

UNIVERSIDADE FEDERAL DE JUIZ DE FORA

INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS

DEPARTAMENTO DE FÍSICA

Geraldo Henriques Silva

Espectroscopia de Lente Térmica aplicada em sistemas
vítreos *SNAB* dopados com nanocristais de *CdS* e íons Nd^{3+}

Dissertação apresentada ao Departamento
de Física da Universidade Federal de Juiz
de Fora para a obtenção do título de
Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. Virgílio C. dos
Anjos

Juiz de Fora - Minas Gerais - Brasil

Abril, 2010

Agradecimentos

Primeiramente à Deus,

Aos meus pais, José e Celina, pelo apoio e tudo que fizeram por mim,

À minha namorada, Rejane, pelo carinho, compreensão e ajuda nos piores momentos,

Ao prof. Virgílio pela orientação, com toda paciência e boa vontade em sanar minhas dúvidas,

Aos meus irmãos, em especial o Zezé, pelo incentivo e ajuda,

Aos amigos de curso e de laboratório, pela convivência,

Aos amigos, Alexandre, Lyane e Alberto, pela ajuda no laboratório,

Aos professores e funcionários do Departamento de Física,

A todos aqueles que, direta ou indiretamente, ajudaram na realização deste trabalho,

Ao Laboratório de Novos Materiais Isolantes e Semicondutores (LNMIS) pela amostras,

À FAPEMIG, pelo auxílio financeiro, e a UFJF pelo espaço físico.

RESUMO

Neste trabalho estudamos a difusividade térmica do sistema vítreo $SiO_2-Na_2CO_3-B_2O_3-Al_2O_3$ (*SNAB*) dopado com nanocristais semicondutores de *CdS* e íons Nd^{3+} . A difusividade térmica (D) foi obtida através da técnica chamada Lente Térmica. Foi constatado que D diminuiu até 30% quando *SNAB* é dopada com nanocristais de *CdS*. O efeito é discutido em termos de transporte de calor por fônons assim como espalhamento na interface e superfície. Verificou-se também que quando o sistema dopado é co-dopado com Nd^{3+} uma diminuição adicional na difusividade térmica é observada.

ABSTRACT

This work reports on the thermal diffusivity of the $SiO_2 - Na_2CO_3 - B_2O_3 - Al_2O_3$ (*SNAB*) glass system doped with semiconductor nanocrystals of *CdS* and Nd^{3+} ions. Thermal Diffusivity (D) was obtained via the so called Thermal Lens technique. We verified that D decreases up to 30% when *SNAB* is doped with *CdS* nanocrystals. The effect is discussed in terms of heat transport by phonons as well as interface and surface scattering. We verified also that when the doped system is co-doped with Nd^{3+} a further decrease in the thermal diffusivity was observed.

Sumário

1	Introdução Geral	11
2	Vidros	16
2.1	Introdução	17
2.2	Matrizes vítreas	20
3	Aspectos Teóricos	23
3.1	Introdução	24
3.2	História e evolução da técnica de lente térmica	24
3.3	Feixe Gaussiano	28
3.3.1	Introdução	28
3.3.2	Teoria	29
3.4	Lente Térmica	35
3.4.1	Introdução	35
3.4.2	Teoria	36
4	Aspectos Experimentais	47
4.1	Introdução	48
4.2	Arranjo experimental da técnica de lente térmica	48
4.3	Medida de cintura	49
4.4	Parâmetros da montagem	54

SUMÁRIO 6

4.5	Calibração do sistema	55
5	Resultados e Discussões	59
5.1	Introdução	60
5.2	Resultado	60
6	Conclusões	70

Lista de Figuras

2.1	(a) Arranjo cristalino simétrico e periódico de um cristal; (b) representação da rede do vidro ausente de simetria e periodicidade. [14]	18
2.2	Localização das impurezas nas matrizes vítreas. [15]	20
3.1	(a) Primeiro arranjo experimental de lente térmica intracavidade onde 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; (b) primeiro sinal de lente térmica obtido com o arranjo.	25
3.2	Primeiro experimento de espectroscopia de lente térmica extra-cavidade.	25
3.3	Representação do efeito de lente térmica.	27
3.4	Sinal de lente térmica. (a) a lente é divergente e (b) a lente é convergente.	27
3.5	(a) Modos transversais cilíndricos, (b) modos transversais retangulares e (c) modo TEM ₀₀ visto através do perfilômetro.	28
3.6	Parâmetros de um feixe gaussiano. ω_0 é o spot mínimo, $\omega(z)$ mostra a variação do spot ao longo do eixo e $R(z)$ determina as frentes de ondas do feixe.	34
3.7	Geometria para cálculo do ângulo de espalhamento θ para um feixe gaussiano, válido para grandes distâncias em z.	34
3.8	Esquema da posição geométrica dos feixes no experimento de lente térmica.	36
4.1	Montagem experimental da técnica de lente térmica.	48
4.2	Gráfico da cintura ao quadrado em função da distância.	51

4.3	Gráfico da cintura ao quadrado em função da distância deslocada para a origem. .	52
4.4	Sinal de Lente Térmica para a amostra de Telureto (amostra Q1) vista no osciloscópio.	56
4.5	Sinal de Lente Térmica ajustado.	57
5.1	Espectros de absorção óptica das amostras $SNAB$ e $SNAB + 2CdS + 2Nd_2O_3$, submetida à $560^\circ C$ por 0, 2, 4, 6, 8 e 10 horas, obtidos à temperatura ambiente. O enxerto mostra o raio médio estimado dos nanocristais de CdS em função do tempo de tratamento térmico.	61
5.2	Sinal de lente térmica para as amostras $SNAB$, $SNAB + 2CdS$ e $SNAB + 2Nd_2O_3 + 2CdS$	62
5.3	Difusividade térmica D das amostras $SNAB$, $SNAB+2CdS$ e $SNAB+2Nd_2O_3+2CdS$ em função do tempo de tratamento térmico.	64
5.4	Sinal de lente térmica para amostra $SNAB + 2,0 Nd_2O_3$	66
5.5	Difusividade térmica em função da concentração (X) na $SNAB + X Nd_2O_3$. . .	68
5.6	Variação de θ em função da potência do laser de excitação.	68

