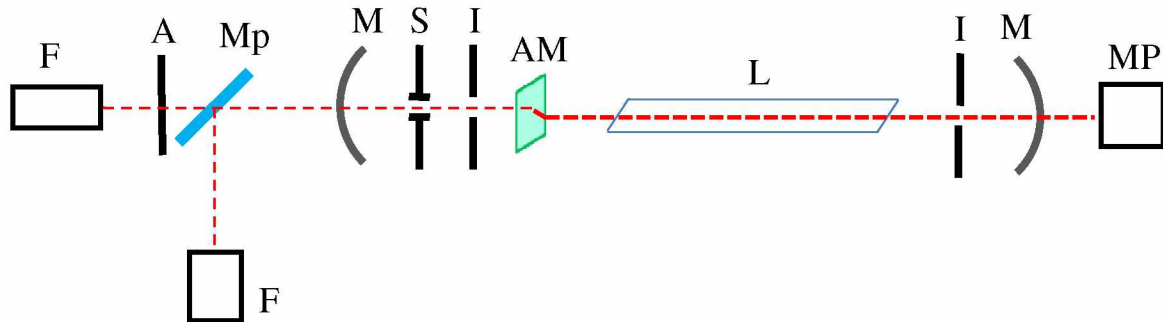


Figura 5.1: Representação esquemática da montagem experimental da primeira observação do efeito de LT. **F:** fotodiodos; **A:** abertura; **Mp:** espelho de reflexão parcial; **M:** espelhos; **I:** íris; **S:** obturador; **L:** tubo do laser; **AM:** amostra e **MP:** medidor de potência [10].

Um pouco mais tarde, na década de 70, Whinnery e Hu [46] mostraram que o efeito de LT poderia ser obtido fora da cavidade do laser, o que tornaria a realização do experimento mais simples tanto no ponto de vista teórico quanto experimental. A partir daí ao longo das últimas décadas as configurações experimentais de lente térmica foram sendo modificadas e aperfeiçoadas, tanto com o intuito de aumentar a sensibilidade da técnica quanto em procurar torná-la mais flexível do ponto de vista espectroscópico [13, 47, 48]. Vários arranjos experimentais foram propostos, porém a configuração mais sensível utilizada hoje é a configuração de feixe duplo no modo descasado [11]. Ela é composta de dois feixes lasers, um denominado feixe de excitação, que é usado para gerar a lente térmica, e outro de menor potência para provar a lente, denominado feixe de prova. Estes são arranjos de modo a sobreporem-se na amostra, sendo o diâmetro do feixe de prova é maior do que o de excitação, daí vem o significado do termo descasado. Esta é a configuração utilizada no desenvolvimento deste trabalho. A Figura 5.2 mostra a disposição dos lasers para a configuração da técnica de lente térmica de dois feixes em modo descasado e a relação entre os raios dos lasers no interior da amostra, onde: ω_{lp} é o raio do laser de prova na amostra, ω_{op} é o raio do laser de prova em sua cintura, ω_{oe} é o raio do laser de excitação em sua cintura.

Plano do
Detector

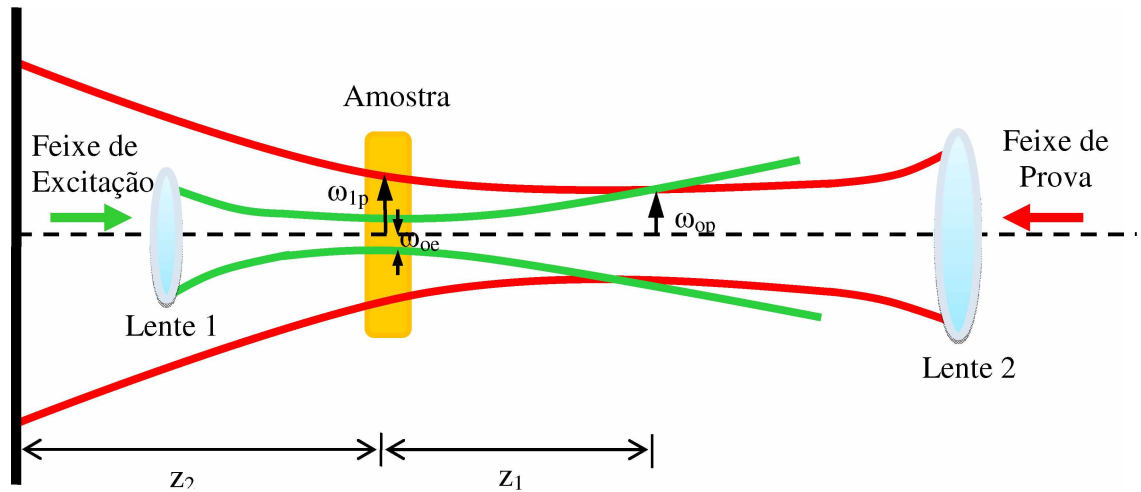


Figura 5.2: Representação dos feixes de lasers para o experimento de LT com feixe duplo no modo descasado. Onde ω_{1p} e ω_{oe} são os raios dos feixes de prova e de excitação na amostra respectivamente; ω_{op} é o raio do laser de prova em sua cintura; z_1 é a distância da cintura do feixe de prova até o centro da amostra e z_2 é a distância entre o centro da amostra e o detector.

Portanto, a energia proveniente de um feixe laser (gaussiano) incidente sobre a amostra, será absorvida pela mesma. Parte desta energia será convertida em calor via processos de decaimento não radiativo. Daí surgirá uma distribuição radial de temperatura na amostra semelhante ao perfil gaussiano da intensidade do laser (Figura 5.3). Este perfil de temperatura (que é proporcional à potência absorvida) poderá induzir uma variação no índice de refração que terá o mesmo perfil da variação da temperatura. Logo o que se tem é uma mudança no índice de refração da amostra. Essa distribuição espacial do índice de refração faz com que a amostra passe a agir como uma lente para o próprio feixe que a gerou, afetando assim a intensidade do mesmo. Como a amostra passa a ter características de uma lente, este efeito é então denominado de Lente Térmica, LT.

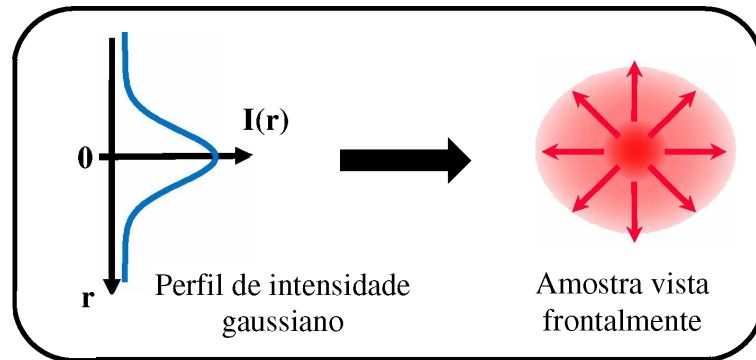


Figura 5.3: Esquematização da distribuição radial da temperatura na amostra semelhante ao perfil da intensidade do laser, que possui perfil gaussiano. As setas indicam a distribuição radial da temperatura, a qual é mais concentrada no centro.

Como mencionado, uma vez que o laser tratado aqui possui perfil gaussiano, quando a amostra absorve a energia proveniente do feixe laser incidente surge uma distribuição de temperatura na amostra que será semelhante ao perfil do laser. A Figura 5.4 mostra esta distribuição da temperatura em função da razão do raio da amostra em relação à cintura do feixe de excitação ω_e . Através desta figura pode-se observar que à medida que se aumenta o tempo de exposição do feixe de excitação na amostra obtém-se um aumento na variação da temperatura (ΔT). Este comportamento é visto até o ponto em que se obtenha um estado estacionário, ou seja, atingi-se um valor máximo de ΔT . Isto acontece quando a taxa de geração de calor, dentro da amostra, é igual a sua taxa de resfriamento.

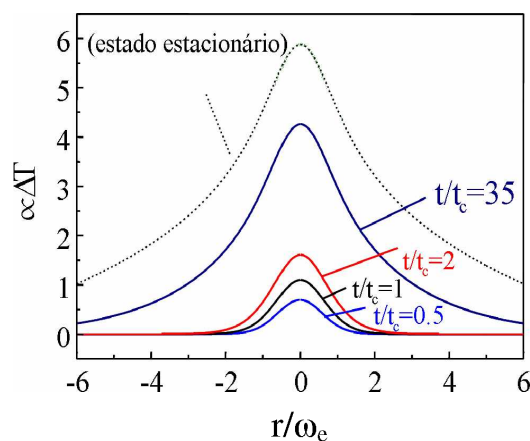


Figura 5.4: Distribuição radial da temperatura em função do raio da amostra (r) em relação à cintura do feixe de excitação. ΔT é a variação da temperatura.

O desenvolvimento da lente térmica ocorre tipicamente em intervalos de tempo da ordem de milissegundos, que é o período necessário para que o equilíbrio térmico, entre a geração de calor e sua difusão, seja alcançado. Porém quando outro feixe com o mesmo perfil do anterior, denominado feixe de prova, passar através da amostra, a variação do caminho óptico para cada raio que o compõe irá causar uma distorção na sua frente de onda, e o mesmo apresentará convergência ou divergência. Caso a variação do caminho óptico com a temperatura (ds/dT) induzida pelo laser seja menor que zero, $ds/dT < 0$, haverá a formação de uma lente divergente, enquanto que se $ds/dT > 0$, haverá a formação de uma lente convergente, como aparece ilustrado na Figura 5.5.

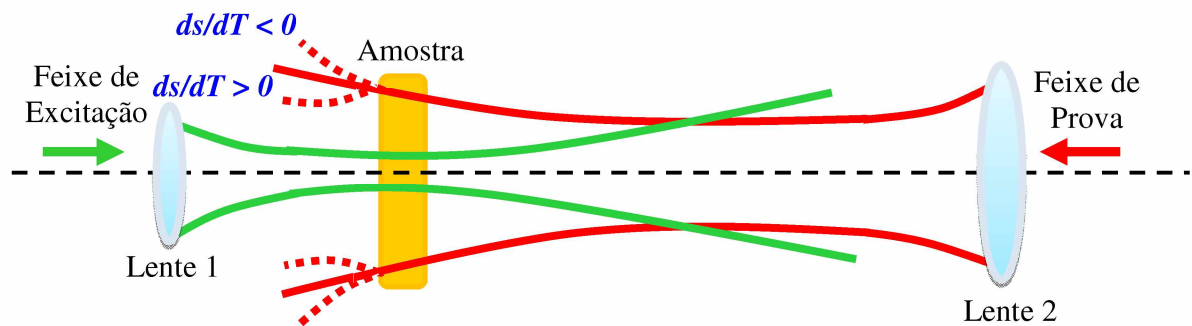


Figura 5.5: Desenho ilustrativo da formação da lente térmica no caso em que o coeficiente de variação caminho óptico com a temperatura (ds/dT) no comprimento de onda do laser de prova é maior que zero, ou seja, a lente formada é convergente, e quando o mesmo é menor que zero, ou seja, a lente formada é divergente.

Portanto, utilizando a técnica de LT e considerando o processo de interação da luz proveniente do laser com a amostra, torna-se possível determinar as propriedades ópticas e térmicas do material analisado, tais como a difusividade térmica, D , o coeficiente de variação do caminho óptico com a temperatura, ds/dT , o coeficiente de absorção óptica, A_e , a condutividade térmica, K , e no caso de amostras que luminescem a eficiência quântica de fluorescência, η . A difusividade térmica indica como o calor se difunde através de um material. Isto depende, por um lado, da condutividade térmica, K , ou da velocidade de condução da energia térmica no interior do material e, por outro lado, do calor específico, c_p , ou da quantidade de energia térmica necessária para aumentar a temperatura de determinado volume do material. Dessa forma tanto a difusividade quanto a condutividade térmica medem essencialmente o tempo de termalização do material, e estas propriedades são bastante dependentes das variáveis microestruturais e

composicionais, bem como das condições térmicas de fabricação do material. Por outro lado, o ds/dT descreve a distorção do feixe de prova induzida termicamente quando este passa pelo meio material. Finalmente, a eficiência quântica de fluorescência é uma das mais importantes propriedades ópticas de materiais luminescentes, uma vez que através desta é possível detectar o quanto da energia incidente no material está sendo emitida em forma de luz [42], e será melhor discutida mais adiante.

5.2 Modelo Teórico para Lente Térmica de Dois Feixes no Modo Descasado

Como já mencionado, os primeiros modelos de LT foram estudados por Leite e Gordon [10, 45], e posteriormente por Whinnery e Hu [46]. Nestes eles propunham um desenvolvimento teórico embasado em um modelo denominado de parabólico. Isso porque consideravam que a LT formada se comportava como uma lente fina e ideal, ou seja, usavam uma aproximação parabólica para descrever o perfil do índice de refração induzido na amostra após a formação da LT. Porém, este modelo apresentava algumas limitações já que não prevê os anéis de interferência que aparecem e podem ser observados durante o experimento de LT. Posteriormente Sheldon propôs um novo modelo de lente térmica [13], denominado de aberrante, fundamentado na teoria de difração de Fresnel e considerando a LT formada pela amostra com sendo de natureza aberrante. Neste modelo ele considera que ao atravessar a amostra o campo elétrico do feixe de laser pode ser tratado como se sofresse difração, e com isso podendo ser estudado pela teoria de difração de Fresnel. Dessa forma o modelo aberrante fornece uma descrição teórica mais realista do que o modelo parabólico, principalmente por descrever o sinal de LT no detector e prevê os anéis de interferência induzidos durante a formação da lente térmica. Este modelo de Sheldon foi desenvolvido tanto para a configuração que utiliza um único feixe laser quanto para a de dois feixes (feixe de prova e feixe de excitação), no último caso utilizando a LT no modo casado, tratamento onde ambos os feixes atingem a amostra com diâmetros iguais. Mais tarde este modelo foi aperfeiçoado por J. Shen [47, 48], propondo a LT de feixe duplo no modo descasado. Shen propôs este modelo baseando-se em sua observação experimental na qual o sinal de lente térmica no detector cresce com o aumento do raio do laser de prova em relação ao raio

do laser de excitação na amostra [49]. Em seu modelo ele considerou a amostra localizada em uma posição denominada z_l , geralmente dada por $\sqrt{3}z_c$ (posição esta localizada em relação à cintura do feixe de prova), local em que se encontrou um maior sinal de LT. Na Figura 5.2 é mostrada a distância da cintura do feixe de prova até o centro da amostra, z_l . Dessa forma, o modelo de Shen considerava a incidência de dois lasers com diâmetros diferentes sobre a amostra, substituindo então o modelo de Sheldon. Este modelo, utilizando os dois feixes no modo descascado desenvolvido por Shen, foi usado neste trabalho.

O desenvolvimento teórico do modelo aberrante segue os seguintes passos básicos:

1. Determinar a variação da temperatura na amostra $\Delta T(r,t)$, induzido pelo laser de excitação, através da equação de difusão de calor em um meio isotrópico.
2. Determinar a mudança no índice de refração devido à variação de temperatura.
3. Determinar a intensidade de campo elétrico resultante no detector.

As demonstrações dos itens citados acima se encontram nos apêndices A, B e C respectivamente.

Segundo o modelo, a variação na intensidade no centro do feixe de prova no campo distante causado pela lente térmica pode ser escrito da seguinte forma:

$$I(t) = I(0) \left\{ 1 - \frac{\theta}{2} \arctan \left[\frac{2mV}{((1+2m)^2 + V^2)(t_c/2t) + 1 + 2m + V^2} \right] \right\}^2. \quad (5.1)$$

A equação (5.1) descreve a variação temporal do sinal de LT no detector, e será a equação usada nos ajustes para os dados experimentais de LT deste trabalho. Sendo que $I(t)$ é o sinal transiente, $I(0)$ o sinal transiente quando t ou θ for zero, no qual θ é a diferença de fase induzida pelo feixe de prova após ter atravessado a amostra, $t_c = \frac{\omega_{oe}^2}{4D}$ é a constante de tempo característico de formação da lente térmica, ω_{oe} é o raio da cintura do feixe de excitação (no qual a amostra é posicionada), D a difusividade térmica do material analisado e os parâmetros m e V são dependentes da montagem experimental da técnica e são dados por $m = \left(\frac{\omega_{lp}}{\omega_{oe}} \right)^2$ e $V = \frac{z_l}{z_c}$,

quando $z_2 \gg z_c$. Com ω_{lp} sendo o raio do feixe de prova na posição da amostra, z_l a distância entre a cintura do feixe de prova até a posição da amostra, ou seja, distância entre as cinturas dos feixes de excitação e de prova (forma “descasada”), $z_c = \frac{\pi \omega_{op}^2}{\lambda}$ é a distância confocal do feixe de prova, λ_p o comprimento de onda do laser de prova e z_2 a distância da amostra até o detector que fará a leitura do sinal transiente.

O parâmetro θ que aparece na equação (5.1) é proporcional a diferença de fase induzida pela lente térmica e é expresso por:

$$\theta = -\frac{P_e A_e l_{eff}}{K \lambda_p} \left(\frac{ds}{dT} \right) \varphi. \quad (5.2)$$

A equação acima normalmente também é escrita da forma [50]:

$$\Theta = -\frac{\theta}{P_e A_e l_{eff}} = \frac{1}{K \lambda_p} \left(\frac{ds}{dT} \right) \varphi = C \varphi. \quad (5.3)$$

Sendo $C = (K \lambda_p)^{-1} (ds / dT)$, P_e a potência de excitação do laser, $l_{eff} = [1 - \exp(-A_e l_o)] / A_e$ é o comprimento efetivo da amostra, com l_o sendo a espessura real da amostra, $K = D \rho c_p$ a condutividade térmica e φ a fração da energia absorvida pela amostra transformada em calor.

A Figura 5.6 mostra uma simulação do sinal de lente térmica tanto para o caso da formação de uma lente convergente (Figura 5.6 (a)), tanto para a lente divergente (Figura 5.6 (b)). O sinal de lente térmica depende principalmente das características do material que se está utilizando.

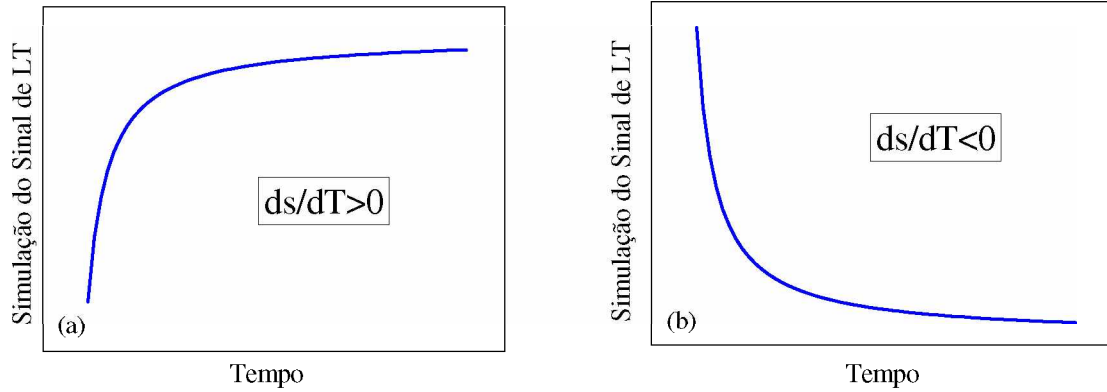


Figura 5.6: Simulação do sinal de lente térmica: (a) convergente e (b) divergente.

Se fizermos $m = 1$ na equação (5.1), que é o caso de um arranjo experimental de feixe simples ou com feixe duplo no modo casado, a expressão torna-se:

$$I(t) = I(0) \left\{ 1 - \frac{\theta}{2} \arctan \left[\frac{2V}{(9 + V^2)(t_c/2t) + 3 + V^2} \right] \right\}^2. \quad (5.4)$$

Pode-se observar que a intensidade do feixe é dependente também da posição da amostra além do tempo. A dependência com a posição acontece através do parâmetro V . Logo se há uma variação em V , ocorrerá uma variação também da curvatura da frente de onda na amostra e, portanto uma variação na intensidade. Assim a LT mede diretamente a variação do caminho óptico do feixe de prova com relação a temperatura, o que fará que surja uma fase adicional. Portanto, pode-se concluir que quanto maior for a variação de fase adicional, mais forte é o sinal de Lente Térmica.

Para o caso do estado estacionário ($t \gg t_c$) e $m = 1$ o sinal de lente térmica torna-se:

$$\frac{I(0) - I(\infty)}{I(\infty)} = \left[\frac{1}{1 - \frac{\theta}{2} \arctan \left[\frac{2V}{3 + V^2} \right]} \right]^2 - 1. \quad (5.5)$$

Derivando a equação acima, em relação a V e igualando-a a zero, encontramos que o sinal de LT é maximizado quando: $V = \pm\sqrt{3}$.

Na simulação feita com a equação (5.5), com $t \rightarrow \infty$, obtém-se uma curva antissimétrica (Figura 5.7) característica do efeito de lente térmica, e que demonstra a dependência do efeito com a posição da amostra.

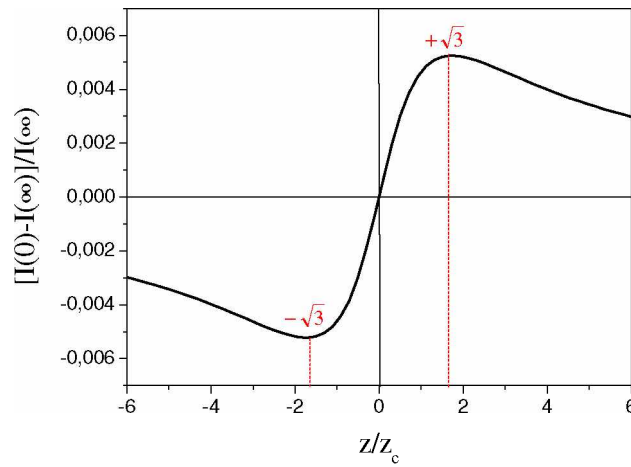


Figura 5.7: Dependência da Intensidade com a posição da amostra para o modelo teórico de lente térmica de feixe único, com $\theta = 0,01$.

Através do gráfico acima pode-se observar a posição de máximo/mínimo da lente térmica centrada em $+\sqrt{3}/-\sqrt{3}$. A curva também é sensível ao sinal de θ e, portanto de ds/dT . Caso $\theta < 0$ as posições de máximo e mínimo na Figura 5.7 se invertem.

Como considerações finais vale ressaltar que para este modelo de lente térmica no modo descasado primeiramente proposto por Shen, é necessário considerar a amostra com dimensões infinitas, na direção radial. A espessura da amostra deve ter dimensões pequenas comparadas com a distância confocal tanto do laser de prova quanto do laser de excitação. A potência do laser de prova deve ser bem menor do que a do laser de excitação, evitando-se assim a formação de uma lente térmica adicional.

5.3 Montagem experimental da Lente Térmica

Na Figura 5.8 está esquematizada a montagem experimental da LT. Nos experimentos foi usado um laser de argônio operando nos seguintes comprimentos de onda: 457 e 514 nm. E como laser de prova para todas as amostras foi usado um laser de HeNe operando em 632 nm com uma potência de aproximadamente 3 mW.

O feixe de excitação é inicialmente focalizado por duas lentes convergentes, L_1 e L_2 ($f = 3,5$ cm) para que fosse colimado, e entre estas é posicionado o chopper. Antes de incidir na amostra o feixe do laser passa através de uma terceira lente convergente L_3 com $f = 15$ cm. Esta lente também é usada para fazer um ajuste fino nas direções vertical e horizontal, garantindo que o laser de excitação sobreponha o de prova, maximizando o sinal de LT. A amostra é posicionada na cintura do feixe de excitação onde a intensidade é máxima e ligeiramente deslocada em relação à cintura do feixe de prova, como ilustrado na Figura 5.2. O tempo de exposição da amostra ao feixe de excitação é controlado através de um *chopper*, que trabalha em uma frequência de aproximadamente 3 Hz (frequência tomada de acordo com o tempo de resposta das amostras analisadas). O feixe de excitação após passar pela amostra é captado por um detector D_1 , que é usado como mecanismo de disparo para iniciar a aquisição dos dados à partir do início da formação da lente térmica. Porém, a referência pode também ser obtida diretamente do *chopper*. O feixe do laser de prova (HeNe), é focalizado através de uma lente convergente L_4 de foco maior ($f = 25$ cm) do que a utilizada para o laser de excitação, e esta é posicionada de forma que os feixes (excitação e prova) se encontrem na forma descasada (Figura 5.2). O alinhamento destes feixes é feito de forma que eles se cruzem em um pequeno ângulo de aproximadamente 2° . Após passar pela amostra o feixe de prova percorre um longo caminho (de aproximadamente 2m) antes de chegar ao detector D_2 , garantindo assim a condição de detecção no campo distante proposta no modelo teórico de LT ($z_2 \gg z_c$). Para tal utilizam-se os espelhos M_4 , M_5 e M_6 . Uma íris é colocada bem à frente do detector D_2 fazendo com que apenas o centro do feixe de prova seja monitorado. O sinal de LT fornecida pelo feixe de prova é então captado através de uma placa de aquisição de dados em um computador para então se fazer a análise dos dados. No nosso experimento as lentes L_3 e L_4 e a amostra foram posicionadas sobre um trilho óptico garantindo assim uma maior liberdade para ajuste dos mesmos.

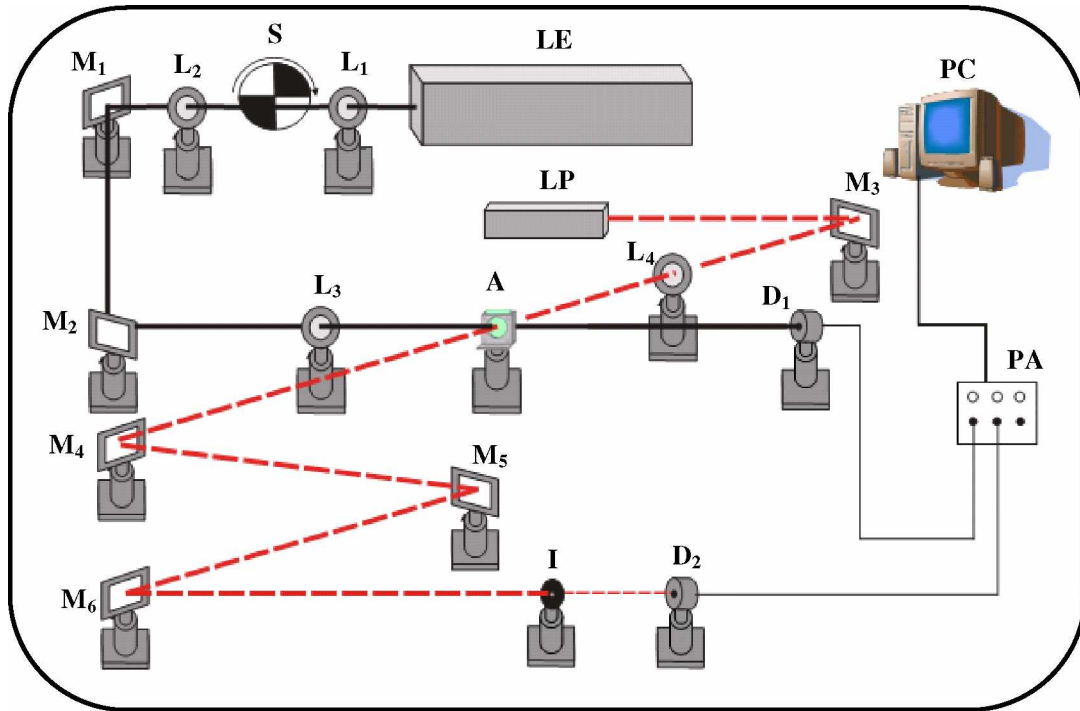


Figura 5.8: Esquemática da montagem do aparato experimental de LT. Onde **LE** é o laser de excitação, **LP** é o laser de prova (HeNe), **A** é a amostra, **S** é o *chopper*, **L_i** são as lentes, **M_i** são os espelhos, **D_i** os detectores, **I** a íris, **PA** é a placa para aquisição de dados e **PC** o computador para de análise de dados [51].

Vale ressaltar que uma característica básica e indispensável no experimento de lente térmica é a determinação dos parâmetros m e V (já citados na teoria descrita anteriormente), que serão calculados mais adiante. É importante lembrar que esses parâmetros são únicos para cada montagem e que qualquer alteração da mesma estes devem ser recalculados.

5.4 Determinação dos parâmetros experimentais para LT

Para determinar os parâmetros m e V para a configuração descasada no experimento de lente térmica, inicialmente foi encontrado o raio da cintura dos feixes de prova e excitação (ω_{oe} e ω_{op}), que estão na seção 4.7.2.

Na teoria sobre feixe gaussiano foi visto que o raio do feixe a uma distância z a partir da sua cintura tem a forma: $\omega(z) = \omega_o \left[1 + V^2 \right]^{\frac{1}{2}}$. Portanto tendo obtido os valores da cintura dos

feixes de prova e excitação, torna-se possível determinarmos os parâmetros m e V . Na Tabela 5.1 a seguir estão os valores de todos os parâmetros calculados:

Tabela 5.1: Valores dos parâmetros geométricos utilizados no experimento de LT. O laser de HeNe foi mantido fixo como laser de prova. λ_{exc} é o comprimento de onda do laser de excitação, ω_{oe} e ω_{op} é a cintura de feixe do laser de excitação e prova, respectivamente, e ω_p é a cintura de feixe na posição da amostra.

λ_{exc} (nm)	z_l (cm)	ω_{oe} (μm)	ω_{op} (μm)	ω_p (μm)	$m = \left(\frac{\omega_{op}}{\omega_{oe}} \right)^2$	$V = \frac{z_l}{z_c}$
457	6,8	33,9	88,6	177,8	27,4	1,7
514	6,2	36,8	88,6	166,4	20,5	1,6

Portanto, resumindo, para a realização do experimento de LT deve-se adotar os seguintes passos:

1. Determinar as cinturas de feixe dos lasers de excitação e de prova (ω_{oe} e ω_{op}), e o raio do laser de prova na posição da amostra, ω_p , bem como a posição da amostra ao feixe de prova, z_l , e a partir daí calcular os parâmetros m e V . Caso o parâmetros V seja muito distinto de 1,73 o que se deve fazer é mover a lente do feixe de prova e recalculá-lo o mesmo.
2. Alinhar ambos os feixes (de prova e excitação), de maneira que estes se cruzem em um ângulo de aproximadamente 2° , e sempre garantir que um sobreponha o outro ao atravessarem a amostra.
3. Posicionar a amostra na cintura do feixe de excitação.
4. Fazer com que o feixe de prova seja centralizado ao chegar ao detector, garantindo que o mesmo esteja a aproximadamente 2 m de distância após incidir a amostra, concordando dessa forma com a teoria de campo distante. Para a maximização do sinal foi utilizado um multímetro acoplado ao detector.

5.5 Calibração do experimento de Lente Térmica

Para calibração do sistema e garantia de otimização foi utilizado água, visto que suas propriedades fototérmicas são largamente conhecidas. Nesta foi adicionado uma quantidade ínfima de azul de metileno para que o sinal da LT fosse ampliado. Isso acontece porque ao adicionar o corante o feixe de luz incidente passa a ser fortemente absorvido. O corante, por sua vez, transfere esta energia para a água na forma de calor, aumentando assim o sinal de LT. Nesta medida, tomamos o cuidado de usar uma quantidade pequena de azul de metileno, para que não houvesse modificações nas propriedades fototérmicas da água. Como a água não é fluorescente a fração de energia transformada em calor é igual à unidade.

Para a medida de LT na água foi necessário confeccionar uma cubeta com lâminas de vidro que é mostrada na Figura 5.9.

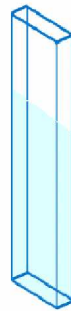


Figura 5.9: Ilustração da cubeta usada para medir LT na água.

A Figura 5.10 mostra o sinal de LT para a água, excitado em 514 nm na qual o ajuste foi feito a partir da equação (5.1). Através deste ajuste da evolução temporal do sinal $I(t)$ é possível obter o tempo característico de formação da LT, no qual é dado por: $t_c = \frac{\omega_{oe}^2}{4D}$, bem como o parâmetro θ . Para a água a difusividade térmica corresponde a aproximadamente $1,4 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$. Portanto, para a configuração experimental utilizada pode-se calcular o tempo característico teórico que é $t_c = 2,41 \text{ ms}$. Este valor está de bom acordo com o t_c encontrado através do ajuste que é igual a $2,37 \text{ ms}$.

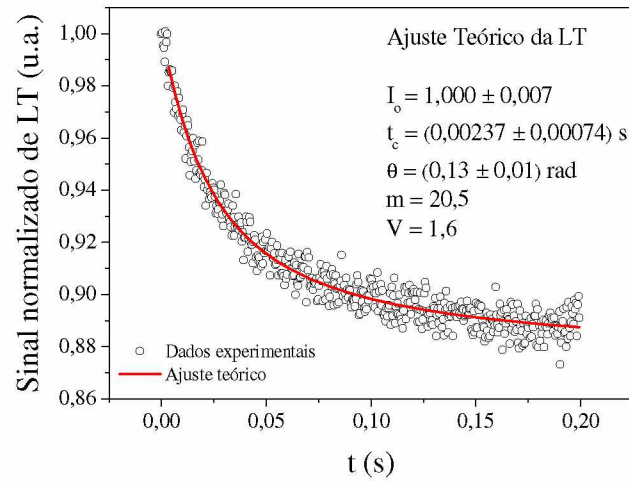


Figura 5.10: Sinal de LT para a água com o azul de metileno com $\lambda_{\text{exc}} = 514 \text{ nm}$, na qual o tempo de característico da LT (t_c) é dado por 2,37 ms.

Pode-se notar através do gráfico acima que para a água $ds/dT = dn/dT < 0$, ou seja o coeficiente de variação índice de refração é menor que zero. O mesmo procedimento foi realizado para calibração da LT com o laser de excitação operando em 457 nm.

5.6 Resultados de LT

Nesta seção serão apresentados os resultados obtidos com a técnica de lente térmica.

5.6.1 Neodímio

Para medidas de LT nas amostras dopadas com neodímio foi usado o laser de Ar^+ para excitar as amostras, com o comprimento de onda de 514 nm. Na Figura 5.11 é apresentado um gráfico do sinal de LT normalizado em função do tempo para as amostras das matrizes PAN e BAN dopadas com 3,0 (wt%) de Nd_2O_3 , de onde utilizando o ajuste teórico foram obtidos os

valores de θ (diferença de fase do feixe de prova provocada pela LT) e t_c (tempo característico de formação da LT).

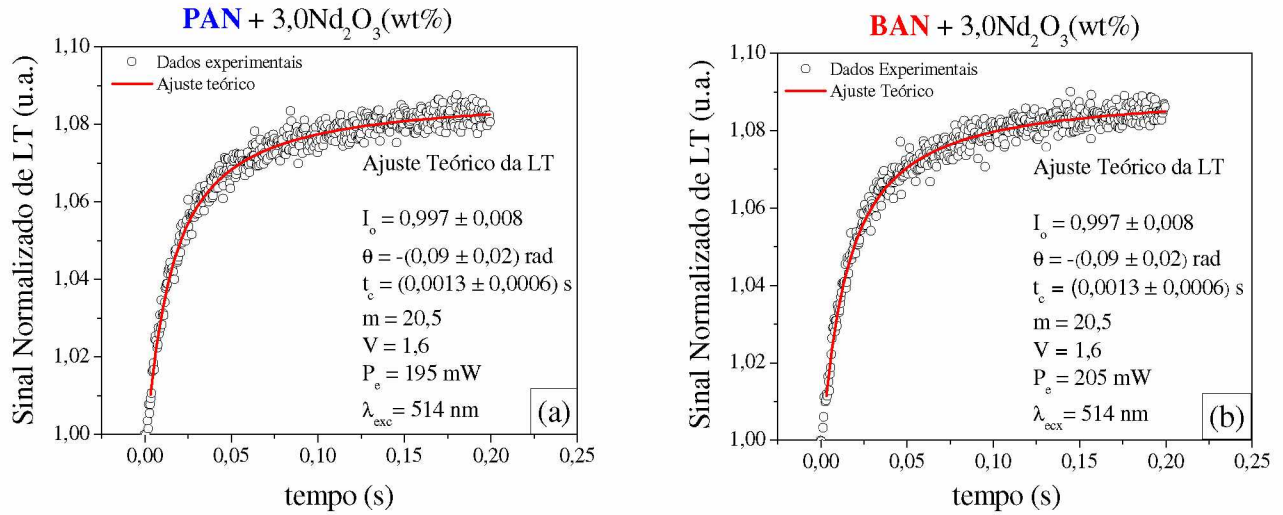


Figura 5.11: Transiente de lente térmica normalizado para as matrizes vítreas (a) PAN e (b) BAN dopadas com 3,0 (wt%) de Nd_2O_3 . O comprimento de onda de excitação utilizado foi em 514 nm, cuja cintura de feixe vale 36,8 μm e P_e é a potência de excitação.