Lista de Tabelas

2.1	Definições de vidros encontradas em livros-texto publicados na década de 90 [14].	19
4.1	Valores dos coeficientes A , B e C para a parábola.	52
4.2	Valores dos coeficientes A , B e C para a parábola deslocada.	53
4.3	Valores dos parâmetros encontrados para o feixe de excitação.	53
4.4	Valores dos parâmetros encontrados para o feixe de prova.	54
4.5	Parâmetros geométricos do arranjo experimental de lente térmica.	55
5.1	Valores obtidos para θ , o tempo térmico característico t_c e a difusividade térmica D para as amostras $SNAB$, $SNAB + 2CdS$ e $SNAB + 2CdS + 2Nd_2O_3$ com os respectivos tempo de tratamento térmico.	63
5.2	Valores obtidos para θ , o tempo térmico característico t_c e a difusividade térmica D para as amostras $SNAB$ e $SNAB + X Nd_2O_3$	67

Capítulo 1

Introdução Geral

Deste a descoberta do laser nos anos 60 estudos sobre a interação da radiação eletromagnética com a matéria levaram pesquisadores a desenvolverem uma série de novos métodos de investigação. Dentre esses métodos destaca-se a Espectroscopia de Lente Térmica, técnica essa que, em 1964, foi descoberta quando um grupo de pesquisadores, incluindo os brasileiros Prof. Dr. Sérgio P. S. Porto e o Prof. Dr. Rogério C. C. Leite, estudavam espectros Raman de corantes introduzidos no interior da cavidade de um laser de He-Ne (Hélio-Neônio) [1]. Com o uso desta técnica é possível encontrar propriedades termo-ópticas, tais como a difusividade térmica (D) e a condutividade térmica (K) que trazem informações quantitativas sobre o fluxo e a dissipação de calor, a variação do caminho óptico com a temperatura (ds/dT) que está associado com distorções ópticas, entre outras propriedades, de uma gama de materiais, sejam eles líquidos, gases ou sólidos. Essas propriedades são de grande importância para projetar novos dispositivos, sejam eles eletrônicos ou opto-eletrônicos.

Na busca de novas matérias para aplicações tecnológicas, como por exemplo, a fabricação de fibras ópticas e meio ativos de lasers, os vidros vêm ganhando grande destaque devido ao seu baixo custo de produção aliado ao fato de que podem ser dopados para que suas propriedades sejam alteradas de maneira desejáveis e controláveis. No caso de vidros dopados com nanocristais semicondutores e íons terras raras, os mesmos têm atraído muita atenção devido às suas propriedades ópticas e eletrônicas [2]. Como exemplo, citamos os sistemas de comunicações baseados em fibras ópticas que possuíam todo o processo de amplificação e processamento dos sinais ópticos realizados eletronicamente. Com o surgimento dos vidros dopados, este processo de ampliar e processar passa a ser através do uso de dispositivos totalmente ópticos o que aumentou consideravelmente a qualidade de transmissão de sinais.

Nesse trabalho, foram investigados as propriedades de vidros à base de óxidos

denominados *SNAB* ($SiO_2 - Na_2CO_3 - B_2O_3 - Al_2O_3$) dopados com nanocristais de Sulfeto de Cádmio (*CdS*) e íons de Neodímio (Nd^{3+}). Apesar de encontrarmos na literatura um número expressivo de trabalhos que relatam as propriedades ópticas de vidros dopados com nanocristais semicondutores pertencentes ao grupo II-VI [3, 4, 5], no caso do sistema *SNAB*, existem poucos estudos sobre suas características térmicas. Os nanocristais semicondutores usados para dopar a matriz vítrea, pertencentes a esse grupo, foi o Sulfeto de Cádmio (*CdS*).

Entre os íons utilizados para dopagem, escolheu-se o Neodímio (Nd^{3+}), por apresentar um sistema de quatro níveis de energia quando inseridas em matrizes vítreas ou cristalinas. Além disso, os íons Nd^{3+} podem ser excitados por diferentes mecanismos, tais como, excitação direta, migração de energia ou conversão ascendente de energia (*upconversion*) e possui transições radiativas variando do UV ao infravermelho próximo [6, 7, 8, 9, 10].

O vidro *SNAB* foi escolhido devido a sua viabilidade de dopagem com os nanocristais de *CdS*, $Cd_{1-x}Mn_xS$, *PbSe*, $Pb_{1-x}Mn_xSe$, *PbS* e $Pb_{1-x}Mn_xS$ e sua faixa transparente do ultravioleta ao infravermelho próximo [3, 4, 5].

Neste trabalho, usou-se a técnica de Lente Térmica para determinar a difusividade térmica de matrizes vítreas *SNAB* dopadas com íons Nd^{3+} e co-dopadas com nanocristais *CdS*. Provavelmente esta foi a primeira vez em que as propriedades termo-ópticas desse sistema vítreo foram investigadas.

No capítulo 2 será apresentado de forma resumida um estudo sobre os vidros e uma breve discussão sobre as amostras estudadas neste trabalho.

No capítulo 3 serão apresentadas a história, a evolução e um modelo teórico para a espectroscopia de lente térmica.

O capítulo 4 apresentará os aspectos experimentais da montagem técnica.

O capítulo 5 ficou reservado para os resultados e as discussões obtidas através da montagem para as amostras vítreas *SNAB* dopadas e co-dopadas com Nd^{3+} e

CdS.

Por fim, o capítulo 6 será dedicado às conclusões.