Através do sinal de LT obtido acima podemos observar que para ambas as matrizes a formação da lente térmica foi convergente ($ds/dT > 0$), ou seja houve um efeito de auto-focalização do feixe após atravessar a amostra.

As medidas de LT foram inicialmente realizadas para todas as amostras de ambas as matrizes PAN e BAN, dopadas com concentrações crescentes de Nd_2O_3 . Para cada amostra foi obtido o sinal de LT para cerca de 5 potências diferentes. A Figura 5.12 apresenta os gráficos da diferença de fase do feixe de prova (θ) dividido pelo comprimento efetivo das amostras (l_{eff}) em função da potência de excitação para as matrizes PAN e BAN dopadas com concentrações crescentes de Nd_2O_3 . Como vimos acima a formação da lente térmica foi convergente ($ds/dT > 0$), assim o valor da diferença de fase (θ) é negativo, por isso para plotar os gráficos foi considerado o módulo de θ .

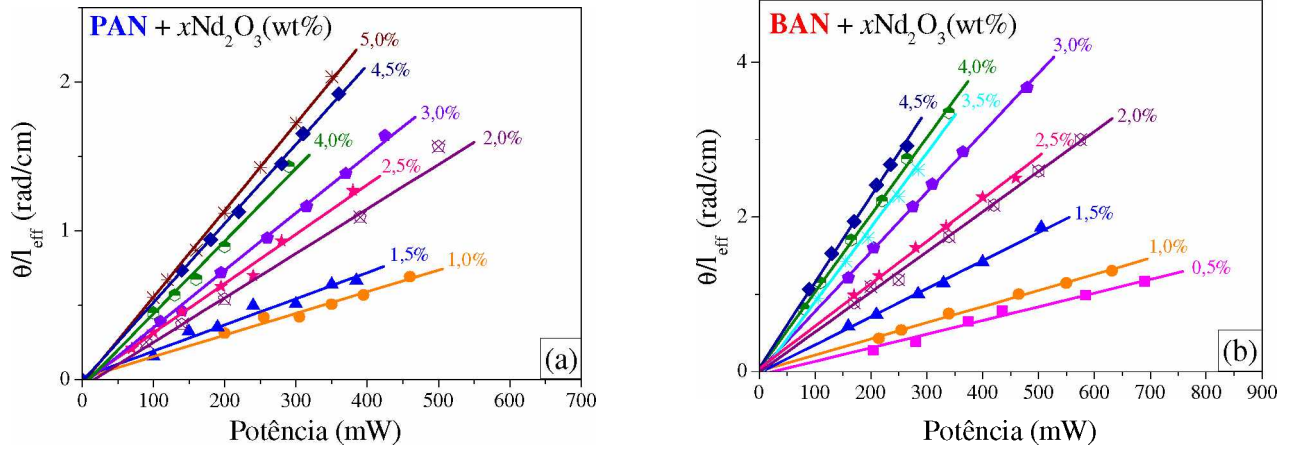


Figura 5.12: Diferença de fase (θ) normalizada pela espessura efetiva das amostras (l_{eff}) das matrizes (a) PAN e (b) BAN, obtidos através das medidas de LT resolvidas no tempo, com $\lambda_{exc} = 514$ nm, para diferentes concentrações de Nd_2O_3 em função da potência de excitação. O comprimento do laser de prova é 632 nm e o valor de θ está em módulo.

Através dos gráficos da Figura 5.12 pode-se notar que com o aumento da concentração de Nd_2O_3 os valores de θ/l_{eff} aumentam, dessa forma pode-se concluir que quanto maior a concentração de neodímio maior é o efeito de LT, ou seja, para as amostras mais concentradas com íons de neodímio há uma maior geração de calor. Também pode ser notado que os valores de θ aumentam linearmente em função da potência, o que evidência que estamos trabalhando no regime em que o modelo teórico é aplicável, ou seja variações pequenas de fase (ver Apêndice C). O valor do l_{eff} foi usado ao invés do l_o (espessura da amostra), a fim de minimizar os erros uma vez que só se deve usar a aproximação $l_o \sim l_{eff}$ quando os valores de $A_e l_o < 1$ [52], o que não é o caso das amostras utilizadas neste trabalho.

Com os dados obtidos pela LT também foi possível calcular para ambas as matrizes dopadas com neodímio a difusividade térmica, D , que está relacionada com t_c por $D = \frac{\omega_{oe}^2}{4t_c}$. A

Figura 5.13 mostra aos valores obtidos de D para tais matrizes.

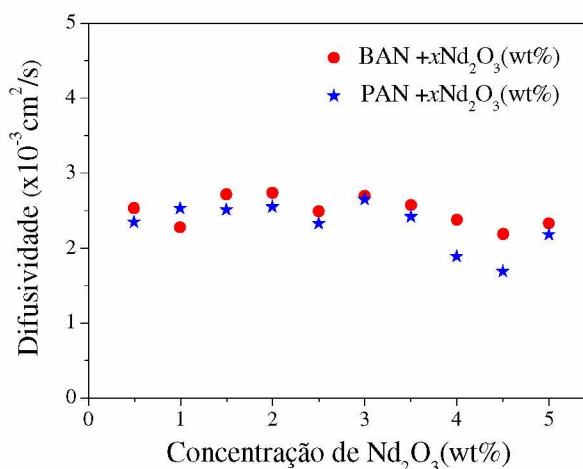


Figura 5.13: Difusividade térmica (D) em função da concentração de Nd_2O_3 para as matrizes BAN e PAN. Sendo que $\lambda_{exc} = 514 \text{ nm}$ e a cintura do feixe de excitação (ω_{oe}) é dada por $\omega_{oe} = 36,8 \text{ }\mu\text{m}$.

Através da Figura 5.13 pode-se notar que os valores da difusividade térmica tanto para PAN quanto para matriz BAN dopadas com neodímio são valores bem próximos. Para a matriz PAN $D = (2,3 \pm 0,1) \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$, e para a matriz BAN, $D = (2,5 \pm 0,1) \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$. Pode-se perceber que os valores na difusividade térmica não variam significativamente em função da concentração de dopante que foi adicionado às matrizes. Assim, pode-se concluir que a quantidade de íons de neodímio que foi adicionada nas mesmas não mudou as propriedades das matrizes hospedeiras. Portanto, como esperado, os valores da difusividade térmica dependem estritamente das propriedades da matriz vítrea. Entretanto, em algumas amostras da matriz PAN pode-se notar pequenos desvios nos valores da difusividade térmica. Uma das causas justificáveis para estes desvios deve-se ao método usado neste trabalho para polir as amostras, uma vez que através deste não se consegue obter um paralelismo perfeito das mesmas.

5.6.2 Praseodímio

Para medidas de LT nas amostras dopadas com praseodímio foi usado o mesmo laser de Ar^+ para excitar as amostras, porém mudou-se o comprimento de onda para 457 nm . Na Figura 5.14 é mostrado os gráficos com sinal transiente normalizado da LT em função do tempo para as

matrizes PAN e BAN dopadas com 3,0% de Pr_6O_{11} , cuja potência de excitação são 127 e 112 mW, respectivamente.

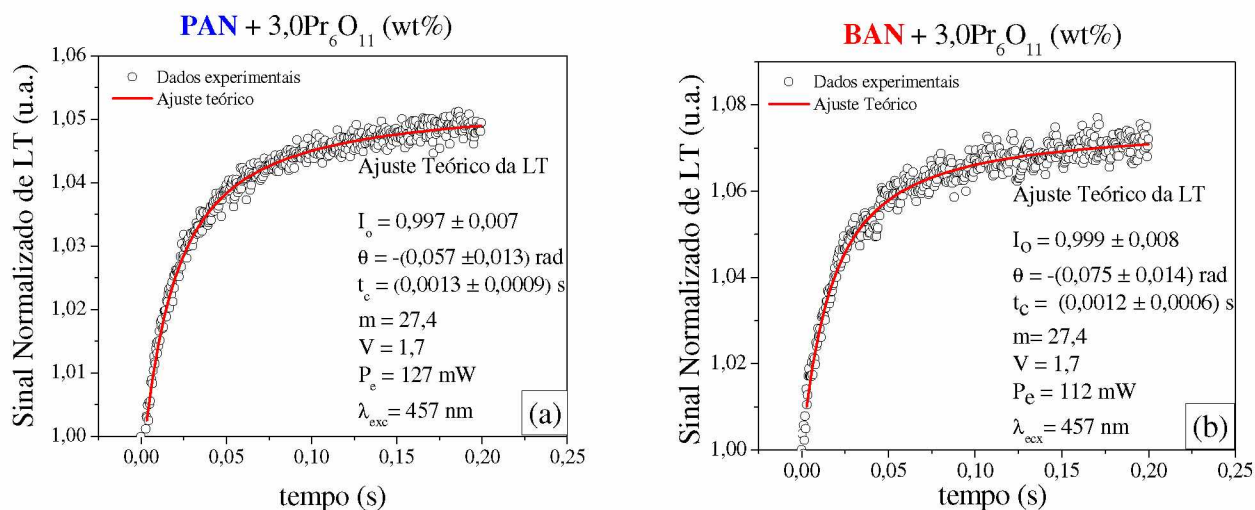


Figura 5.14: Transiente normalizado de Lente térmica para as matriz vítreas (a) PAN e (b) BAN dopadas com 3.0 (wt%) de Pr_6O_{11} . O comprimento de onda de excitação utilizado foi em 457 nm, cuja cintura de feixe vale 33,9 μm e P_e é a potência de excitação.

Analisando os gráficos das Figuras 5.11 e 5.14 e comparando-as, pode-se observar que os valores do tempo característicos da LT (t_c) para a matriz PAN e BAN praticamente não se alteram, mesmo estas sendo dopadas com íons terras raras distintos. Este fato já era o esperado, uma vez que a quantidade de dopante (íons de neodímio e praseodímio) inseridos em ambas as matrizes foi bastante pequeno. Desta forma o valor de t_c é um dado que depende apenas das matrizes hospedeiras, PAN e BAN.

Da mesma forma como foi feito para as amostras dopadas com neodímio para estas amostras dopadas com praseodímio foi obtido o sinal de LT para cerca de cinco potências diferentes para cada uma das amostras. A Figura 5.15 apresenta os gráficos da diferença de fase do laser de prova (θ) dividido pelo comprimento efetivo das amostras (l_{eff}) em função da potência de excitação para as matrizes PAN e BAN dopadas com diferentes concentrações (variando entre 0,5 a 5,0 wt%) de Pr_6O_{11} .

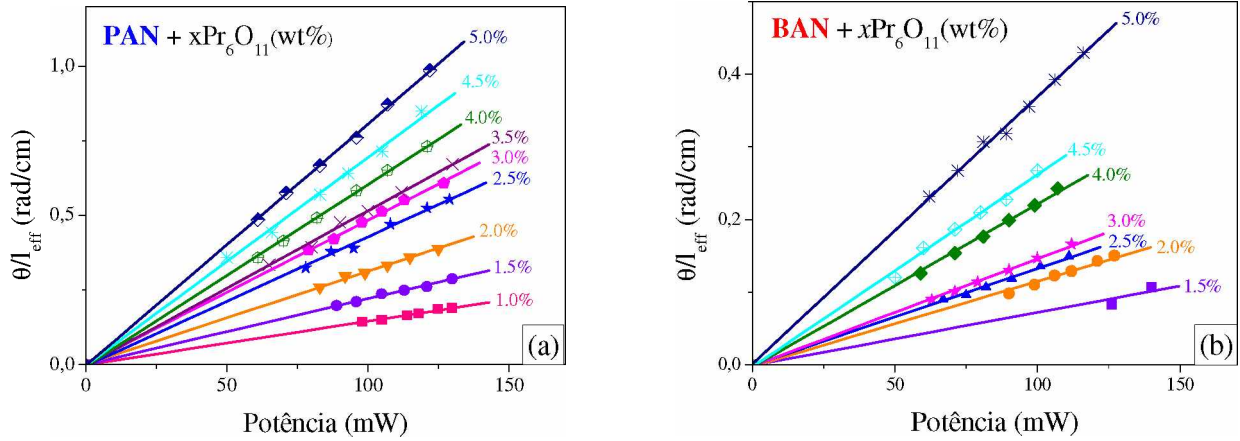


Figura 5.15: Diferença de fase (θ) normalizada pela espessura efetiva das amostras (l_{eff}) das matrizes (a) PAN e (b) BAN, obtidos através das medidas de LT resolvidas no tempo, com $\lambda_{exc} = 457$ nm, para diferentes concentrações de Pr_6O_{11} em função da potência de excitação. O comprimento do laser de prova é 632 nm e o valor de θ está em módulo.

Da mesma maneira que ocorrido para as amostras dopadas com neodímio pode-se observar através da Figura 5.15 que à medida que se aumenta a concentração de dopante (Pr_6O_{11}) os valores de θ/l_{eff} também aumentam, dessa forma pode-se concluir que quanto maior a concentração de dopante, maior é a taxa de conversão de calor nas amostras.

Para estas amostras dopadas com praseodímio foi usado o laser operado em 457 nm, porém neste comprimento de onda se tem uma restrição quanto ao aumento da potência do laser, conseguindo-se atingir potências de no máximo 150 mW. Por isso para a amostra menos dopada (com concentração de 0,5 wt% de Pr_6O_{11}), no qual se tem um menor coeficiente de absorção óptica, não foi possível obter sinal de LT.

Com os dados obtidos pela LT foi calculada a difusividade térmica (D), para ambas as matrizes dopadas com praseodímio. A Figura 5.16 mostra aos valores obtidos de D (cm^2/s).

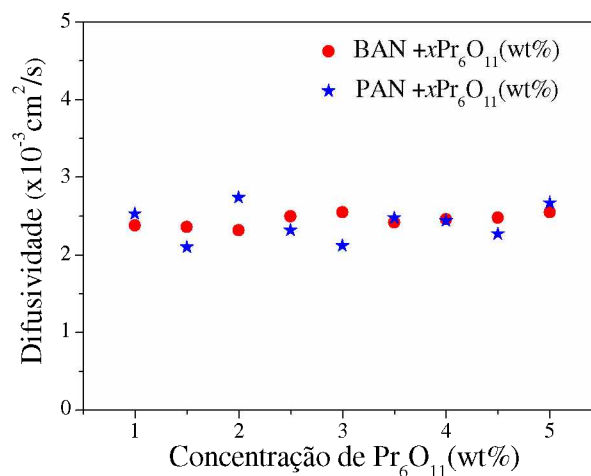


Figura 5.16: Difusividade térmica (D) em função da concentração de Pr_6O_{11} (wt%) para as matrizes BAN e PAN. Sendo que $\lambda_{exc} = 457 \text{ nm}$ e a cintura do feixe de excitação (ω_{oe}) é dada por $\omega_{oe} = 33,9 \text{ }\mu\text{m}$.

O valor da difusividade térmica para a matriz PAN dopada com praseodímio foi $D = (2,4 \pm 0,1) \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$, e para a matriz BAN $D = (2,5 \pm 0,1) \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$. Alguns dos resultados apresentaram alguns desvios, este como já mencionado se deve ao fato do não paralelismo das amostras. Outro fato a ser destacado é que ao compararmos os valores da difusividade térmica para ambas as matrizes dopadas com diferentes íons terras pode-se notar que o valor da difusividade permanece praticamente o mesmo. Isso já era esperado uma vez que nestas matrizes vítreas foram adicionadas pequenas porcentagens de íons terra raras, portanto as propriedades do vidro não são alteradas.

Os valores encontrados para a difusividade destes materiais estão de bom acordo com valores encontrados na literatura. Por exemplo, os vidros Q-98 e Q-100, bem como o vidro LG-750 que aparecem na Tabela 5.2 são vidros comerciais fosfatos. Comparando os valores da difusividade destes vidros com a amostra vítrea PAN (que também trata-se de um vidro fosfato), percebemos que os valores de D encontrados para o vidro PAN está em bom acordo com vidros comerciais encontrados na literatura. Na Tabela 5.2 aparecem listados alguns valores de difusividade térmica retirados da literatura [7].

Tabela 5.2: Valores de difusividade térmica para alguns vidros retirados da literatura. * Amostras deste trabalho.

Amostra	Difusividade Térmica ($10^3 \text{ cm}^2/\text{s}$)
Q-98 (Kigre)	2,2
Q-100 (Kigre)	2,1
LG-750	2,9
ZBLAN	2,6
GaLaS	2,7
PAN	2,4*
BAN	2,5*

5.6.3 Valores da Condutividade Térmica (K) e do Coeficiente de Variação do Caminho Óptico com a Temperatura (ds/dT)

Uma vez tendo obtido os valores da difusividade térmica é possível calcular os valores da condutividade térmica para estas amostras. Sabendo que $K = D\rho c_p$, e tendo determinado os valores da densidade (seção 4.1), do calor específico (seção 4.2) e da difusividade térmica, os gráficos da Figura 5.17 mostram os valores encontrados da condutividade térmica para as matrizes vítreas PAN e BAN dopadas com (a) neodímio e (b) praseodímio.

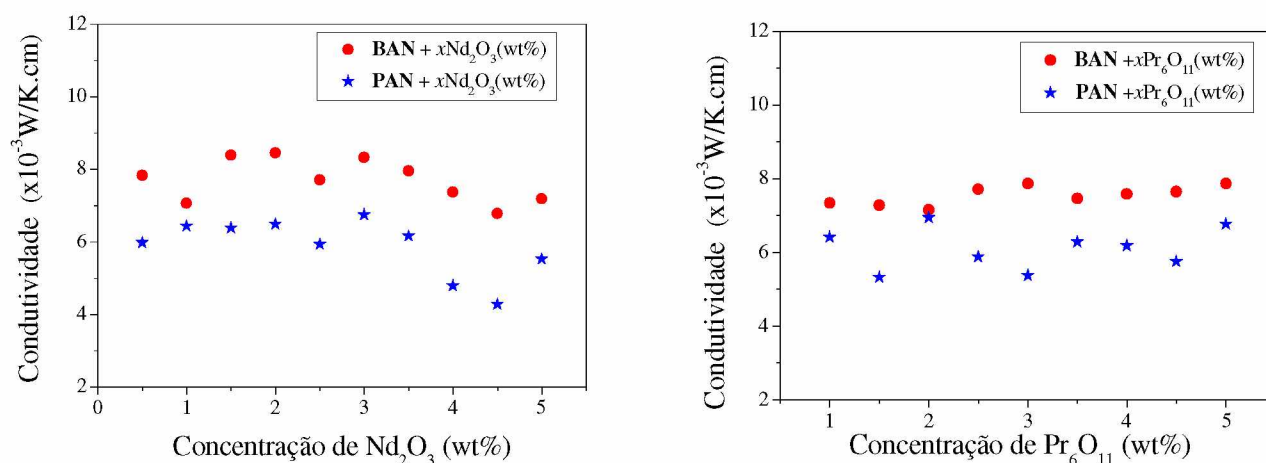


Figura 5.17: Condutividade térmica (K) em função da concentração de (a) Nd₂O₃ e (b) Pr₆O₁₁ (wt%) para as matrizes BAN e PAN. Sendo que $\lambda_{exc} = 514$ nm para as amostras dopadas com neodímio e $\lambda_{exc} = 457$ nm, para as amostras dopadas com praseodímio.

À partir dos gráficos acima pode-se concluir que o valor médio da condutividade térmica para a matriz PAN é $K = (5,9 \pm 0,3) \times 10^{-3} \text{ W/K} \cdot \text{cm}$, e para a matriz BAN é $K = (7,6 \pm 0,1) \times 10^{-3} \text{ W/K} \cdot \text{cm}$. Alguns dos resultados apresentaram desvios, isto se deve aos erros experimentais cometidos. Assim como ocorrido para os valores da condutividade térmica, podemos verificar que os valores de K dependem estritamente da matriz vítrea hospedeira, uma vez a quantidade de dopante inseridas nestas matrizes foi pequena o suficiente para não alterar as propriedades da matriz.

Os valores encontrados para K da matriz PAN estão em bom acordo com os valores para vidros fosfatos encontrados na literatura [7, 53]. No entanto os valores de K para a matriz BAN foram maiores devido ao fato do valor do calor específico encontrado para estas amostras ser relativamente alto devido ao caráter higroscópico da mesma.

Uma vez tendo encontrado os valores da condutividade térmica para as matrizes vítreas PAN e BAN, torna-se possível determinarmos o coeficiente de variação no caminho óptico em função da temperatura (ds/dT) através da equação (5.2), uma vez que todos os outros parâmetros são conhecidos.

Dessa forma os valores médios encontrados para ds/dT para a matriz vítrea PAN foi $1,3 \pm 0,5 \times 10^{-6} / \text{K}$ e para a matriz BAN foi de $2,0 \pm 0,4 \times 10^{-6} / \text{K}$.

Na Tabela 5.3 estão apresentados os valores da difusividade, D , condutividade, K , calor específico, c_p , densidade, ρ , da constante C ($C = (K\lambda_p)^{-1}(ds/dT)$) e do coeficiente de variação do caminho óptico, ds/dT , para as matrizes PAN e BAN e também para alguns vidros encontrados na literatura [7, 53].

Tabela 5.3: Valores da difusividade (D), calor específico (c_p), densidade (ρ), condutividade (K), coeficiente de variação do caminho óptico em função da temperatura (ds/dT) e da constante C para alguns vidros fosfatos retirados da literatura e para as matrizes PAN e BAN [7, 53].

Amostra	D ($10^{-3}\text{cm}^2/\text{s}$)	c_p (J/g.K)	ρ (g/cm ³)	K (10^{-3}W/cm.K)	ds/dT ($10^{-6}.\text{K}^{-1}$)	$C = (K\lambda_p)^{-1} \frac{ds}{dT}$ (W ⁻¹)
Q-98 (Kigre)	2,2	0,8	3,1	5,5	1,31	3,76
Q-100 (Kigre)	2,1	0,8	3,2	5,4	1,43	4,18
LG-750	2,9	0,72	2,83	6,0	-	-
PAN*	2,4	0,91	2,8	5,9	1,3	3,63
BAN*	2,5	1,29	2,5	7,6	2,0	4,14

Pela tabela nota-se que os valores da difusividade (D), condutividade (K), ds/dT e o parâmetro C para o vidro PAN estão próximos aos vidros fosfatos (Q-98, Q-100 e LG-750) encontrados na literatura. Entretanto observa-se que o valor da condutividade térmica do vidro BAN é aproximadamente 30% maior que o do vidro PAN. Isso é justificado pelo fato do calor específico determinado para esta matriz ser maior devido a presença de água neste vidro. Diante deste fato, podemos concluir que esta matriz BAN deve ser descartada uma vez que sua higroscopicidade inviabiliza sua aplicação em dispositivos óticos. Também podemos observar que todos os valores calculados de ds/dT são positivos, o que significa que estas matrizes se comportam como lentes convergentes. Por fim, é de chamar a atenção o parâmetro C , que é proporcional a ds/dT (que está relacionado à deformação da frente de onda) e é inversamente proporcional a condutividade térmica (que está relacionado com a capacidade do material em conduzir calor). Então para aplicações em dispositivos de alta potência, espera-se utilizar materiais que apresentem o menor valor de C possível (os chamados materiais atérmicos).

Portanto, dos dados da Tabela 5.3 percebe-se que o vidro PAN apresenta características bastante próximas de vidros comerciais.

Capítulo 6

Eficiência Quântica de Fluorescência (η)

A eficiência quântica de fluorescência (η) é considerada uma das mais importantes, dentre as várias, propriedades ópticas de materiais fluorescentes. Por exemplo, em lasers de estado sólido, o meio ativo usualmente trata-se de um vidro ou cristal dopados com íons terras-raras. Para garantir um bom rendimento estes lasers necessitam apresentar uma alta taxa de emissão de radiação, ou seja, tanto a luz absorvida quanto o η precisam ser máximos. Dessa forma a determinação do valor da eficiência quântica de fluorescência para materiais que luminescem torna-se de grande importância [54, 55].

Geralmente η é definida como a razão entre a taxa de emissão radiativa e a taxa total de emissão de um dado nível:

$$\eta = \frac{W_R}{W_T} = \frac{\tau_{\text{exp}}}{\tau_{\text{rad}}}. \quad (6.1)$$

Sendo W_R , a taxa de decaimento radiativo, W_T a taxa de decaimento total, τ_{exp} é o tempo de vida que se obtém experimentalmente e τ_{rad} o tempo de vida radiativo que é calculado através da teoria de Judd- Ofelt [56, 57].

A taxa de decaimento total $W_T = 1/\tau_{\text{exp}}$, pode ser expressa como uma soma de várias contribuições ($W_T = W_R + W_{MF} + W_I + W_{TE} + \dots$), onde W_R representa a taxa de decaimento radiativo, W_{MF} representa o processo de decaimento via multifônons, W_I a transferência de energia para impurezas da matriz hospedeira, W_{TE} o processo de transferência de energia entre íons terras raras [52].

No caso do processo de transferência de energia entre íons terras raras um exemplo típico é atribuído ao processo de relaxação cruzada que depende da distância entre íons, logo dependente da concentração.

Neste trabalho não iremos determinar eficiência quântica de fluorescência através dos tempos de vida experimental e radiativo, uma vez que ainda não foram feitos os cálculos de Judd-Ofelt. Porém foi usada a técnica de LT para determinação da eficiência quântica de fluorescência (η). Para tal utilizou-se uma amostra referência, ou seja, uma amostra dopada com um material que não apresenta luminescência.

Foi visto anteriormente que normalizando a amplitude do sinal de LT, θ , pela potência absorvida no material ($P_{abs} = P A_e L_{eff}$), o parâmetro Θ pode ser definido da seguinte forma:

$$\Theta = -\frac{\theta}{P_e A_e L_{eff}} = \frac{1}{K \lambda_p} \left(\frac{ds}{dT} \right) \varphi. \quad (6.2)$$

No caso de amostras fluorescentes, em geral após a absorção da radiação em um determinado comprimento de onda, ocorre uma emissão posterior de parte desta radiação em outros comprimentos de onda. Dessa forma, a energia da radiação emitida não contribuirá para a formação da LT. No entanto, sempre haverá uma fração da energia absorvida que será convertida em calor. Portanto para amostras fluorescentes, uma parte da energia absorvida pelo laser de excitação (hc/λ_{exc}) é convertida em calor enquanto outra parte é convertida em luminescência, gerando um fóton com energia média de $hc/\langle \lambda_{em} \rangle$ [53]. Neste caso, a fração da energia absorvida convertida (φ) em calor considerando apenas um nível emissor é dado por:

$$\varphi = \left[1 - \eta \left(\frac{\lambda_{exc}}{\langle \lambda_{em} \rangle} \right) \right]. \quad (6.3)$$

Onde λ_{exc} é o comprimento de onda de excitação e $\langle \lambda_{em} \rangle$ é o comprimento de onda de emissão médio e η a eficiência quântica de fluorescência. Normalmente a diferença de energia entre a excitação e a emissão é transferida para o sistema via emissão de fônons gerando calor. Na literatura o termo $\frac{\lambda_{exc}}{\langle \lambda_{em} \rangle}$, que é a razão entre a energia média emitida e a energia de excitação,

é conhecido como defeito quântico. Se considerarmos um sistema de quatro níveis conforme ilustrado na Figura 6.1, para as amostras que não luminescem tem-se que quando toda a energia de excitação é transformada em calor $\varphi = 1$. Para as amostras que luminescem passa-se a considerar o defeito quântico de forma que $\varphi = 1 - \frac{\lambda_{exc}}{\langle \lambda_{em} \rangle}$. Por outro lado, se nem todos os elétrons que chegam ao nível emissor (ex) decaem radiativamente é necessário considerar também a eficiência quântica de fluorescência, dessa forma a fração da energia absorvida pela amostra e transformada em calor é expressa por $\varphi = 1 - \eta \frac{\lambda_{exc}}{\langle \lambda_{em} \rangle}$.

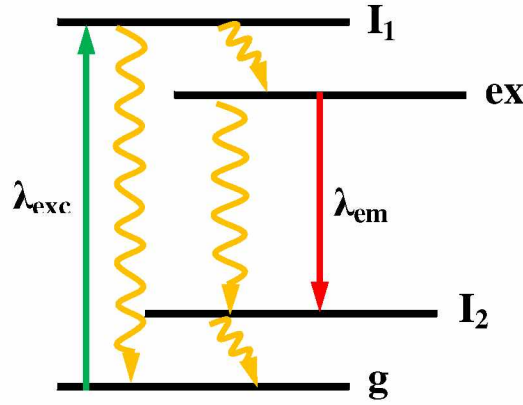


Figura 6.1: Sistema de quatro níveis mostrando o defeito quântico. Onde **g** é o estado fundamental, **I₁** e **I₂** são os estados intermediários e **ex** o estado excitado.

Portanto para determinar φ e conseqüentemente η , dos vidros dopados, através do método da amostra referência, deve-se medir o parâmetro Θ tanto para amostra referência, onde $\varphi = 1$, quanto para a amostra dopada. Então dividindo Θ_{dop} da amostra dopada pelo valor do Θ_{ref} medido pela amostra de referência (não dopada) e levando-se em conta que para o caso de amostras com baixas concentrações de dopantes o produto $\frac{1}{K\lambda_p} \left(\frac{ds}{dT} \right)$, é similar ao da amostra não dopada (matriz hospedeira), tem-se que:

$$\frac{\Theta_{dop}}{\Theta_{ref}} = \frac{\varphi_{dop}}{\varphi_{ref}} = 1 - \eta \left(\frac{\lambda_{exc}}{\langle \lambda_{em} \rangle} \right), \quad (6.4)$$

que nada mais é que a fração de energia convertida em calor da amostra dopada, φ_{dop} . Assim a eficiência quântica finalmente pode ser calculada através da expressão:

$$\eta = \left(1 - \frac{\Theta_{dop}}{\Theta_{ref}} \right) \frac{\langle \lambda_{em} \rangle}{\lambda_{exc}}. \quad (6.5)$$

onde $I_{em}(\lambda)$ é o espectro de emissão da amostra.

Caso os valores de K e ds/dT forem conhecidos não há necessidade de usar amostra referência. Mas como normalmente não se conhece ds/dT , o melhor a ser feito é usar o método da amostra referência.

6.1 Processos de decaimento não radiativos

Como já foi dito os íons terras raras são ótimos candidatos a várias aplicações dentro do campo da ótica, principalmente em laser de estado sólido. Isso se deve as transições opticamente ativas dentro da camada $4f^n$ que fornece uma blindagem de influências externas para estes íons. Esta blindagem resulta em linhas espectrais bem definidas as quais são observadas quando eles são colocados tanto em meios cristalinos quanto amorfos [42]. Quando se excita um determinado sistema do seu estado fundamental para um estado de maior energia, este tende a retornar ao fundamental. Entretanto, uma vez no estado excitado os íons podem ser submetidos a alguns processos de decaimento não radiativo que podem levar a supressão da luminescência, reduzindo a eficiência quântica de fluorescência (η). Nesta secção serão discutidos alguns desses processos não radiativos.

6.1.1 Relaxação por multifônons

A taxa de relaxação por multifônons trata-se de um mecanismo de perda intrínseco do material hospedeiro, ou seja, resulta da interação de íon isolado com os fônons da rede, sendo assim um processo que independe da concentração de íons de dopante [24].

A teoria geral para processos multifônons é muito complexa, porém, vários estudos têm mostrado que a taxa de decaimento por relaxação multifonons (W_{MF}) pode ser descrita pela lei do *gap* de energia, através da seguinte relação [24, 58, 59]:

$$W_{MF} = C[n(T) + 1]^q e^{-\alpha \Delta E}. \quad (6.6)$$

Na expressão acima C e α são parâmetros que dependem apenas da matriz, ΔE a diferença de energia entre os níveis envolvidos, $q = \Delta E/h\nu_f$ é o número de fônons exigidos no *gap* de energia, $h\nu_f$ é a energia dos fônons envolvidos no processo, $n(T)$ é o número de ocupação de Bose-Einstein para o modo de fônon efetivo, que é dependente da temperatura. Na prática os parâmetros C , α e q são normalmente determinados empiricamente e dependem do material hospedeiro.

Na Tabela 6.1 estão apresentados alguns valores de W_{MF} para alguns tipos de vidros, juntamente com seus respectivos parâmetros.

Tabela 6.1: Taxa de decaimento por relaxação multifônons (W_{MF}) em temperatura ambiente para vários vidros dopados com Nd^{3+} . Outros parâmetros são também listados. [24, 42]

Vidro	C (s^{-1})	α (10^{-3} cm)	$(h\nu_f)_{\text{máx}}$ (cm^{-1})	W_{MF} (300K) (s^{-1})
Borato	5×10^{12}	3,8	1400	6300
Fosfato	4×10^{12}	4,7	1200	150
Silicato	3×10^{12}	4,7	1100	20
Germanato	2×10^{11}	4,9	900	2
Fluorozirconato	4×10^{10}	5,19	500	<0,5

Como pode ser visto na tabela acima, embora os boratos e fosfatos tenham energias de fônons bem parecidas, eles apresentam W_{MF} bem diferentes.

Na Figura 6.2 é apresentado W_{MF} em função do *gap* de energia, onde está também indicado o nível principal de íons usados em lasers e amplificadores.

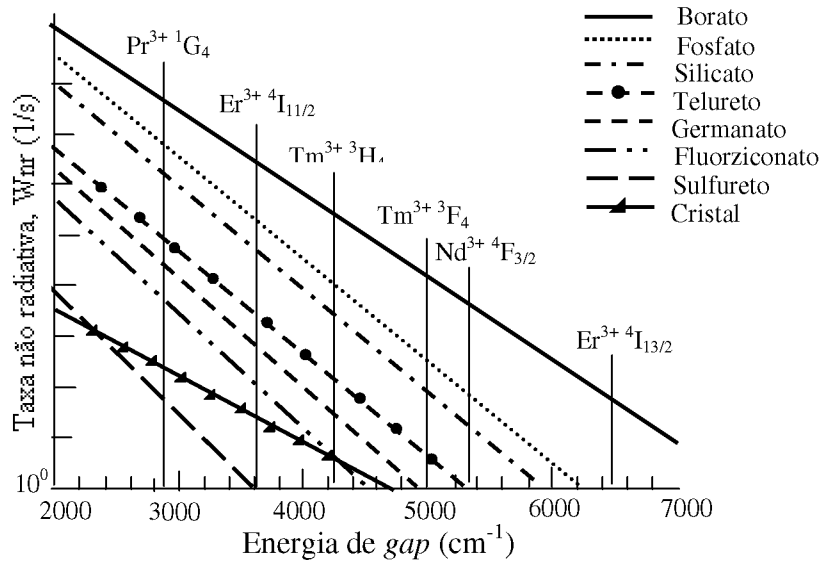


Figura 6.2: Taxa de decaimento por multifônons versus o gap de energia para vários sistemas vítreos. Figura retirada da referência [24].

Através da tabela e do gráfico dados acima, pode-se observar que os vidros boratos e fosfatos apresentam maior energia de fônons que os demais.

6.1.2 Processo de Relaxação Cruzada (RC)

Outro processo não radiativo importante para a supressão da luminescência é a Relaxação cruzada (RC). Este é um processo de transferência de energia entre íons, que depende da distância dos mesmos, logo ela é dependente da concentração. A Figura 6.3 mostra o processo de relaxação cruzada. Se um íon que é excitado até um nível metaestável interage com um íon vizinho que se encontra no estado fundamental (Figura 6.3 (a)), o primeiro íon transfere parte de sua energia para o segundo, dessa forma ambos são transferidos para o nível intermediário

(Figura 6.3 (b)), desde que a energia de gap neste estado seja pequena. Então ambos os íons decaem não radiativamente para o estado fundamental. O resultado deste processo é a transformação completa da energia de um fóton absorvido em calor.