Capítulo 2

Vidros

2.1 Introdução

Ao olharmos em volta, vemos que os materiais vítreos fazem parte do nosso cotidiano e por isso, muitas vezes passam despercebidos. Alguns estudiosos, dizem que eles estão entre os materiais mais antigos feito pelo homem. Os primeiros vidros conhecidos, oriundos de erupções vulcânicas e chamados de vidros naturais, são formados a partir de alguns tipos de rochas fundidas em temperaturas elevadas e, em seguida, solidificadas rapidamente, como exemplo destes vidros citamos as Obsidianas que são um tipo de vidro vulcânico constituído de 70% ou mais de sílica com composição similar ao granito [11]. As obsidianas permitiram aos humanos na Idade da Pedra a confeccionar ferramentas de corte, por exemplo, para o uso doméstico. Outro exemplo são as Tectitas que são vidros naturais de alguns centímetros de tamanho cuja formação é atribuído ao impacto de grandes meteoritos com a superfície da terra [12]. Por volta de 100 d.c., em Alexandria, os primeiros vidros incolores foram obtidos devido a introdução de óxido de manganês nas composições e também devido a avanços na qualidade dos fornos.

Os séculos XVIII, XIX e XX foram palco de importantes desenvolvimentos tanto na fabricação quanto na aplicação dos vidros. Atualmente as pesquisas estão concentradas nos vidros à base de óxidos utilizando processos tradicionais de fusão. No entanto existem outros processos de fabricação, tais como, o sol-gel e os baseados na deposição química a vapor (CVD - Chemical Vapor Deposition). Além dos vidros óxidos, existem famílias de vidros não óxidos, por exemplo, haletos, calcogenetos e calcohaletos.

A base estrutural para a formação de vidros por fusão/resfriamento foi firmada por Zachariasen, propondo que “o arranjo atômico em vidros era caracterizado por uma rede tridimensional estendida, a qual apresentava ausência de simetria e periodicidade” e que “as forças interatômicas eram comparáveis aquelas do cristal correspondente” [13]. Portanto a ausência de periodicidade e simetria em uma rede

tridimensional é o fator de diferenciação entre um cristal e um vidro, como ilustrado na Figura 2.1, onde uma representação bidimensional da rede de um cristal e de um vidro é apresentado.

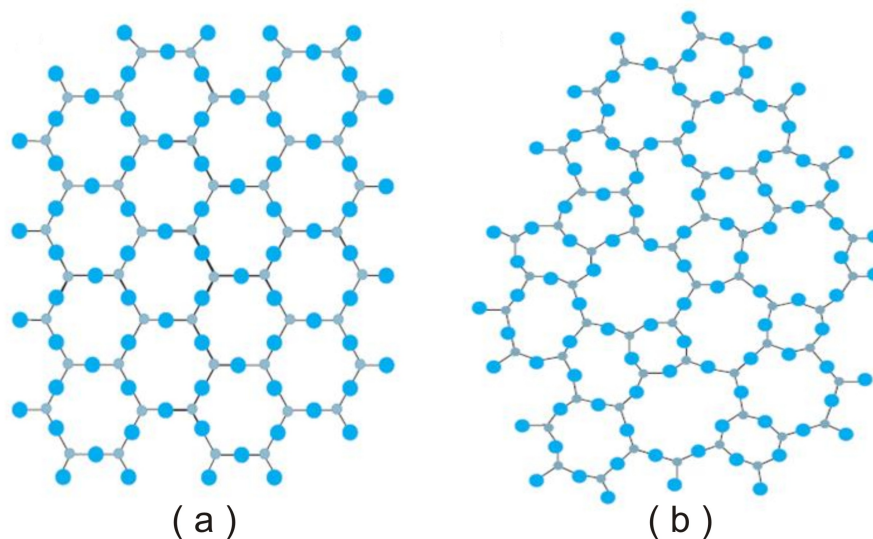


Figura 2.1: (a) Arranjo cristalino simétrico e periódico de um cristal; (b) representação da rede do vidro ausente de simetria e periodicidade. [14]

Os vidros convencionais são produzidos através do método de fusão/resfriamento. Este método envolve a fusão de uma mistura dos materiais, em geral a altas temperaturas, seguida de resfriamento rápido do fundido. Na década de 90, vários autores publicaram as definições de vidros em livros-texto como mostrado na Tabela 2.1. A partir da mesma, pode-se dizer que: “vidro é um sólido não cristalino, portanto, com ausência de simetria e periodicidade translacional, que exibe o fenômeno de transição vítrea, podendo ser obtido a partir de qualquer material inorgânico, orgânico ou metálico e formado através de qualquer técnica de separação” [14].

Tabela 2.1: Definições de vidros encontradas em livros-texto publicados na década de 90 [14].

Autor	Ano	Definição
Elliott	1990	“Vidros são materiais amorfos que não possuem ordem translacional a longo alcance (periodicidade), característica de um cristal. Os termos amorfo e sólido não-cristalino são sinônimos nesta definição. Um vidro é um sólido amorfo que exibe uma transição vítrea.”
Zarzycki	1991	“Um vidro é um sólido não-cristalino exibindo o fenômeno de transição vítrea.”
Doremus	1994	“Vidro é um sólido amorfo. Um material é amorfo quando não tem ordem a longa distância, isto é, quando não há uma regularidade no arranjo dos constituintes moleculares, em uma escala maior do que algumas vezes o tamanho desses grupos. Não é feita distinção entre as palavras vítreo e amorfo.”
Varshneya	1994	“Vidro é um sólido que tem a estrutura do tipo de um líquido, um sólido “não-cristalino” ou simplesmente um sólido amorfo, considerando a característica de amorfo como uma descrição da desordem atômica, evidenciada pela técnica de difração de raios-X.”
Shelby	1997	“Vidro é um sólido amorfo com ausência completa de ordem a longo alcance e periodicidade, exibindo uma região de transição vítrea. Qualquer material, inorgânico, orgânico ou metal, formado por qualquer técnica, que exibe um fenômeno de transição vítrea é um vidro.”

2.2 Matrizes vítreas

As matrizes vítreas são estudadas para obter novos materiais que podem ser utilizados em lasers de estado sólido, fibras ópticas e materiais fotônicos. Utilizamos os vidros para tais fins, devido a facilidade de produzi-lo com excelente homogeneidade e tamanho. Estas matrizes podem ser dopados com íons Terras-Raras e nanopartículas de uma gama de materiais, sem mencionar a flexibilidade nos constituintes químicos das próprias matrizes que é outra característica importante em relação aos materiais cristalinos [15].