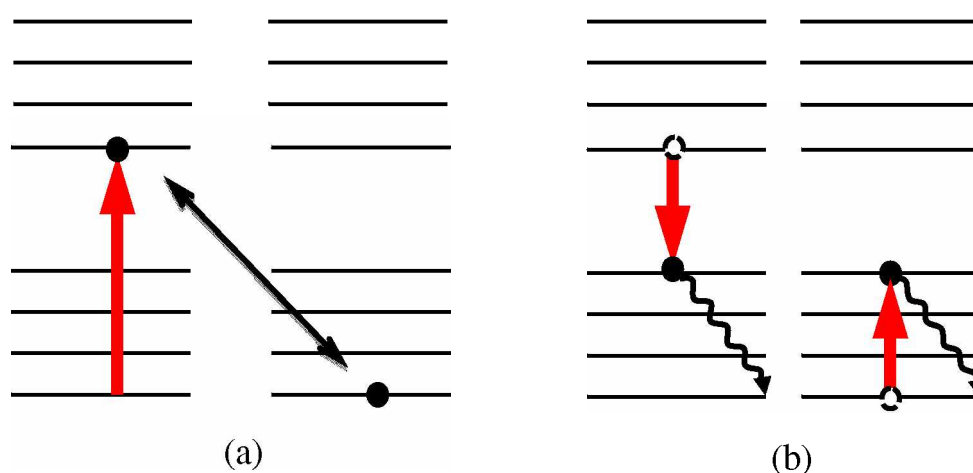


Figura 6.3: Ilustração do processo de relaxação cruzada. (a) O primeiro íon é excitado para um nível meta estável enquanto o segundo íon se encontra no estado fundamental. (b) Ocorre a transferência de energia e um posterior decaimento não radiativo, de ambos os íons, deste nível intermediário para o estado fundamental gerando calor. As setas onduladas indicam processos não radiativos.

6.1.3 Processo de Conversão Ascendente de Energia (“Upconversion Auger”)

Neste processo inicialmente dois íons excitados que estão próximos entre si, interagem não radiativamente de modo que um deles transfere parte de sua energia ao outro íon vizinho (Figura 6.4 (a)). O íon que transferiu sua energia é então levado a um estado metaestável inferior de onde decai para o estado fundamental. O outro íon que recebeu a energia é elevado a um estado de excitação de maior energia de onde decai não radiativamente (gerando calor) de volta para o nível no qual se encontrava anteriormente (Figura 6.4 (b)). Ao final do processo resta apenas um íon no nível excitado inicial, ao mesmo tempo em que uma grande quantidade da energia absorvida que gera excitação é transformada em calor. Em geral, quanto maior a concentração de dopante maior é a proximidade entre os íons, e por isso, mais provável é o efeito

de *Upconversion Auger*. Uma vez que este processo ocorre com dois íons interagindo entre si no estado excitado, este não é tão evidente a baixas intensidades de bombeio [24, 51].

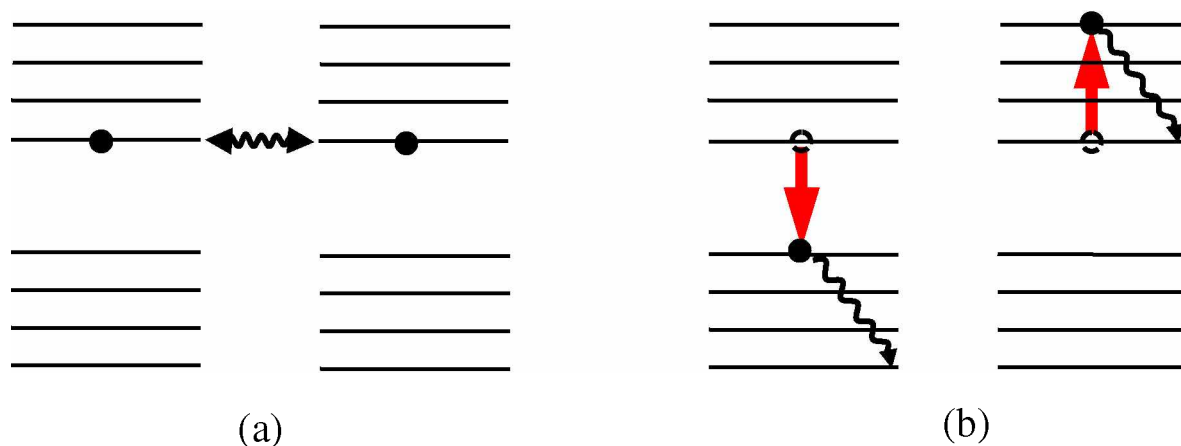


Figura 6.4: Diagrama esquemático do processo de *upconversion Auger*. (a) Inicialmente dois íons no estado excitado interagem não radiativamente; (b) logo após um dele é levado a um estado excitado superior enquanto o outro vai para um estado excitado inferior. As setas onduladas indicam processos não radiativos [51].

Além das perdas na eficiência quântica devido aos processos multifônons, a relaxação cruzada e ao processo *Upconversion Auger*, existem perdas que podem ocorrer através da interação de íons com impurezas contidas na matriz vítrea (que provavelmente surgem durante o processo de preparação (fabricação) do vidro). Dentre essas impurezas estão os radicais de OH⁻, que são mais fáceis de se encontrar em matrizes higroscópicas, como é o caso das matrizes fosfato e borato estudadas neste trabalho. A frequência vibracional de grupos OH está na faixa de 2700 a 3500 cm⁻¹, que é bem maior que as energias de fônons típicas de matrizes vítreas, que estão na região de 300 a 1500 cm⁻¹ [42].

6.2 Supressão de Luminescência (“Quenching”)

Supressão de luminescência, que a partir de agora passarei a me referir apenas como *quenching*, como já mencionado antes, é a redução do tempo de vida de fluorescência (portanto de η) do estado eletrônico de um íon com o aumento da concentração deste íon (por exemplo, os processos vistos anteriormente). Este efeito ocorre através de algum processo precedente de

transferência de energia entre íons, e tem implicações importantes para performance de dispositivos luminescentes, visto que resulta em perdas de luminescência.

Uma relação empírica comumente usada para descrever o *quenching* em vidros e cristais, é escrita através dos valores dos tempos de vida obtidos experimentalmente e é dada por [24]:

$$\tau_{\text{exp}} = \frac{\tau_o}{1 + (N/Q)^p} . \quad (6.7)$$

Onde τ_o é o tempo de vida no limite da menor concentração, Q é a concentração de *quenching*^{*}, N é a concentração de íons, e p é um parâmetro ajustável que está relacionado com o número de íons envolvidos no processo de interação. Por exemplo, para o íon de neodímio, $p \approx 2$. Esta análise assume que os íons terras raras estejam uniformemente distribuídos por todo o vidro.

6.3 Resultados de Eficiência Quântica de Fluorescência (η)

Como já mencionado neste trabalho para determinar os valores de η das amostras foi utilizado o método de LT usando uma amostra referência. Porém as matrizes PAN e BAN não dopadas apresentam um alto grau de transparência (e, portanto uma baixa absorção), o que inviabiliza as medidas de LT. Por isso escolhemos um metal de transição, no caso o cobalto (este metal foi escolhido devido ao fato de não apresentar luminescência) [60], para aumentar o coeficiente de absorção de uma amostra e assim podermos obter os dados experimentais de LT. Dessa forma as matrizes PAN e BAN foram dopadas com concentração de 0,05wt% de Co_2O , concentração esta pequena o suficiente para evitar que o dopante cobalto modificasse a estrutura das matrizes vítreas.

Com já discutido anteriormente a equação utilizada para calcular os valores da eficiência quântica de fluorescência, supõe que os valores de $K^{-1} ds/dT$ sejam aproximadamente o mesmo tanto para a amostra referência quanto para as amostras dopadas. Desta forma utilizando a

^{*} Isto é a concentração onde o tempo de vida experimental cai à metade.

equação (6.5) e tendo determinado os valores do $\langle \lambda_{em} \rangle$ através dos espectros de PL das amostras dopadas com neodímio, encontramos os valores da eficiência quântica. A Figura 6.5 mostra os gráficos com de η obtidos para matrizes PAN e BAN em função da concentração de neodímio.

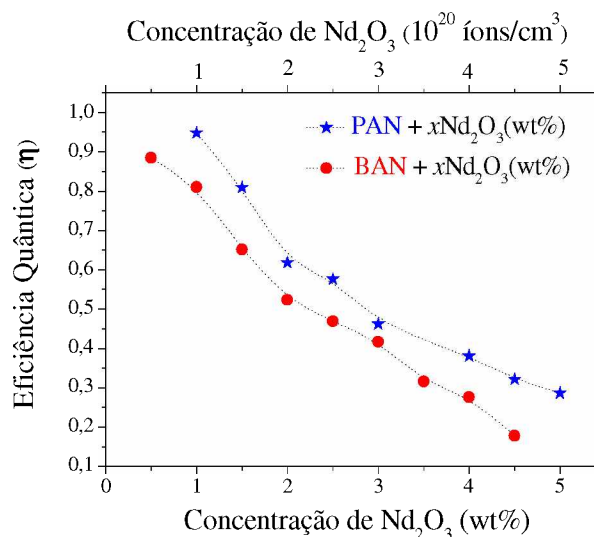


Figura 6.5: Eficiência quântica de fluorescência (η) para as amostras vítreas das matrizes PAN e BAN dopadas com concentrações crescentes de Nd_2O_3 .

Analisando a Figura 6.5, pode-se observar que para ambas as matrizes à medida que se tem um aumento na concentração de neodímio há um decréscimo na eficiência quântica (η), ou seja, para baixas concentrações o valor de η se aproxima da unidade.

Uma das possíveis interações ocorre geralmente na forma de relaxação cruzada, na qual um íon de neodímio que se encontra inicialmente no estado $^4\text{F}_{3/2}$, transfere parte de sua energia para outro íon que se encontra no estado fundamental [7]. Ao receber esta energia, este segundo íon é promovido ao estado $^4\text{I}_{15/2}$, de onde os dois decaem convertendo a energia em calor e o primeiro que estava no nível $^4\text{F}_{3/2}$ também decai para o nível $^4\text{I}_{15/2}$. Dessa forma ambos decaem não radiativamente ao estado fundamental gerando calor. Este processo é amplificado com o aumento da concentração de íons de neodímio na amostra, o que diminui a eficiência quântica para altas concentrações de dopantes. Uma vez que o aumento na concentração de dopante aumenta a taxa de decaimento não radiativo, há uma maior geração de calor que gera um aumento na temperatura das amostras ocasionando um aumento no efeito de lente térmica como observado na seção anterior. Outro fato a ser notado é que as amostras dopadas com neodímio da

matriz BAN (borato) apresentaram valores de eficiência quântica menores quando comparados as amostras da matriz PAN (fosfato) dopadas com a mesma concentração de neodímio. Uma das causas pode ter sido o fato de que as amostras da matriz BAN tiveram uma maior retenção de água. E como já foi dito antes esta retenção faz com haja um aumento no número de radicais livres de hidroxilas $\text{OH}^\cdot$, com isso aumenta a probabilidade de transferência de energia dos íons de neodímio para radicais $\text{OH}^\cdot$ contidos na matriz, fazendo com que ocorram os processos não radiativos aumentando a geração de calor nas amostras. Uma das maneiras de tentar controlar a densidade de $\text{OH}^\cdot$ contidas nas amostras é prepará-las e fundi-las sob uma atmosfera rica em gás inerte, ou seja, sob uma atmosfera que não contenha umidade. Além disso, a relaxação por multifônons depende fortemente do espectro dos fônons da matriz hospedeira. E como já visto anteriormente os vidros boratos apresentam uma energia de fônons maior do que a dos vidros fosfatos, conforme pode ser visto na Tabela 6.1. Dessa forma a probabilidade de ocorrer processos de decaimento não radiativos por multifônons é maior na matriz BAN. Portanto as observações acima corroboram os resultados experimentais mostrados no gráfico da Figura 6.5.

6.4 Resultados de Tempo de Vida

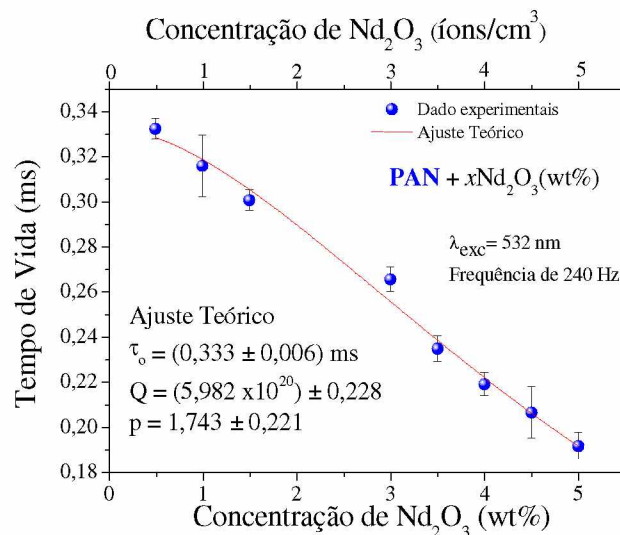
Como visto na seção 6.2 através dos dados dos tempos de vida experimentais é possível calcular a concentração de “quenching”. A fórmula empírica para determinação do tempo de vida calculado experimentalmente é dada pela equação (6.7).

Para se obter o valor da concentração de “quenching” em $\text{íons}/\text{cm}^3$, foi necessário converter os valores de concentração de wt% para $\text{íons}/\text{cm}^3$. Estes valores foram possíveis de se obter conhecendo-se a densidade das matrizes vítreas. Para isso, a Tabela 6.2 mostra os valores das concentrações em $\text{íons}/\text{cm}^3$ para a matriz PAN dopada com Nd_2O_3 , sendo que a densidade para esta matriz é de $2,8 \text{ g}/\text{cm}^3$.

Tabela 6.2: Valores das concentrações de Nd_2O_3 em íons/cm^3 para a matriz PAN.

Amostra	Íons/ cm^3 de Neodímio ($\times 10^{20}$)
PAN + 0,5 Nd_2O_3 (wt%)	0,50095
PAN + 1,0 Nd_2O_3 (wt%)	1,0019
PAN + 1,5 Nd_2O_3 (wt%)	1,5025
PAN + 2,0 Nd_2O_3 (wt%)	2,0038
PAN + 2,5 Nd_2O_3 (wt%)	2,5047
PAN + 3,0 Nd_2O_3 (wt%)	3,0057
PAN + 3,5 Nd_2O_3 (wt%)	3,5066
PAN + 4,0 Nd_2O_3 (wt%)	4,0076
PAN + 4,5 Nd_2O_3 (wt%)	4,5085
PAN + 5,0 Nd_2O_3 (wt%)	5,0095

A Figura 6.6 mostra o comportamento tempo de vida experimental do nível $^4\text{F}_{3/2}$ para a matriz PAN dopada como função da concentração de neodímio (Nd_2O_3). Para estas amostras o tempo de exposição das sob o feixe de excitação foi controlado por um *chopper* trabalhando com uma frequência de 240 Hz.

**Figura 6.6:** Tempo de vida experimental do nível $^4\text{F}_{3/2}$ para a amostra PAN dopada com Nd_2O_3 em função da concentração. O comprimento de onda de excitação utilizado foi de 532 nm.

Para as amostras da matriz BAN não foi possível medir o tempo de vida devido ao alto espalhamento que estas apresentaram.

Com o ajuste dos dados experimentais do gráfico através da equação (6.7) o valor encontrado para a concentração de “quenching” (Q), foi: $Q = 5,98 \times 10^{20}$ íon/cm³ de neodímio. De acordo com dados colhidos na literatura tem-se que a concentração de “quenching” para amostras vítreas fosfatos pode variar entre 3,9 e $8,6 \times 10^{20}$ íon/cm³ de neodímio [24]. Assim o valor encontrado para o vidro da matriz PAN está em bom acordo com os valores da literatura. O valor encontrado para o τ_0 (tempo de vida no limite da menor concentração) de 0,333 ms, também está em bom acordo com vidros fosfatos encontrados na literatura [53]. A Tabela 6.3 mostra os valores do τ_0 , da concentração de “quenching” (Q) para a matriz vítrea PAN e para alguns vidros fosfatos encontrados na literatura.

Tabela 6.3: Valores do tempo de vida no limite da menor concentração (τ_0) e da concentração de “quenching” (Q) para a matriz vítrea PAN e para alguns vidros fosfatos encontrados na literatura [53].

Amostra	τ_0 (μ s)	Q (10^{20} íon/cm ³)
Q-98	357	8,8
LG-750	383	5,7
PAN	333	5,98

Entretanto, o valor do parâmetro p está ligeiramente abaixo daquele esperado. Isto pode ser atribuído as barras de erro experimentais vistos na Figura 6.6. De fato, atribuindo $p = 2$ na expressão de ajuste, a curva gerada também ajusta os dados experimentais.

Conhecendo os valores de eficiência quântica e dos tempos de vida da matriz PAN dopada com neodímio é possível calcular a taxa de decaimento não radiativo para estas amostras. Sabe-se que a taxa de decaimento total, W_{total} , a partir do nível $^4F_{3/2}$ é dado por [2, 36]:

$$W_{total} = W_R + W_{NR} \quad (6.8)$$

Na qual W_R é a taxa de decaimento radiativo e W_{NR} é a taxa de decaimento não radiativa. Experimentalmente, W_{total} é determinada através das medidas de tempo de vida de fluorescência da amostra, após esta ter sido excitada. Dessa forma tem-se que:

$$W_{total} = \frac{1}{\tau_{exp}}. \quad (6.9)$$

Sendo τ_{exp} o tempo de vida medido experimentalmente. A taxa de decaimento radiativo, W_R , é dada por: $W_R = \frac{1}{\tau_{rad}}$, onde o τ_{rad} é o tempo de vida radiativo que pode ser encontrado através do método de Judd-Ofelt. Porém vimos que a eficiência quântica pode ser expressa como: $\eta = \frac{\tau_{exp}}{\tau_{rad}}$, logo $\tau_{rad} = \frac{\tau_{exp}}{\eta}$. Assim pode-se escrever a taxa de decaimento não radiativo, W_{NR} , da seguinte forma:

$$W_{NR} = \frac{1}{\tau_{exp}}(1 - \eta). \quad (6.10)$$

Portanto, obtêm-se desta forma a taxa de decaimento não radiativo, que é a soma de todos os processos não radiativos que ocorrem na amostra, tais como, relaxação cruzada e relaxação por multifônons.

O gráfico da Figura 6.7 apresenta a taxa de decaimento não radiativo (W_{NR}) em função da concentração, obtido através da equação (6.10), para as amostras da matriz PAN.