A Figura 2.2 mostra como os elementos usados como dopantes (impurezas) nas matrizes vítreas inseridas durante o processo de produção do vidro ficam em posições aleatórias na rede do vidro.

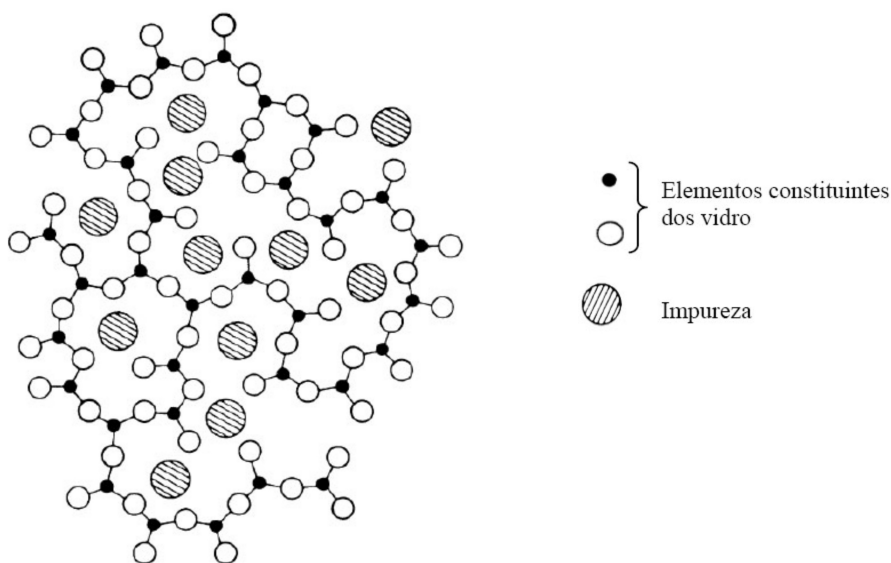


Figura 2.2: Localização das impurezas nas matrizes vítreas. [15]

Neste trabalho, foram estudadas as propriedades térmicas da matriz vítrea *SNAB* dopadas com nanocristais *CdS* e íons Nd^{3+} .

A matriz vítrea *SNAB* utilizada neste trabalho foi produzida à base de óxidos com a seguinte composição: $40SiO_2 - 30Na_2CO_3 - 1Al_2O_3 - 29B_2O_3$ (% mol). A mesma foi dopada com nanocristais de *CdS* e co-dopada com íons de Nd^{3+} . Para sintetizá-las, foi utilizado o método de fusão/resfriamento.

Os componentes dessas amostras foram levadas a um forno elétrico à $1300\text{ }^\circ\text{C}$ por 15min , em uma atmosfera rica de carbono utilizando cadinhos de porcelana. O fundido foi resfriado rapidamente, pressionando-o entre duas placas de bronze perto de $0\text{ }^\circ\text{C}$, que resultou em folhas de vidro. Em seguida, a temperatura de transição vítrea da matriz *SNAB* foi determinada, ($T_g = 484\text{ }^\circ\text{C}$), por calorimetria exploratória diferencial (DSC). Através desse processo, foram sintetizadas as seguintes amostras:

- *SNAB* + $2CdS$ (% em peso);
- *SNAB* + $2Nd_2O_3$ + $2CdS$ (% em peso);
- *SNAB* + $X Nd_2O_3$ (% em peso), sendo $X = 0; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 3,5; 4,0; 4,5; 5,0$ a concentração de íons de neodímio.

As amostras *SNAB* + $2CdS$ e *SNAB* + $2Nd_2O_3$ + $2CdS$ foram submetidas a uma temperatura de $560\text{ }^\circ\text{C}$ por 0, 2, 4, 6, 8 e 10 horas, para induzir a nucleação e o crescimento de nanocristais *CdS* na matriz *SNAB* por difusão de Cd^{2+} e S^{2-} , resultando em fusão de *CdS*.

Essas amostras foram produzidas pelo Laboratório de Novos Materiais Isolantes e Semicondutores (LNMIS) da Universidade Federal de Uberlândia, pelo aluno de doutorado Elias O. Serqueira sob orientação do prof. Dr. Noelio O. Dantas.

Capítulo 3

Aspectos Teóricos

3.1 Introdução

Neste capítulo, será apresentado um breve histórico da evolução da espectroscopia de lente térmica. Também, serão apresentadas as características de um feixe gaussiano com as equações que o descreve e será mostrado um modelo teórico para o efeito de lente térmica, sendo estes resultados posteriormente usados para a obtenção das propriedades térmicas dos materiais estudados.

3.2 História e evolução da técnica de lente térmica

Em 1964, um grupo de pesquisadores, dentre eles os brasileiros Prof. Dr. Sérgio P. S. Porto e o Prof. Dr. Rogério C. C. Leite, observaram pela primeira vez o efeito de lente térmica estudando espectros Raman de corantes introduzidos dentro da cavidade de um laser de He-Ne (Hélio-Neônio) [1]. Eles observaram um transiente na intensidade do laser com constante de tempo da ordem de segundos, ao qual se atribuiu à formação de uma lente induzida pela variação do índice de refração no líquido fruto da dependência do mesmo com a variação de temperatura causada pela incidência do laser [16]. A Figura 3.1 mostra a representação do primeiro experimento de espectroscopia de lente térmica intra-cavidade e o sinal por este obtido, respectivamente.

Em 1966, Rieckhoff [17] apresentou o primeiro experimento extra-cavidade de feixe único, sendo que o primeiro modelo teórico para o efeito de lente térmica,

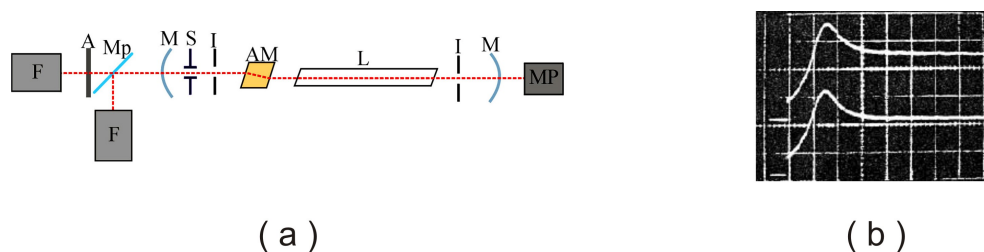


Figura 3.1: (a) Primeiro arranjo experimental de lente térmica intracavidade onde F: fotodiodos, A: abertura, Mp: espelho de reflexão parcial, M: espelhos, I: íris, S: obturador, L: tubo do laser, AM: amostra e MP: medidor de potência; (b) primeiro sinal de lente térmica obtido com o arranjo.

considerando-a como sendo fina e ideal, ficou conhecido como modelo parabólico.

Em 1973, Hu e Whinnery [18], demonstraram que o efeito de lente térmica extra-cavidade era mais simples de ser tratado teoricamente, além de ser mais simples de ser implementado experimentalmente em relação ao intra-cavidade. A configuração experimental está representada na Figura 3.2.

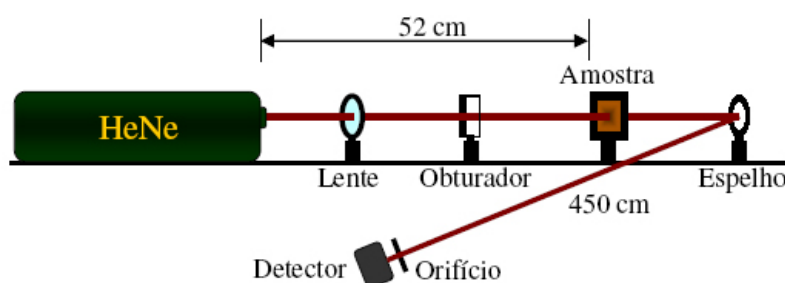


Figura 3.2: Primeiro experimento de espectroscopia de lente térmica extra-cavidade.

Em 1976, Long et al [19] utilizaram dois feixes lasers para a técnica de lente térmica no modo casado, ou seja, os feixes tem a mesma cintura ou diâmetro na amostra.

Em 1982, Sheldon et al [20], desenvolveram um modelo teórico que considerava

as aberrações esféricas tratando a propagação do feixe de laser a partir da teoria de difração de Fresnel.

Já, em 1983, Ishibashi et al [21] desenvolveram o primeiro arranjo experimental na configuração de feixe duplo no modo descasado. Neste caso, os feixes de laser tem diâmetros diferentes na amostra. Verificou-se empiricamente que este arranjo torna maior a sensibilidade da técnica comparado ao modo casado e de feixe único.

Em 1992, Shen e colaboradores [22], desenvolveram o modelo teórico que descreve a técnica de lente térmica de feixe duplo no modo descasado que será usada neste trabalho. Esta configuração consiste na utilização de dois feixes laser, um para excitar a amostra, criando a lente térmica, e outro de prova para experimentar a lente formada.

A formação da lente térmica acontece da seguinte forma: um feixe laser de perfil gaussiano, denominado de feixe de excitação, ao passar por uma amostra tem parte de sua energia absorvida e convertida em calor. Devido ao perfil de intensidade do laser de excitação ser gaussiano, ocorrerá uma variação radial de temperatura na amostra. Mas, como o valor do índice de refração da amostra depende da variação de temperatura, o mesmo sofrerá uma variação. Um outro feixe de laser que será denominado de feixe de prova, ao incidir na região de atuação térmica, será afetado, resultando em convergência ou divergência de seu feixe. Esse é o efeito de Lente Térmica, a Figura 3.3 mostra este efeito.

Este efeito pode ser observado em sólidos, líquidos e em gases, quando esses materiais são transparentes à luz laser utilizada. Temos então a chamada lente térmica na configuração de transmissão.

Uma grandeza, no caso de sólidos, que caracteriza o efeito de convergência ou divergência do laser de prova é a taxa de variação do caminho óptico com a temperatura (ds/dT), onde $s(= nl)$ é o caminho óptico, n é o índice de refração e l é o comprimento da amostra. No caso, de líquidos e gases a grandeza relevante

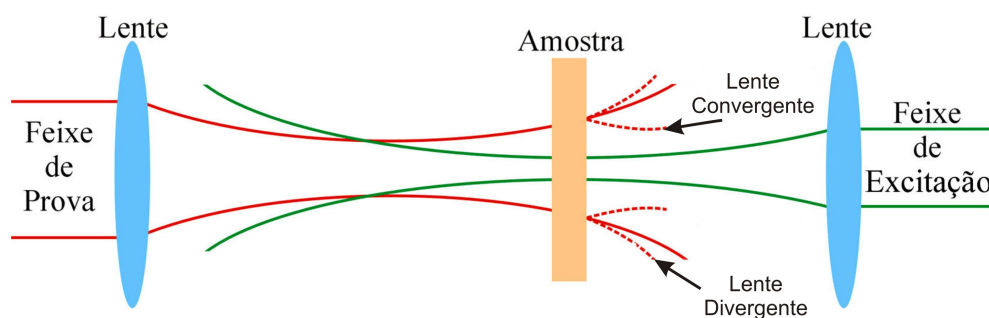


Figura 3.3: Representação do efeito de lente térmica.

é (dn/dT) . Na Figura 3.4 temos no eixo das ordenadas $I(t)/I(0)$, onde $I(t)$ é a intensidade do feixe do laser de prova em função do tempo captada por um detector. $I(0)$ é a intensidade do feixe do laser de prova na ausência de lente térmica. Quando a razão entre as duas intensidades cai no tempo, implica que menos luz chega no detector caracterizando uma lente térmica divergente. Quando a razão entre as intensidades aumenta ao longo do tempo, implica que mais luz chega no detector implicando numa lente térmica convergente. O transiente de um sinal de lente térmica é mostrado na Figura 3.4 onde podemos observar que com o surgimento de uma lente térmica divergente temos um (ds/dT) negativo e se for uma lente térmica convergente teremos um (ds/dT) positivo.