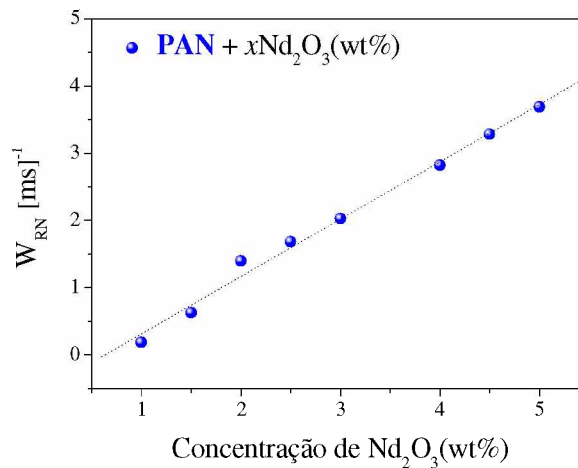


Figura 6.7: Taxa de decaimento não radiativo em função da concentração de neodímio para a matriz PAN. A linha tracejada serve como um guia para mostrar o comportamento crescente e linear.

Através do gráfico acima nota-se que à medida que se tem um aumento na concentração a taxa de decaimento não radiativo aumenta. Se compararmos os valores da taxa de decaimento não radiativo com a Figura 6.2 pode-se perceber que os valores dos decaimentos não radiativos da matriz PAN dopada com neodímio está em bom acordo com os valores encontrados para a matriz fosfato na literatura. Porém para melhor explicar a taxa de decaimento não radiativo deve-se recorrer ao estudo de transferência de energia entre os íons de neodímio. Tal estudo é bastante complexo e por esse motivo ficará para ser discutido em trabalhos futuros.

Capítulo 7

Conclusão

Neste trabalho foi apresentado um estudo das propriedades termo-ópticas de duas novas matrizes, uma fosfato e outra borato, denominadas de PAN e BAN, respectivamente. Estas matrizes foram sintetizadas, dopadas com íons terras raras de neodímio e praseodímio e caracterizadas visando possíveis aplicações em dispositivos ópticos.

Inicialmente foram realizadas medidas de índice de refração, tempos de vida, calor específico e densidade mássica. As medidas de calor específico para a matriz borato revelaram um valor acima do esperado. Este valor pôde ser justificado devido à alta higroscopicidade da matriz, em que a água absorvida em sua superfície interferiu nos valores obtidos.

A seguir foram obtidos os espectros de absorção óptica, AO, e emissão das amostras, como função da concentração de dopantes. A área integrada nos espectros de AO apresentou um comportamento linear com a concentração para ambas as matrizes e dopantes. A partir destes dados podemos concluir que a inserção de dopantes na matriz não induz a formação de agregados de íons.

Após as medidas iniciais, foram então realizadas medidas de Lente Térmica. Do comportamento transiente da LT foram obtidos os valores da difusividade térmica em ambas as matrizes. Os valores de D encontrados para cada matriz mostraram-se independentes dos dopantes, reforçando a suposição de que a difusividade depende apenas das propriedades estruturais do material hospedeiro. Ao obter D foi possível então calcular a condutividade térmica, K , das matrizes. Tanto os valores de K quanto de D estão dentro do esperado para as matrizes fosfato e borato encontrados na literatura.

As informações contidas na fase do sinal de LT foram analisadas apenas para as amostras de neodímio. Para as amostras dopadas com praseodímio, verificou-se, nos espectros de emissão, que mais de um nível de energia estava emitindo. Devido à complicação gerada por este fato, a

análise das propriedades contidas na fase foi adiada para um momento mais oportuno. Assim, observando o comportamento da fase induzida como função da potência incidente, obteve-se o valor do coeficiente de variação do caminho óptico com a temperatura, ds/dT .

Além disso, para as amostras dopadas com neodímio, foi obtida a eficiência quântica de luminescência, η , através da técnica de LT utilizando-se uma amostra referência. Observou-se que em ambas as matrizes houve um decréscimo de η como função da concentração. Este fato pode ser atribuído a efeitos de transferência de energia entre os íons devido ao aumento da proximidade entre eles com o aumento da concentração dos mesmos. Em particular a matriz BAN apresentou sempre valores inferiores de η do que a matriz PAN, mesmo para concentrações iguais de dopante. Considera-se neste caso que a maior energia de fônon da matriz borato contribui de maneira mais efetiva na depopulação dos estados excitados do íon neodímio.

Finalmente, também foi estudado o comportamento dos tempos de vida do nível emissor do neodímio como função da concentração. Como esperado houve uma diminuição do tempo de vida com o aumento da concentração. Isto evidencia que processos não radiativos estão servindo de canais de escape para a população do nível emissor, suprimindo assim, a luminescência proveniente deste nível. Da análise destes dados pôde-se enfim inferir que apenas dois íons estão envolvidos nestes processos. Isto nos leva a concluir que processos de relaxação cruzada e *upconversion Auger* estejam entre as fontes mais prováveis de supressão da luminescência.

De uma forma geral, os resultados obtidos neste trabalho mostram que a matriz vítrea BAN, devido o seu caráter altamente higroscópico é um vidro de baixa viabilidade para aplicações em dispositivos óticos. No entanto, comparando as propriedades da matriz PAN com aqueles da literatura, pode-se verificar que esta matriz apresenta ótimos valores nos parâmetros termo-ópticos, o que mostra o seu potencial para possíveis aplicações em dispositivos óticos, tais como meio ativo laser de estado sólido.

7.1 Perspectivas de trabalhos futuros

- Obter medidas de fotoluminescência e tempo de vida nas amostras dopadas com praseodímio, para então determinarmos os valores de eficiência quântica e taxa de decaimento não radiativo.
- Realizar medidas de lente térmica, fotoluminescência e tempo de vida em matrizes vítreas dopadas com íons terras raras de itérbio e érbio (já confeccionadas, mas não utilizadas neste trabalho)
- Realizar cálculo teórico através da teoria de Judd-Ofelt nas amostras dopadas com íons terras raras neodímio.
- Realizar estudos de transferência de energia através das técnicas de LT e microluminescência nas amostras dopadas com neodímio e itérbio.

Apêndices

Apêndice A: Determinação do Aumento de Temperatura na Amostra

A distribuição de temperatura em uma amostra é gerada quando ao absorver a energia fornecida por uma fonte de luz (no caso o laser), a mesma é aquecida e esse calor passa a ser difundido por toda a amostra. Esta difusão de calor para um estado não estacionário pode ser escrita através da seguinte equação [11, 61]: (Ver apêndice D)

$$\rho c_p \frac{\partial}{\partial t} [\Delta T(r, t)] - K \nabla^2 [\Delta T(r, t)] = Q(r) \quad (\text{A.1})$$

Onde: r é a coordenada radial da amostra, em relação ao eixo óptico, K (W/cmK) é a condutividade térmica do material, c_p (J/gK) é o calor específico do material, ρ (g/cm³) é a densidade do material, $K \nabla^2 [\Delta T(r, t)]$ é o termo que representa o efeito de difusão térmica em função do tempo, e $Q(r)$ é a fonte de calor distribuída, que fornece a taxa de geração de calor por unidade de comprimento da amostra, de espessura unitária entre r e $r + dr$ e é expresso por:

$$Q(r) = 2\pi A_e I(r) r dr, \text{ sendo } A_e \text{ o coeficiente de absorção óptica linear e } I(r) = \frac{2P_e}{\pi \omega_{oe}^2} \exp\left(\frac{-2r^2}{\omega_{oe}^2}\right) \text{ é}$$

a intensidade do feixe incidente.

Para a equação (A.1) deve-se considerar as seguintes condições de contorno [11]:

- i. $\Delta T(r, 0) = 0$, ou seja, para $t = 0$ não há mudança de temperatura na amostra, uma vez que a lente térmica ainda não foi gerada.
- ii. $\Delta T(\infty, t) = 0$ com $t > 0$, ou seja, nesse limite radial o calor gerado pelo laser de excitação já foi totalmente atenuado, não provocando aumento de temperatura nesta região.

Dessa forma considerando as condições citadas acima, a solução para a equação de difusão de calor, é dada por [11]:

$$\Delta T(r,t) = \int_0^\infty \int_0^t Q(r') G(r,r',t') dt' dr' \quad (\text{A.2})$$

Sendo $G(r,r',t')$ a função de Green, que segundo Carslaw e Jaeger [62], expressa por:

$$G(r,r',t') = \frac{1}{4\pi K t'} \exp\left[-\frac{r^2 + r'^2}{4Dt'}\right] J_0\left(\frac{rr'}{2Dt'}\right) \quad (\text{A.3})$$

Em que: $D = \frac{K}{\rho c_p}$ é a difusividade térmica da amostra (cm^2/s) e J_0 a função de Bessel modificada do primeiro tipo e ordem zero.

Substituindo as expressões da fonte de calor distribuída e da função de Green, temos que a distribuição de temperatura ($\Delta T(r,t)$) torna-se [10, 63]:

$$\Delta T(r,t) = \frac{P_e A_e}{\pi K \omega_{oe}^2} \int_0^t \exp\left[\frac{-r^2}{4Dt'}\right] \frac{dt'}{t'} \int_0^\infty \exp\left[-r'^2 \left(\frac{2}{\omega_{oe}^2} + \frac{1}{4Dt'}\right)\right] J_0\left(\frac{rr'}{2Dt'}\right) r' dr' \quad (\text{A.4})$$

Sendo que:

$$\int_0^\infty J_0(ar') \exp(-p^2 r'^2) r' dr' = \frac{1}{2p^2} \exp\left(\frac{a^2}{4p^2}\right) \quad (\text{A.5})$$

$$\text{Onde: } a = \frac{r}{2Dt'} \quad \text{e} \quad p^2 = \left[\frac{2}{\omega_{oe}^2} + \frac{1}{4Dt'}\right]$$

Logo a expressão para a distribuição da temperatura é dada por [11]:

$$\Delta T(r, t) = \frac{2P_e A_e}{\pi \rho c_p \omega_{oe}^2} \int_0^t \frac{1}{1 + 2t'/t_c} \exp\left[-\frac{2r^2 / \omega_{oe}^2}{1 + 2t'/t_c}\right] dt' \quad (\text{A.6})$$

Onde:

$$t_c = \frac{\omega_{oe}^2}{4D} \quad (\text{A.7})$$

é a constante de tempo térmico característico, que corresponde ao tempo de formação da LT, isto é, tempo que o calor leva para atingir a posição $r = \omega_{oe}$ na amostra. P_e é a potência do laser de excitação e ω_{oe} é o raio da cintura do feixe de excitação na amostra. A equação apresentada acima para a variação da temperatura trata o calor produzido na amostra pelo feixe de excitação como uma fonte de calor linear que flui na direção radial, e a amostra como um meio infinito em relação ao feixe de excitação. É suposto, também, que toda a energia absorvida pela amostra é totalmente convertida em calor. Se além do calor ocorrer fluorescência, deve-se acrescentar o fator $[1 - \eta(\lambda_{exc} / \lambda_{em} >)]$ à expressão (A.6), onde η é a eficiência quântica da fluorescência, λ_{exc} é o comprimento de onda do feixe de excitação e λ_{em} é o comprimento de onda médio da emissão.

Na Figura A.1 pode-se visualizar a distribuição de temperatura (determinada pela (A.6), em função da relação entre a coordenada radial e o raio do feixe de excitação, para diversos valores de tempo. Pode-se observar que o aumento da temperatura é maior no centro do feixe e tende a zero para valores de r/ω_{oe} maiores do que a unidade. Nota-se também que a temperatura aumenta com o tempo até que a quantidade de calor gerado na amostra pela excitação se iguale ao calor perdido para o ambiente devido à difusão térmica, alcançando assim o estado estacionário para $t \gg t_c$.

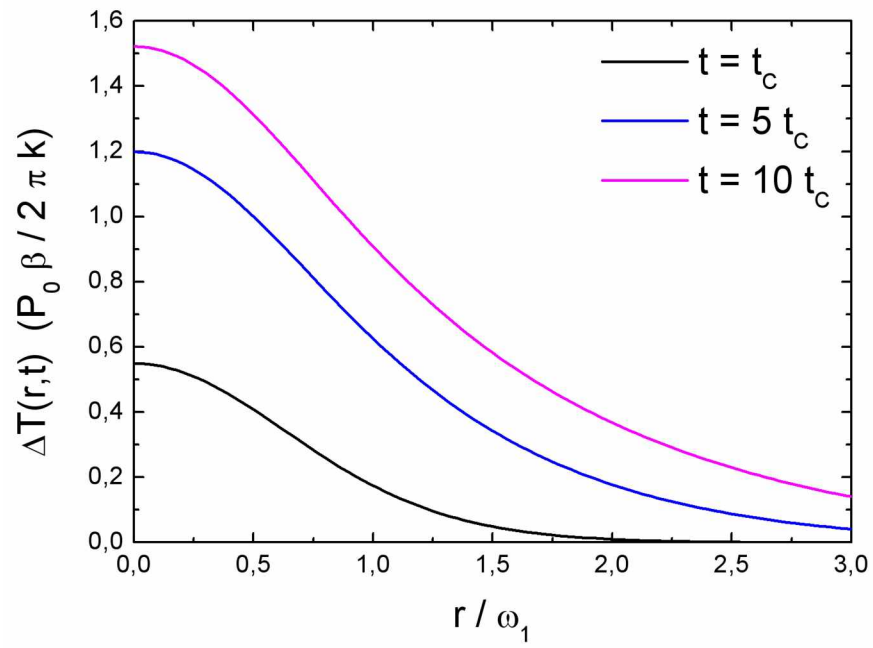


Figura A.1: Distribuição de temperatura na direção radial em função do raio do feixe, r , para um feixe Gaussiano em um meio infinito (modelo aberrante), para várias frações de tempo t/t_c , onde t_c é a constante de tempo de formação da LT [64].

Apêndice B: *Determinação da variação do índice de refração e diferença do feixe de prova*

Devido ao efeito fototérmico, a distribuição da temperatura $\Delta T(r, t)$ estabelece um perfil de índice de refração em função do raio do feixe e do tempo que pode ser escrito em termos de n_o (índice de refração na temperatura inicial) e dn/dT (variação do índice de refração com a temperatura (K^{-1})), na forma:

$$n(r, t) = n_o + \left(\frac{dn}{dT} \right) \Delta T(r, t) \quad (B.1)$$

A qual se comporta como um elemento óptico, induzindo uma diferença de fase no feixe de prova [11].

Na maioria dos líquidos dn/dT deve-se a mudanças na densidade com a temperatura. Uma vez que a densidade decresce com o aumento da temperatura e o índice de refração é proporcional à densidade, então o coeficiente termo-ótico nestes meios é geralmente negativo [51].

No caso de uma amostra sólida e homogênea, a espessura da mesma, pode mudar durante a formação da lente térmica como ilustra a Figura B.1. Neste caso o tratamento mais correto a ser feito é o que considera a variação no comprimento do caminho óptico $s(r, t)$ com a temperatura, T , induzida pela lente térmica, como é dado na equação a seguir [65]:

$$s(T) = n(T)l(T) \quad (B.2)$$

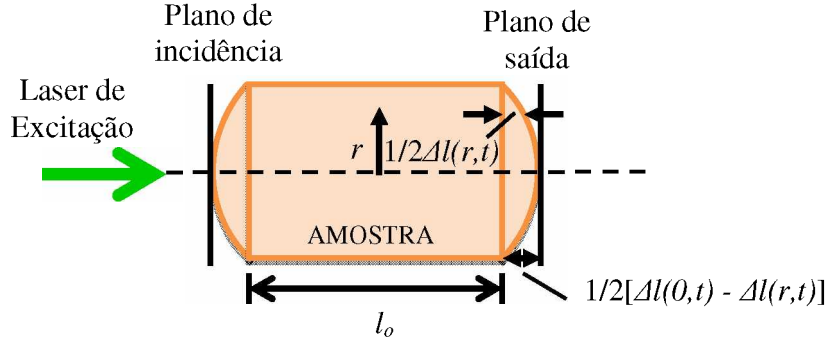


Figura B.1: Esquema ilustrativo variação no caminho óptico após a absorção da energia do laser de excitação, bem como variação na espessura da amostra.

A variação no caminho óptico referente aos planos de incidência e saída após a absorção da energia do laser de excitação, ou seja, formação da lente térmica com relação ao eixo está ilustrado na Figura B.1. É dado por:

$$\Delta s(r,t) = n(r,t)l(r,t) + [\Delta l(0,t) - \Delta l(r,t)] - n(0,t)l(0,t) \quad (\text{B.3})$$

Onde $[\Delta l(0,t) - \Delta l(r,t)]$ é o comprimento do caminho óptico através do ar em (r,t) e

$$\Delta l(r,t) = \left(\frac{\partial l}{\partial T} \right)_{T_o} \Delta T(r,t)$$

Expandindo a equação (B.3) em série de Taylor, obtêm-se:

$$\Delta s(r,t) = l_o \left[\frac{(n_o - 1)}{l_o} \left(\frac{\partial l}{\partial T} \right)_{T_o} + \left(\frac{\partial n}{\partial T} \right)_{T_o} \right] [\Delta T(r,t) - \Delta T(0,t)] \quad (\text{B.4})$$

Onde l_o corresponde à espessura da amostra na temperatura inicial T_o , e n_o ao índice de refração na amostra em T_o e

$$\frac{ds}{dT} = \left(\frac{n_o - 1}{l_o} \right) \left(\frac{\partial l}{\partial T} \right)_{T_o} + \left(\frac{\partial n}{\partial T} \right)_{T_o} \quad (\text{B.5})$$

Sendo ds/dT o coeficiente de temperatura do caminho óptico da amostra. Na equação acima o primeiro termo representa a variação de espessura em função da temperatura na amostra e o segundo termo representa a variação do índice de refração. O uso de ds/dT ao invés de dn/dT para amostras sólidas é devido ao fato para essas deve-se levar em consideração a variação de sua espessura em função da temperatura.