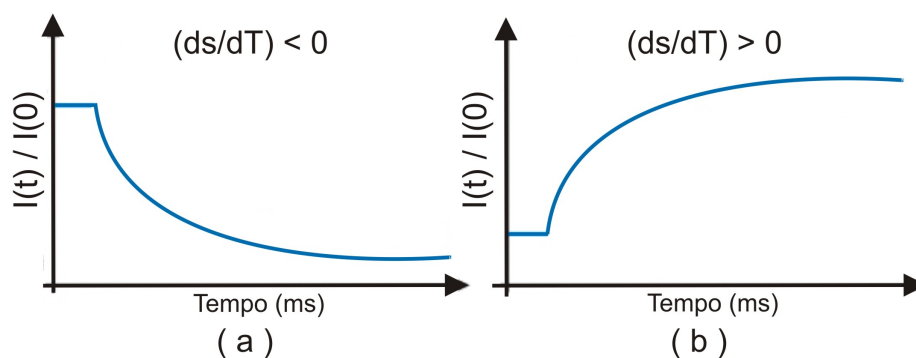


Figura 3.4: Sinal de lente térmica. (a) a lente é divergente e (b) a lente é convergente.

A partir do sinal de lente térmica várias propriedades dos materiais podem ser estudadas, tais como: razão de Poisson, polarizabilidade eletrônica, difusividade térmica, eficiência quântica e a já citada taxa de variação do caminho óptico com a temperatura (ds/dT).

3.3 Feixe Gaussiano

3.3.1 Introdução

Para desenvolver a teoria de lente térmica, é necessário estudar as equações para o feixe que tenha o perfil gaussiano também chamado de modo TEM_{00} . A figura 3.5 mostra alguns perfis transversais de lasers, inclusive o modo TEM_{00} . O perfil de um laser está relacionado com o perfil transversal de intensidade deste feixe, na direção de propagação. No caso de um perfil gaussiano a intensidade do “spot”, ou seja, a área transversal do laser, deve obedecer a uma função gaussiana, o que implica em uma intensidade maior do campo elétrico no centro do “spot” quando comparada com a intensidade na borda do “spot”.

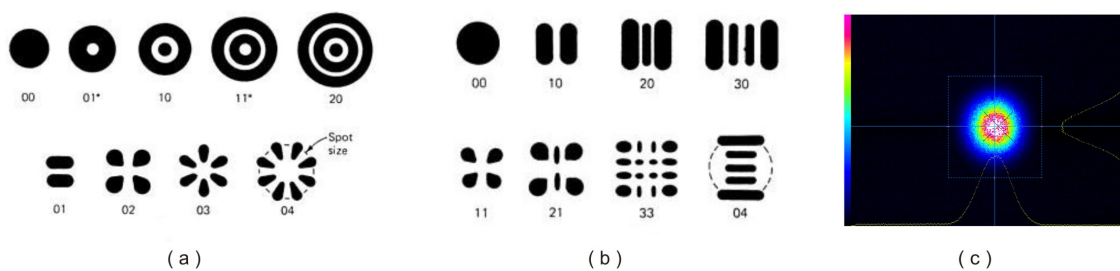


Figura 3.5: (a) Modos transversais cilíndricos,(b) modos transversais retangulares e (c) modo TEM_{00} visto através do perfilômetro.

3.3.2 Teoria

Esse estudo inicia-se com as equações de Maxwell para um meio isotrópico livre de cargas [23],

$$\nabla \times \vec{H} = \varepsilon \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \quad (3.3.1a)$$

$$\nabla \times \vec{E} = -\mu \frac{\partial \vec{H}}{\partial t} \quad (3.3.1b)$$

$$\nabla \cdot (\varepsilon \vec{E}) = 0 \quad (3.3.1c)$$

sendo μ a permeabilidade magnética do meio, ε a permeabilidade elétrica e \vec{E} (\vec{H}) o campo elétrico (magnético).

Aplicando o rotacional na equação (3.3.1b), temos,

$$\nabla \times \nabla \times \vec{E} = \nabla \times \left(-\mu \frac{\partial \vec{H}}{\partial t} \right)$$

ou

$$\nabla \times \nabla \times \vec{E} = -\mu \frac{\partial}{\partial t} (\nabla \times \vec{H}) \quad (3.3.2)$$

usando a identidade vetorial $\nabla \times \nabla \times \vec{E} = \nabla(\nabla \cdot \vec{E}) - \nabla^2 \vec{E}$ e substituindo a equação (3.3.1a) em (3.3.2) teremos,

$$\nabla^2 \vec{E} - \mu \varepsilon \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = -\nabla(\nabla \cdot \vec{E}). \quad (3.3.3)$$

Como

$$\nabla \cdot (\varepsilon \vec{E}) = \vec{E} \cdot \nabla \varepsilon + \varepsilon \nabla \cdot \vec{E} = 0 \quad (3.3.4)$$

temos que,

$$\nabla \cdot \vec{E} = -\frac{1}{\varepsilon} \vec{E} \cdot \nabla \varepsilon. \quad (3.3.5)$$

Usando o resultado anterior, a equação (3.3.3) fica,

$$\nabla^2 \vec{E} - \mu \varepsilon \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = -\nabla \left(\frac{1}{\varepsilon} \vec{E} \cdot \nabla \varepsilon \right). \quad (3.3.6)$$

Como primeiro passo assume-se que o campo elétrico seja oscilante com o tempo, isto é,

$$\vec{E}(x, y, z) = \Re[\vec{E}(x, y, z)e^{i\omega t}], \quad (3.3.7)$$

com \Re sendo a parte real do campo. Considerando que a variação de ε em um comprimento de onda é pequena, pode-se negligenciar o lado direito da equação (3.3.6) obtendo,

$$\nabla^2 \vec{E} - \mu\varepsilon \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = 0. \quad (3.3.8)$$

Derivando a equação (3.3.7) e substituindo em (3.3.8), obtém-se,

$$\nabla^2 \vec{E} + k^2(\vec{r})\vec{E} = 0, \quad (3.3.9)$$

onde $k^2(\vec{r}) = \omega^2 \mu\varepsilon(\vec{r})$.