A propagação do feixe de prova através da amostra logo após a formação da LT produzirá uma leve distorção na frente de onda. Esta distorção pode ser escrita como uma diferença de fase adicional. Multiplicando ambos os lados da equação (B.4) por $\frac{2\pi}{\lambda_p}$, encontra-se o atraso de fase adicional [63, 65]:

$$\Phi = \frac{2\pi}{\lambda_p} \Delta s(r, t) = \frac{2\pi}{\lambda_p} l_o \left[\frac{(n_o - 1)}{l_o} \left(\frac{\partial l}{\partial T} \right)_{T_o} + \left(\frac{\partial n}{\partial T} \right)_{T_o} \right] [\Delta T(r, t) - \Delta T(0, t)] \quad (\text{B.6})$$

Dessa forma:

$$\frac{\Phi \lambda_p}{2\pi} = l_o \left[\frac{(n_o - 1)}{l_o} \left(\frac{\partial l}{\partial T} \right)_{T_o} + \left(\frac{\partial n}{\partial T} \right)_{T_o} \right] [\Delta T(r, t) - \Delta T(0, t)] \quad (\text{B.7})$$

Então:

$$\frac{\Phi \lambda_p}{2\pi} = l_o \frac{ds}{dT} [\Delta T(r, t) - \Delta T(0, t)] \quad (\text{B.8})$$

Sendo Φ a diferença de fase induzida no feixe de prova, quando este passa pela lente térmica, λ_p o comprimento de onda do feixe de prova, l_o é a espessura da amostra na temperatura inicial T_o , e (ds/dT) é a mudança no caminho óptico com a temperatura.

Substituindo a equação (A.6) na (B.8), tem-se que:

$$\Phi = \frac{\theta}{t_c} \int_0^t \frac{1}{(1 + 2t'/t_c)} \left\{ 1 - \exp \left[\frac{-2r^2 / \omega_{oe}^2}{(1 + 2t'/t_c)} \right] \right\} dt' \quad (\text{B.9})$$

Onde:

$$\theta = -\frac{P_e A_e l_0}{K \lambda_p} \left(\frac{ds}{dT} \right) \quad (\text{B.10})$$

Sendo que θ é aproximadamente a diferença de fase do feixe do laser de prova entre $r = 0$ e $r = \sqrt{2} \omega_{oe}$ induzido pela LT. P_e (mW) é a potência do laser de excitação.

Para o caso de amostras que luminescem, deve-se acrescentar o termo φ (fração de energia absorvida convertida em calor pela amostra), na equação citada acima. Para amostras que não apresentam luminescência, pode-se esperar que toda a energia incidente seja convertida em calor, portanto $\varphi = 1$. Caso contrário $\varphi = [1 - \eta(\lambda_{exc} / < \lambda_{em} >)]$. Então, em amostras luminescentes a energia absorvida será convertida tanto em calor quanto em fluorescência.

Levando em conta que ao ser incidida pelo feixe de excitação a amostra sofre uma pequena variação em sua espessura, causada pelo aquecimento, ao invés de utilizar l_0 (espessura inicial da amostra), torna-se mais conveniente considerar o l_{eff} (espessura efetiva da amostra), pois uma vez que se tem um decréscimo na intensidade do laser devido a absorção da amostra é conveniente normalizá-la através do l_{eff} , que é dado por: $l_{eff} = [1 - \exp(-A_e l_0)] / A_e$.

Portanto a equação (B.10) torna-se:

$$\theta = -\frac{P_e A_e l_{eff}}{K \lambda_p} \left(\frac{ds}{dT} \right) \varphi \quad (\text{B.11})$$

A equação acima normalmente também é escrita da forma [50]:

$$\Theta = -\frac{\theta}{P_e A_e l_{eff}} = \frac{1}{K \lambda_p} \left(\frac{ds}{dT} \right) \varphi \quad (\text{B.12})$$

Sendo que $P_e A_e l_{eff} = P_{abs}$ é a potência absorvida.

Apêndice C: Determinação da propagação do feixe de prova

A amplitude complexa do campo elétrico de um feixe de prova gaussiano no modo TEM₀₀ que incide na amostra, deduzido através da difração de Fresnel pode ser expressa por [11]:

$$U_p(r, Z_1) = \underbrace{\sqrt{\frac{2P_p}{\pi}} \left(\frac{1}{\omega_{1p}} \right)}_{\text{Fator de normalização}} \underbrace{\exp\left(-\frac{r^2}{\omega_{1p}^2}\right)}_{\text{Distribuição Gaussiana}} \underbrace{\exp\left[-i \frac{\pi}{\lambda_p} \left(2Z_1 + \frac{r^2}{R_{1p}} \right)\right]}_{\text{Onda esférica}} \quad (\text{C.1})$$

Sendo que P_p e R_{1p} correspondem a potência total do feixe de prova e o raio de curvatura do feixe em Z_1 , respectivamente. A amplitude do feixe de prova ao atravessar a amostra pode apresentar uma diferença de fase Φ provocada pela LT, que é dada por:

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

Com:

$$B = \sqrt{\frac{2P_p}{\pi}} \left(\frac{1}{\omega_{1p}} \right) \exp\left(-i \frac{2\pi}{\lambda_p} Z_1\right) \quad (\text{C.3})$$

Aqui se considera que a potência absorvida do feixe de prova pela amostra seja desprezível comparado ao feixe de excitação.

O feixe de prova ao atravessar a amostra e se propagar até o plano do detector pode ser tratado como um fenômeno de difração, usando a teoria de difração de Fresnel. Este é uma das diferenças existentes dentro do modelo apresentado por Gordon e colaboradores, já que estes baseavam seus cálculos sobre a propagação do feixe laser na óptica geométrica, tanto dentro da amostra quanto fora dela, até o feixe atingir o detector.

Usando coordenadas cilíndricas, a amplitude complexa do cotejo do feixe de prova pode ser escrita como [11]:

$$U_p(Z_1 + Z_2, t) = i \frac{2\pi}{\lambda_p Z_2} \exp\left(-i \frac{2\pi}{\lambda_p} Z_2\right) \int_0^\infty U_p(r, Z_1) \exp\left(-i \frac{\pi}{\lambda_p Z_2} r^2\right) r dr \quad (C.4)$$

Substituindo a equação (C.2) em (C.4) e fazendo a seguinte mudança de variável:

$$g = \left(\frac{r}{\omega_{1p}}\right)^2 \Rightarrow dg = \frac{2r}{\omega_{1p}^2} dr, \text{ obtém-se que:}$$

$$U_p(Z_1 + Z_2, t) = C \int_0^\infty \exp\left(-g - i \left[\frac{\pi \omega_{1p}^2}{\lambda_p} \left(\frac{1}{R_{1p}} + \frac{1}{Z_2} \right) g + \Phi \right]\right) r dr \quad (C.5)$$

$$\text{Em que: } C = Bi \frac{\pi \omega_{1p}^2}{\lambda_p Z_2} \exp\left(-i \frac{2\pi}{\lambda_p} Z_2\right)$$

Porém para um feixe gaussiano pode-se considerar que:

$$\omega_{1p}^2 = \omega_{op}^2 \left[1 + \left(\frac{Z_1}{Z_c} \right)^2 \right] \quad (C.6)$$

$$R_{1p} = \frac{Z_1^2 + Z_c^2}{Z_1} \quad (C.7)$$

Em que a distância confocal do feixe de prova é dada por: $Z_c = \frac{\pi \omega_{op}^2}{\lambda_p}$

Dessa forma o parâmetro V é determinado como sendo:

$$\begin{aligned} V &= \frac{\pi \omega_{1p}^2}{\lambda_p} \left(\frac{1}{R_{1p}} + \frac{1}{Z_2} \right) = \frac{Z_1}{Z_c} + \frac{Z_c}{Z_2} \left[1 + \left(\frac{Z_1}{Z_c} \right)^2 \right] \\ &= V' + \frac{Z_c}{Z_2} (V'^2 + 1) \end{aligned} \quad (C.8)$$

Com: $V' = \frac{Z_1}{Z_c}$

Pode-se notar que quando $Z_2 \gg Z_c$ (por isso no experimento o detector fica bem longe da amostra), $V' \approx V$, e, portanto a equação (C.5) pode ser escrita como:

$$U_p(Z_1 + Z_2, t) = C \int_0^{\infty} \exp[-(1 + iV)g] e^{-i\Phi} dg \quad (C.9)$$

Para facilitar a resolução da integral acima usaremos a aproximação, $\exp(-i\Phi) \approx 1 - i\Phi$, considerando o fato em que $\Phi \ll 1$. Tendo feito isso a integral acima se torna:

$$U_p(Z_1 + Z_2, t) = C \int_0^{\infty} (1 - i\Phi) \exp[-(1 + iV)g] dg \quad (C.10)$$

Tomando a seguinte razão:

$$m = \left(\frac{\omega_{1p}}{\omega_{oe}} \right)^2 \quad (C.11)$$

como uma variável que representa a razão entre os raios dos feixes de prova e de excitação na

amostra, e $g = \left(\frac{r}{\omega_{1p}} \right)^2$ já citado anteriormente, para representar a relação entre uma posição radial

da amostra e o raio do feixe de prova. Multiplicando ambas as equações temos que:

$$mg = \left(\frac{\omega_{1p}}{\omega_{oe}} \right)^2 \left(\frac{r}{\omega_{1p}} \right)^2 = \left(\frac{r}{\omega_{oe}} \right)^2$$

Portanto substituindo o termo mg na equação na diferença de fase (B.9), chega-se a seguinte expressão:

$$\Phi = \frac{\theta}{t_c} \int_0^t \frac{1}{(1 + 2t'/t_c)} \left\{ 1 - \exp \left[\frac{-2mg}{(1 + 2t'/t_c)} \right] \right\} dt' \quad (C.12)$$

Substituindo a equação (C.12) na (C.10), temos que:

$$U_p(Z_1 + Z_2, t) = C \int_0^\infty \left(1 - i \frac{\theta}{t_c} \left[\int_0^t \frac{1}{(1 + 2t'/t_c)} \left(1 - \exp \left(\frac{-2mg}{(1 + 2t'/t_c)} \right) \right) dt' \right] \right) \times \exp[-(1 + iV)g] dg dt' \quad (C.13)$$

Considerando: $\tau = \frac{1}{1 + 2t'/t_c} \Rightarrow d\tau = -\frac{2}{t_c} \frac{1}{\tau^2} dt'$

Assim a integral torna-se:

$$U_p(Z_1 + Z_2, t) = C \int_0^\infty \exp[-(1 + iV)g] \left\{ 1 + i \frac{\theta}{2} \int_1^{\tau_1} \left[1 - \exp \left(\frac{-2mg}{(1 + 2t'/t_c)} \right) \right] \frac{d\tau}{\tau} \right\} dg \quad (C.14)$$

Onde:

$$\tau_1 = \frac{1}{1 + 2t/t_c} \quad (C.15)$$

Abrindo as integrais o campo pode ser escrito como:

$$U_p(Z_1 + Z_2, t) = C \left\{ \int_0^\infty \exp[-(1 + iV)g] dg + i \frac{\theta}{2} \int_1^{\tau_1} \left[\int_0^\infty (\exp[-(1 + iV)g]) dg \right] \frac{d\tau}{\tau} + \right. \\ \left. - i \frac{\theta}{2} \int_1^{\tau_1} \left[\int_0^\infty (\exp[-g(1 + 2m\tau + iV)]) dg \right] \frac{d\tau}{\tau} \right\} \quad (C.16)$$

Mas, resolvendo por substituição simples, temos que:

$$\int_0^{\infty} \exp[-(1+iV)g] dg = \frac{1}{1+iV} \quad (\text{C.17})$$

$$\int_0^{\infty} \exp[-g(1+2m\tau+iV)] dg = \frac{1}{1+2m\tau+iV} \quad (\text{C.18})$$

Então o campo fica:

$$U_p(Z_1+Z_2, t) = C \left\{ \frac{1}{1+iV} + \frac{i}{1+iV} \frac{\theta}{2} \int_1^{\tau_1} \frac{d\tau}{\tau} - i \frac{\theta}{2} \int_1^{\tau_1} \left(\frac{1}{1+2m\tau+iV} \right) \frac{d\tau}{\tau} \right\} \quad (\text{C.19})$$

Mas a integral $\int_1^{\tau_1} \left(\frac{1}{1+2m\tau+iV} \right) \frac{d\tau}{\tau}$ pode ser escrita reescrita na forma

$\int_1^{\tau_1} \frac{1}{1+iV} \left(\frac{1}{\tau} - \frac{2m}{1+2m\tau+iV} \right) d\tau$, assim temos que:

$$U_p(Z_1+Z_2, t) = \frac{C}{1+iV} \left\{ 1 + i\theta m \int_1^{\tau_1} \left(\frac{1}{1+2m\tau+iV} \right) d\tau \right\} \quad (\text{C.20})$$

A integral acima pode ser reescrita como [63]:

$$U_p(Z_1+Z_2, t) = \frac{C}{1+iV} \left\{ 1 + i\theta m \left[\int_1^{\tau_1} \left(\frac{1+2m\tau}{(1+2m\tau)^2 + V^2} \right) d\tau - iV \int_1^{\tau_1} \left(\frac{1}{(1+2m\tau)^2 + V^2} \right) d\tau \right] \right\} \quad (\text{C.21})$$

Para resolver as integrais acima utilizaremos as seguintes relações:

$$\int_a^b \frac{x}{(x^2 + V^2)} dx = \frac{1}{2} \ln(x^2 + V^2) \Big|_a^b \quad (\text{C.22})$$

$$\int_a^b \frac{dx}{(x^2 + V^2)} = \frac{1}{V} \arctan\left(\frac{x}{V}\right) \Bigg|_a^b \quad (\text{C.23})$$

$$\arctan A - \arctan B = \arctan\left(\frac{A - B}{1 + AB}\right) \quad (\text{C.24})$$

Resolvendo as integrais e substituindo na equação do campo elétrico, obtemos que:

$$U(Z_1 + Z_2, t) = \left(\frac{C}{1 + jV}\right) \left[1 + \frac{\theta}{2} \arctan\left(\frac{2mV(\tau_1 - 1)}{2mV\tau_1(1 + 2m)^2 + 1 + 2m + V^2}\right) \right. \\ \left. + i \frac{\theta}{4} \ln\left(\frac{(1 + 2m\tau)^2 + V^2}{(1 + 2m\tau) + V^2}\right) \right] \quad (\text{C.25})$$

Agora substituindo o termo $\tau_1 = \frac{1}{1 + 2t/t_c}$, temos que:

$$U(Z_1 + Z_2, t) = \left(\frac{C}{1 + jV}\right) \left[1 + \frac{\theta}{2} \arctan\left(\frac{-2mV}{((1 + 2m)^2 + V^2)(t_c/2t) + 1 + 2m + V^2}\right) \right. \\ \left. + i \frac{\theta}{4} \ln\left(\frac{[(1 + 2m)/(1 + 2t/t_c)]^2 + V^2}{(1 + 2m)^2 + V^2}\right) \right] \quad (\text{C.26})$$

E finalmente usando a identidade trigonométrica $\arctan(-x) = -\arctan(x)$, encontramos que o campo no detector é dado por:

$$U(Z_1 + Z_2, t) = \left(\frac{C}{1 + jV}\right) \left[1 - \frac{\theta}{2} \arctan\left(\frac{2mV}{((1 + 2m)^2 + V^2)(t_c/2t) + 1 + 2m + V^2}\right) \right. \\ \left. + i \frac{\theta}{4} \ln\left(\frac{(1 + 2m/(1 + 2t/t_c))^2 + V^2}{(1 + 2m)^2 + V^2}\right) \right] \quad (\text{C.27})$$

Uma vez que a intensidade no centro do detector é dada pelo módulo ao quadrado do campo elétrico resultante na posição (Z_1+Z_2) , ou seja, $I(t) = |U_p(Z_1 + Z_2, t)|^2$, a expressão para descrever a variação da intensidade no centro do laser de prova no detector, é a seguinte:

$$I(t) = I(0) \left\{ \left[1 - \frac{\theta}{2} \arctan \left(\frac{2mV}{((1+2m)^2 + V^2)(t_c/2t) + (1+2m+V^2)} \right) \right]^2 + \left[\frac{\theta}{4} \ln \left(\frac{[1 + 2m/(1 + 2t/t_c)]^2 + V^2}{(1+2m)^2 + V^2} \right) \right]^2 \right\} \quad (C.28)$$

Em que: $I(0) = \left| \frac{C}{1+iV} \right|^2$, $I(0)$ é o valor para $I(t)$ quando t ou θ é zero.

O segundo termo da equação (C.28) torna-se desprezível desde que sejam tomados valores pequenos de θ . Dessa forma obtém-se uma forma simplificada para a intensidade do laser no detector:

$$I(t) = I(0) \left\{ 1 - \frac{\theta}{2} \arctan \left[\frac{2mV}{((1+2m)^2 + V^2)(t_c/2t) + 1 + 2m + V^2} \right] \right\}^2 \quad (C.29)$$

Lembrando que:

$$m = \left(\frac{\omega_{1p}}{\omega_{oe}} \right)^2, \quad t_c = \frac{\omega_{oe}^2}{4D}; \quad V = \frac{Z_1}{Z_c} \text{ quando } Z_2 \gg Z_c; \quad \theta = -\frac{P_e A_e l_{eff}}{K \lambda_p} \left(\frac{ds}{dT} \right) \phi$$

A equação (C.29) descreve a variação temporal do sinal de LT no detector, e será a equação usada nos ajustes para os dados experimentais de LT na configuração descasada deste trabalho.

Apêndice D: A equação de difusão de calor

Primeiramente para a dedução da equação de difusão de calor consideremos um caso em que o meio seja homogêneo e cuja distribuição de temperatura $\Delta T(x,y,z)$, seja expressa em coordenadas cartesianas. Primeiro, defini-se um volume infinitesimalmente pequeno ($dx.dy.dz$), como mostrado na Figura D.1. As taxas de conduções de calor nas superfícies nas direções x, y e z podem ser expressas pela expansão da série de Taylor, na qual se despreza os termos de ordem superior [61]:

$$q_{x+dx} = q_x + \frac{\partial q_x}{\partial x} dx \quad (D.1)$$

$$q_{y+dy} = q_y + \frac{\partial q_y}{\partial y} dy \quad (D.2)$$

$$q_{z+dz} = q_z + \frac{\partial q_z}{\partial z} dz \quad (D.3)$$

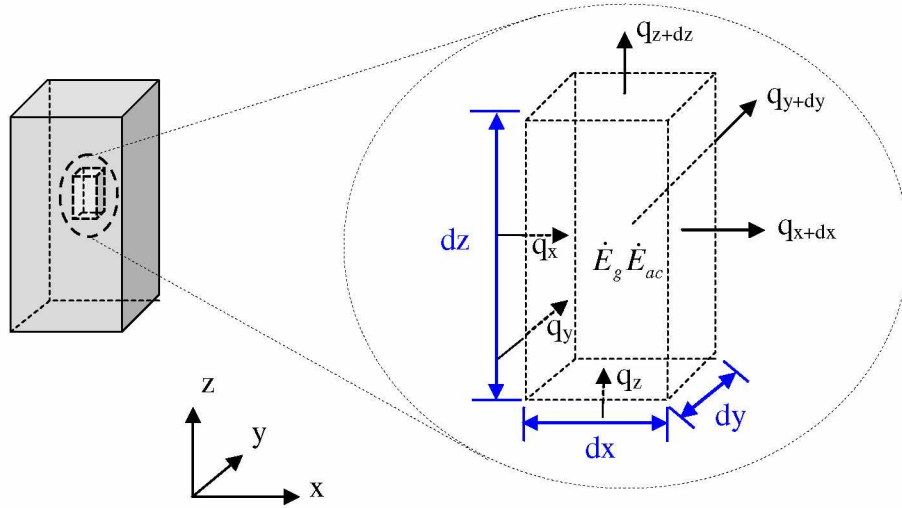


Figura D.1: Volume infinitesimal no interior de um corpo sólido.