Sendo o meio de propagação do feixe homogêneo, teremos que $k^2(\vec{r}) = k^2$. O tipo de propagação que estamos interessados é o de uma onda em que o fluxo de energia seja predominantemente ao longo de uma direção (por exemplo, eixo z) de modo que possamos limitar nossa solução à componente transversal do campo \vec{E} . Esta dependência transversal pode ser escrita como $r = \sqrt{x^2 + y^2}$, onde podemos substituir o Laplaciano ∇^2 por

$$\nabla^2 = \nabla_t^2 + \frac{\partial^2}{\partial z^2} = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}. \quad (3.3.10)$$

Neste caso, o campo elétrico pode ser escrito como

$$E = \psi(r, z)e^{ikz}. \quad (3.3.11)$$

Combinando as equações (3.3.10) e (3.3.11) em (3.3.9), obtém-se,

$$\nabla_t^2 \psi - 2ik\psi' = 0 \quad (3.3.12)$$

onde assumimos que $\psi' = \frac{\partial \psi}{\partial z}$ e também que a variação longitudinal seja bastante suave, isto é, $k\psi' \gg \psi'' \ll k^2\psi$.

Se ψ tem a forma,

$$\psi = \exp \left\{ -i \left[P(z) + \frac{1}{2} Q(z) r^2 \right] \right\} \quad (3.3.13)$$

quando substituído em (3.3.12) e depois usando (3.3.10), resulta que

$$-Q^2 r^2 - 2iQ - kr^2 Q' - 2kP' = 0. \quad (3.3.14)$$

Se a equação (3.3.14) é válida para todo r , os coeficientes de diferentes potências de r devem ser iguais a zero. Isto leva a,

$$Q^2 + kQ' = 0 \quad (3.3.15a)$$

$$P' = \frac{-iQ}{k} \quad (3.3.15b)$$

Assim, a equação de onda (3.3.9) é reduzido a (3.3.15).

Introduzindo a função $s(z)$ pela relação

$$Q = k \frac{s'}{s}, \quad (3.3.16)$$

substituindo em (3.3.15a), obtém-se imediatamente que $s'' = 0$, integrando, obtém-se $s' = a$ e integrando novamente, tem-se $s = az + b$, onde a e b são constantes de integração. Assim, a equação (3.3.16) fica,

$$Q(z) = k \frac{a}{az + b}. \quad (3.3.17)$$

É mais conveniente trabalhar com um novo parâmetro q , na forma

$$q(z) = \frac{k}{Q(z)} = \frac{2\pi}{\lambda Q(z)}. \quad (3.3.18)$$

De modo que reescrevendo a equação (3.3.17) na forma,

$$q = z + q_0. \quad (3.3.19)$$

De (3.3.15) e (3.3.18), tem-se

$$P' = -\frac{i}{q} = -\frac{i}{z + q_0}.$$

De modo que

$$P(z) = -i \ln \left(1 + \frac{z}{q_0} \right) \quad (3.3.20)$$

onde a constante de integração é escolhida como zero.

Levando as equações (3.3.19) e (3.3.20) em (3.3.13), obtém-se

$$\psi = \exp \left\{ -i \left[-i \ln \left(1 + \frac{z}{q_0} \right) + \frac{k}{2(q_0 + z)} r^2 \right] \right\} \quad (3.3.21)$$

onde toma-se a constante de integração q_0 como um número imaginário puro e a reexpressamos em termos de uma nova constante ω_0 na forma

$$q_0 = i \frac{\pi \omega_0^2}{\lambda}, \quad (3.3.22)$$

onde $\lambda = 2\pi/k$.

Vamos trabalhar com cada termo da última equação da seguinte maneira: O primeiro torna-se

$$\exp \left[-\ln \left(1 - i \frac{\lambda z}{\pi \omega_0^2} \right) \right] = \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{\lambda^2 z^2}{\pi^2 \omega_0^4}}} \exp \left[i \tan^{-1} \left(\frac{\lambda z}{\pi \omega_0^2} \right) \right] \quad (3.3.23)$$

onde usou-se $\ln(a + ib) = \ln \sqrt{a^2 + b^2} + i \tan^{-1}(a/b)$.

Substituindo (3.3.22) no segundo termo de (3.3.21) e separando a parte real e imaginária na exponencial, obtém-se

$$\exp \left[\frac{k}{2(q_0 + z)} r^2 \right] = \exp \left\{ \frac{-r^2}{\omega_0^2 \left[1 + \left(\frac{\lambda z}{\pi \omega_0^2} \right)^2 \right]} - \frac{ikr^2}{2z \left[1 + \left(\frac{\pi \omega_0^2}{\lambda z} \right)^2 \right]} \right\}. \quad (3.3.24)$$

Definindo os seguintes parâmetros:

$$\omega^2(z) = \omega_0^2 \left[1 + \left(\frac{\lambda z}{\pi \omega_0^2} \right)^2 \right] = \omega_0^2 \left[1 + \left(\frac{z}{z_c} \right)^2 \right] \quad (3.3.25)$$

$$R(z) = z \left[1 + \left(\frac{\pi \omega_0^2}{\lambda z} \right)^2 \right] = z \left[1 + \left(\frac{z_c}{z} \right)^2 \right] \quad (3.3.26)$$

$$\eta(z) = \tan^{-1} \left(\frac{\lambda z}{\pi \omega_0^2} \right) = \tan^{-1} \left(\frac{z}{z_c} \right) \quad (3.3.27)$$

onde $z_c = \frac{\pi \omega_0^2}{\lambda}$, podemos combinar (3.3.23) e (3.3.24) em (3.3.21), obtendo,

$$E(r, z) = E_0 \frac{\omega_0}{\omega(z)} \exp \left\{ -i[kz - \eta(z)] - i \frac{kr^2}{2q(z)} \right\}$$

ou

$$E(r, z) = E_0 \frac{\omega_0}{\omega(z)} \exp \left\{ -i[kz - \eta(z)] - r^2 \left[\frac{1}{\omega^2(z)} + \frac{ik}{2R(z)} \right] \right\}. \quad (3.3.28)$$

Usando (3.3.13) e (3.3.18), tem-se

$$\frac{1}{q(z)} = \frac{1}{R(z)} - i \frac{\lambda}{\pi \omega^2(z)}. \quad (3.3.29)$$

A equação (3.3.29) é conhecida como solução para o feixe gaussiano fundamental.