Agora consideramos que dentro do meio pode haver também termo fonte de energia associado com a taxa de produção de energia térmica. Este termo é representado por:

$$\dot{E}_g = Q dx dy dz \quad (D.4)$$

Onde Q é a taxa na qual a energia é gerada por unidade de volume (W/m^3). Além disso, pode ocorrer variações na quantidade de energia térmica interna armazenada pelo material no volume em questão. Se o material não sofre mudança de fase, a taxa na variação da energia acumulada no meio pode ser expressa como:

$$\dot{E}_{ac} = \rho c_p \left(\frac{\partial T}{\partial t} \right) dx dy dz \quad (D.5)$$

Na qual ρ é a densidade do meio e c_p o calor específico do mesmo.

Por conservação de energia, tem-se que:

$$\begin{aligned} \dot{E}_e + \dot{E}_g &= \dot{E}_s + \dot{E}_{ac} \\ (\text{entra}) + (\text{gerada}) &= (\text{sai}) + (\text{acumulada}) \end{aligned} \quad (D.6)$$

Onde : $\dot{E}_e = q_x + q_y + q_z$ e $\dot{E}_s = q_{x+dx} + q_{y+dy} + q_{z+dz}$

Substituindo cada termo de energia na equação (D.6), tem-se que:

$$\begin{aligned} \dot{E}_e + \dot{E}_g &= \dot{E}_s + \dot{E}_{ac} \\ (q_x + q_y + q_z) + (Q dx dy dz) &= \left(q_x + \frac{\partial q_x}{\partial x} dx + q_y + \frac{\partial q_y}{\partial y} dy + q_z + \frac{\partial q_z}{\partial z} dz \right) + \left(\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} dx dy dz \right) \end{aligned} \quad (D.7)$$

Então:

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} dx dy dz = -\frac{\partial q_x}{\partial x} dx - \frac{\partial q_y}{\partial y} dy - \frac{\partial q_z}{\partial z} dz + Q dx dy dz \quad (D.8)$$

Pela lei empírica da condução de calor (Lei de Fourier) o fluxo de calor por condução em uma dada direção é proporcional ao gradiente de temperatura naquela direção. Se o fluxo de calor for na direção de “x”, a Lei de Fourier é dada da seguinte forma:

$$q_x = \frac{Q_x}{A} = -K \frac{\partial T}{\partial x} \quad (\text{D.9})$$

Onde Q_x é a taxa de fluxo de calor através da área A no sentido positivo do eixo x , q_x é o fluxo de calor no sentido positivo do eixo x e K é a condutividade térmica do material (W/mK), $\partial T/\partial x$ é o gradiente de temperatura, e o sinal negativo indica que o calor é transferido na direção de diminuição da temperatura.

Dessa forma tem-se que:

$$q_x = -K dydz \frac{\partial T}{\partial x} \quad (\text{D.10})$$

$$q_y = -K dx dz \frac{\partial T}{\partial y} \quad (\text{D.11})$$

$$q_z = -K dx dy \frac{\partial T}{\partial z} \quad (\text{D.12})$$

Da equação (D.8): pode-se obter que:

$$-\frac{\partial q_x}{\partial x} dx = -\frac{\partial}{\partial x} \left(-K dydz \frac{\partial T}{\partial x} \right) = \frac{\partial}{\partial x} \left(K \frac{\partial T}{\partial x} \right) dx dy dz$$

O mesmo se dá para o q_y e q_z .

Assim substituindo as equações acima na equação (D.8) e dividindo a mesma pelo volume ($dx dy dz$), tem-se que:

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(K \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(K \frac{\partial T}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(K \frac{\partial T}{\partial z} \right) + Q \quad (\text{D.13})$$

A equação acima é a expressão geral da condução de calor em coordenadas cartesianas, que pode ser escrita como:

$$\rho c_p \frac{\partial}{\partial t} [\Delta T(r, t)] - K \nabla^2 [\Delta T(r, t)] = Q(r) \quad (\text{D.14})$$

Referências:

- [1]. A.A. Andrade, T. Catunda, R. Lebullenger, A.C. Hernandez and M.L. Baesso, *Thermal lens measurements of fluorescence quantum efficiency in Nd³⁺-doped fluoride glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids, vol.:284, p: 255-260, (2001).
- [2]. J.H. Campbell and T.I. Suratwala, *Nd-doped phosphate glasses for high-energy/high-peak-power lasers*. Journal of Non-Crystalline Solids, vol.:263, p: 318-341, (2000).
- [3]. M.L. Baesso, A.C. Bento, A.A. Andrade, T. Catunda, J.A. Sampaio and S. Gama, *Neodymium concentration dependence of thermo-optical properties in low silica calcium aluminate glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids, vol.:219, p: 165-169, (1997).
- [4]. H. Abramczyk, *Introduction to Laser Spectroscopy*. Poland: Elsevier, (2005).
- [5]. T.H. Maiman, *Stimulated Optical Radiation in Ruby*. Nature, vol.:187, p: 493-494, (1960).
- [6]. H.G. Yang, Z.W. Dai, J.F. Li and Y.J. Tian, *Energy transfer and frequency upconversion in Pr³⁺-doped ZBLAN glass*. Journal of Non-Crystalline Solids, vol.:352, p: 5469-5474, (2006).
- [7]. D.N. Messias, C. Jacinto, M.J.V. Bell and T. Catunda, *Thermal and optical properties of Yb³⁺- and Nd³⁺-doped phosphate glasses determined by thermal lens technique*. Ieee Journal of Quantum Electronics, vol.:43, p: 751-757, (2007).
- [8]. Y.K. Sharma, S.S.L. Surana and R.K. Singh, *Optical absorption and fluorescence spectra of Pr (III) doped borosilicate glasses and their Judd-Ofelt analysis to study lasing characteristics*. Indian Journal of Pure & Applied Physics, vol.:46, p: 239-244, (2008).
- [9]. V.K. Rai, K. Kumar and S.B. Rai, *Upconversion in Pr³⁺ doped tellurite glass*. Optical Materials, vol.:29, p: 873-878, (2007).
- [10]. J.P. Gordon, R.C.C. Leite, R.S. Moore, S.P.S. Porto and J.R. Whinnery, *Long-Transient Effects in Lasers with Inserted Liquid Samples*. Journal of Applied Physics, vol.:36, p: 3, (1965).
- [11]. J. Shen, R.D. Lowe and R.D. Snook, *A Model for Cw Laser-Induced Mode-Mismatched Dual-Beam Thermal Lens Spectrometry*. Chemical Physics, vol.:165, p: 385-396, (1992).
- [12]. J. Shen, M.L. Baesso and R.D. Snook, *3-Dimensional Model for Cw Laser-Induced Mode-Mismatched Dual-Beam Thermal Lens Spectrometry and Time-Resolved*

- Measurements of Thin-Film Samples*. Journal of Applied Physics, vol.:75, p: 3738-3748, (1994).
- [13]. S.J. Sheldon, L.V. Knight and J.M. Thorne, *Laser-Induced Thermal Lens Effect - a New Theoretical-Model*. Applied Optics, vol.:21, p: 1663-1669, (1982).
- [14]. E.B. Araújo, *Vidro: Uma Breve História, Técnicas de Caracterização e Aplicações na Tecnologia*. Revista Brasileira de Ensino de Física, vol.:19, p: 325-329, (1997).
- [15]. A. Bunde, K. Funke and M.D. Ingram, *Ionic glasses: History and challenges*. Solid State Ionics, vol.:105, p: 1-13, (1998).
- [16]. M.L.F. Nascimento, *Condutividade Elétrica de Vidros Boratos, Silicatos e Silico-Sulfatos de íons Alcalinos*, Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, São Paulo, (2000).
- [17]. O.L. Alves, I.F. Gimenez and I.O. Mazali, *Vidros*. Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola, vol.:13, p: 13-24, (Maio, 2001).
- [18]. A.F. Padilha, *Materiais de engenharia*. 1 ed., São Paulo: Hemus, (2007).
- [19]. J. Zarzycki, *Glasses and Vitreous State*. Cambridge: Cambridge University Press, (1991).
- [20]. P.K. Gupta, *Non-crystalline solids: Glasses and amorphous solids*. Journal of Non-Crystalline Solids, vol.:195, p: 158-164, (1996).
- [21]. A. Paul, *Chemistry of Glasses*. 2 ed., London: Chapman and Hall, (1990).
- [22]. W.H. Zachariasen, *The atomic arrangement in glasses*. Journal of the American Chemical Society, vol.:54, p: 3841-3851, (1932).
- [23]. L.A. Gomez, C.B. de Araujo, D.N. Messias, L. Misoguti, S.C. Zilio, M. Nalin and Y. Messaddeq, *Nonresonant third-order nonlinearity of antimony glasses at telecom wavelengths*. Journal of Applied Physics, vol.:100, (2006).
- [24]. M.J.F. Digonnet, *Rare Earth Doped Fiber Lasers and Amplifiers*. 2 ed., New York: Marcel Dekker, (2001).
- [25]. J.H. Rohling, *Preparação e caracterização do vidro aluminossilicato de cálcio dopado com terras raras para emissão laser no infravermelho próximo e médio*, Tese de Doutorado, Universidade Federal de Maringá, Maringá, (2004).
- [26]. J.D. Lee, *Química Inorgânica não tão concisa*. 4 ed., São Paulo: Edgard Blucher, (1996).
- [27]. O.A. Ohlweiler, *Química inorganica*. Vol. 2. São Paulo: Edgard Blucher, (1971).

- [28]. P. Urquhart, *Review of Rare-Earth Doped Fiber Lasers and Amplifiers*. Iee Proceedings-J Optoelectronics, vol.:135, p: 385-402, (1988).
- [29]. R.C. Powell, *Physics of Solid-State Laser Materials*. New York: Springer, (1998).
- [30]. Y. Hasegawa, Y. Wada and S. Yanagida, *Strategies for the design of luminescent lanthanide(III) complexes and their photonic applications*. Journal of Photochemistry and Photobiology C-Photochemistry Reviews, vol.:5, p: 183-202, (2004).
- [31]. M.V.D. Vermelho, *A Study on the Feasibility of a Silica-on-Silicon Blue Upconversion Laser Fabricated by Flame Hydrolysis Deposition*, University of Glasgow, (1999).
- [32]. W. Koechner, *Solid-State Laser Engineering*. 6 ed., New York: Springer, (2005).
- [33]. R. Balda, J. Fernandez, I.S. de Ocariz, J.L. Adam, A. Mendioroz and E. Montoya, *Spectroscopic properties of Pr³⁺ ions in fluorophosphate glass*. Optical Materials, vol.:13, p: 159-165, (1999).
- [34]. M. Voda, R. Balda, M. Al-Saleh, I.S. de Ocariz, M. Cano, G. Lobera, E. Macho and J. Fernandez, *Optical properties of Pr³⁺-doped lithium tetraborate glasses*. Journal of Alloys and Compounds, vol.:323, p: 250-254, (2001).
- [35]. M.G. Constantino, *Fundamentos de Química Experimental*. São Paulo: EDUSP, (2003).
- [36]. A. Steimacher, *Desenvolvimento e Caracterização de Vidros Aluminosilicato de Cálcio Dopados com Nd³⁺*, Tese de Doutorado, Universidade Federal de Maringá, Maringá, (2008).
- [37]. A.N. Medina, A.M.F. Caldeira, A.C. Bento, M.L. Baesso, J.A. Sampaio, T. Catunda and F.G. Gandra, *Thermal relaxation method to determine the specific heat of optical glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids, vol.:304, p: 299-305, (2002).
- [38]. Y. Masayuki and A. Yoshiyuki, *Glasses for Photonics*. Cambridge: Cambridge University Press, (2000).
- [39]. J.G. Solé, L.E. Bausá and D. Jaque, *An Introduction to the Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*: Wiley, (2005).
- [40]. Y.P. Wei, Z.Y. You, X.H. Ma, J.F. Li, Z.J. Zhu, Y. Wang and C.Y. Tu, *Optical properties of Pr³⁺: NaLa(WO₄)(2) single crystal*. Journal of Physics D-Applied Physics, vol.:41, (2008).

- [41]. W.T. Carnall, G.L. Goodman, K. Rajnak and R.S. Rana, *A Systematic Analysis of the Spectra of the Lanthanides Doped into Single-Crystal LaF₃*. Journal of Chemical Physics, vol.:90, p: 3443-3457, (1989).
- [42]. C.J. Silva, *Caracterização Termo-Óptica de Materiais Lasers Usando a Técnica de Lente Térmica*, Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, São Carlos (2006).
- [43]. M. Rozanski, K. Wisniewski, J. Szatkowski, C. Koepke and M. Sroda, *Effect of thermal treatment on excited state spectroscopy of oxyfluoride borosilicate glass activated by Pr³⁺ ions*. Optical Materials, vol.:31, p: 548-553, (2009).
- [44]. A.E. Sigman, *Introduction to Lasers and Masers*. 2 ed., New York: McGraw-Hill, (1971).
- [45]. R.C.C. Leite, R.S. Moore and J.R. Whinnery, *Low Absorption Measurements by Means of Thermal Lens Effect Using He-Ne Laser (Absorption 10⁻³ to 10⁻⁵ Cm⁻¹ Stimulated Raman Scattering E-T)*. Applied Physics Letters, vol.:5, p: 141, (1964).
- [46]. C. Hu and J.R. Whinnery, *New Thermo-optical Measurement Method and a Comparison with Other Methods*. Applied Optics, vol.:12, p: 72-79, (1973).
- [47]. J. Shen, A.J. Soroka and R.D. Snook, *Model for Cw Laser-Induced Mode-Mismatched Dual-Beam Thermal Lens Spectrometry Based on Probe Beam Profile Image Detection*. Journal of Applied Physics, vol.:78, p: 700-708, (1995).
- [48]. S. Jun, R.D. Lowe and R.D. Snook, *A Model for Cw Laser-Induced Mode-Mismatched Dual-Beam Thermal Lens Spectrometry*. Chemical Physics, vol.:165, p: 385-396, (1992).
- [49]. J. Shen and R.D. Snook, *A Radial Finite-Model of Thermal Lens Spectrometry and the Influence of Sample Radius Upon the Validity of the Radial Infinite-Model*. Journal of Applied Physics, vol.:73, p: 5286-5288, (1993).
- [50]. S.M. Lima, A.A. Andrade, R. Lebullenger, A.C. Hernandez, T. Catunda and M.L. Baesso, *Multiwavelength thermal lens determination of fluorescence quantum efficiency of solids: Application to Nd³⁺-doped fluoride glass*. Applied Physics Letters, vol.:78, p: 3220-3222, (2001).
- [51]. D.N. Messias, *Estudo das contribuições térmica e eletrônica na variação do índice de refração de materiais dopados com íons emissores*, Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, São Carlos, (2006).
- [52]. A.A.C. Andrade, *Aplicações das técnicas de Lente Térmica e Z-Scan ao estudo de sólidos dopados*, Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, São Carlos, (2002).

- [53]. C. Jacinto, D.N. Messias, A.A. Andrade, S.M. Lima, M.L. Baesso and T. Catunda, *Thermal lens and Z-scan measurements: Thermal and optical properties of laser glasses - A review*. Journal of Non-Crystalline Solids, vol.:352, p: 3582-3597, (2006).
- [54]. S.M. Lima, *Espectroscopia de Lente Térmica e de Lente de População em Sólidos dopados com íons Terras-raras*, Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, São Carlos, (2003).
- [55]. M.L. Baesso, A.C. Bento, A.A. Andrade, J.A. Sampaio, E. Pecoraro, L.A.O. Nunes, T. Catunda and S. Gama, *Absolute thermal lens method to determine fluorescence quantum efficiency and concentration quenching of solids*. Physical Review B, vol.:57, p: 10545-10549, (1998).
- [56]. B.R. Judd, *Optical Absorption Intensities of Rare-Earth Ions*. Physical Review, vol.:127, p: 750, (1962).
- [57]. G.S. Ofelt, *Intensities of Crystal Spectra of Rare-Earth Ions*. Journal of Chemical Physics, vol.:37, p: 511, (1962).
- [58]. L.A. Riseberg, W.B. Gandrud and H.W. Moos, *Multiphonon Relaxation of near-Infrared Excited States of LaCl₃ - Dy³⁺*. Physical Review, vol.:159, p: 262, (1967).
- [59]. M.J. Weber, *Multiphonon Relaxation of Rare-Earth Ions in Yttrium Orthoaluminate*. Physical Review B, vol.:8, p: 54-64, (1973).
- [60]. S.M. Lima, *Espectroscopia de Lente Térmica e de Lente de População em Sólidos Dopados com Íons Terras Raras*, Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, São Carlos, (2003).
- [61]. F.P. Incropera, D.P. Witt, T.L. Bergman and A.S. Lavine, *Fundamentals of Heat and Mass Transfer*. 6 ed: John Wiley, (2006).
- [62]. H.S. Carslaw and J.C. Jaeger, *Conduction of Heat in Solids*. 2 ed., Oxford: Oxford University (1959).
- [63]. G.G.G. Costa, *Espectroscopia de Lente Térmica: Teoria e Aplicações*, Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, São Carlos, (2005).
- [64]. M.E. Soffner, *Efeito anômalo nas medidas de lente térmica em vidros com pontos quânticos de CdTe*, Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, (2005).

- [65]. M.L. Baesso, J. Shen and R.D. Snook, *Mode-Mismatched Thermal Lens Determination of Temperature-Coefficient of Optical-Path Length in Soda Lime Glass at Different Wavelengths*. Journal of Applied Physics, vol.:75, p: 3732-3737, (1994).