Da equação (3.3.28) do campo elétrico para o feixe gaussiano, será feita uma análise física dos termos encontrados, reescrevendo-a como,

$$E(r, z) = E_0 \frac{\omega_0}{\omega(z)} \exp \left\{ -i[kz - \eta(z)] - r^2 \left[\frac{1}{\omega^2(z)} + \frac{ik}{2R(z)} \right] \right\}.$$

Nela, destaca-se três termos: ω_0 , $\omega(z)$ e $R(z)$. O termo ω_0 é conhecido como o menor tamanho da cintura do feixe do laser em sua trajetória. O termo $\omega(z)$, definido por $\omega^2(z) = \omega_0^2 \left[1 + \left(\frac{z}{z_c} \right)^2 \right]$, nos informa a variação da cintura do feixe na direção de propagação (eixo z). $z_c (= \frac{\pi \omega_0^2}{\lambda})$ é o parâmetro confocal (ou parâmetro de Rayleigh) que está relacionado com a cintura mínima do feixe sendo um importante parâmetro experimental. Por fim, o termo $R(z)$ é chamado de raio de curvatura do feixe. A figura 3.6 mostra um feixe de perfil gaussiano sendo possível visualizar os parâmetros discutidos anteriormente.

Para calcular o ângulo θ que pode ser entendido como o ângulo de alargamento do feixe, considere um triângulo retângulo assintótico à linha de propagação para grandes z . A figura 3.7 mostra como calcular este ângulo.

Da figura obtém-se que

$$\theta = \tan^{-1} \left(\frac{w}{z} \right) \approx \frac{\lambda}{\pi \omega_0}. \quad (3.3.30)$$

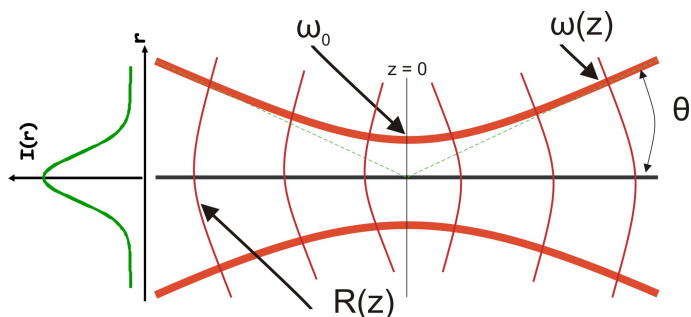


Figura 3.6: Parâmetros de um feixe gaussiano. ω_0 é o spot mínimo, $\omega(z)$ mostra a variação do spot ao longo do eixo e $R(z)$ determina as frentes de ondas do feixe.

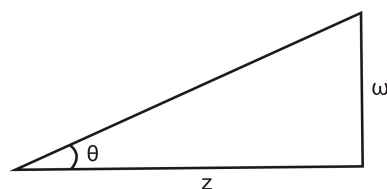


Figura 3.7: Geometria para cálculo do ângulo de espalhamento θ para um feixe gaussiano, válido para grandes distâncias em z .

Em resumo nesta seção, encontra-se os principais parâmetros de um feixe gaussiano. Eles serão usados posteriormente na teoria de Lente Térmica e na determinação dos parâmetros geométricos da montagem experimental.

3.4 Lente Térmica

3.4.1 Introdução

O modelo teórico para o efeito da lente térmica no modo descasado foi desenvolvido por J. Shen et al [22]. De acordo com este modelo, quando se incide um laser que tem um feixe com perfil de intensidade gaussiano sobre uma amostra, ocorre geração de calor nesta devido ao processo de conversão não radiativa da energia absorvida. Devido à característica do perfil de intensidade do feixe, o mesmo é mais intenso no centro do “spot” provocando um gradiente de temperatura no plano perpendicular à propagação do feixe. Este gradiente provoca uma mudança no índice de refração (líquidos ou gases) ou no caso de sólidos, uma variação do caminho óptico ($s = nl$). Como o índice de refração depende da variação de temperatura a amostra passa a ter características de uma lente convergente ou divergente, este efeito é conhecido como Lente Térmica. Tal efeito é similar ao que acontece na formação de miragens quando o aquecimento de um solo asfáltico produz variação da densidade do ar e conseqüente curvatura de raios luminosos. A diferença entre Lente Térmica e o efeito miragem é que a primeira ocorre via transmissão de raios luminosos e a última pela refração dos raios.

3.4.2 Teoria

A geometria base da teoria da lente térmica descrita aqui é ilustrado na figura 3.8. Um feixe Gaussiano (modo TEM₀₀) incide sobre uma amostra e é parcialmente absorvido pela mesma resultando numa uma variação no índice de refração (caminho óptico) da amostra. Um segundo feixe gaussiano, menos potente do que o primeiro, incide sobre a amostra, sendo o feixe de prova. A posição da cintura do feixe de prova é tomada como sendo a origem do eixo z . O centro da amostra de espessura l está localizada na posição z_1 em relação à origem do sistema de coordenada e um detector do feixe de prova é colocado na posição $z_1 + z_2$ conforme mostra a figura 3.8. A cintura mínima do feixe de prova é descrita em termos de ω_{0p} e a cintura do feixe de prova na amostra e a cintura do feixe de excitação na amostra são denominados ω_{1p} e ω_e , respectivamente.

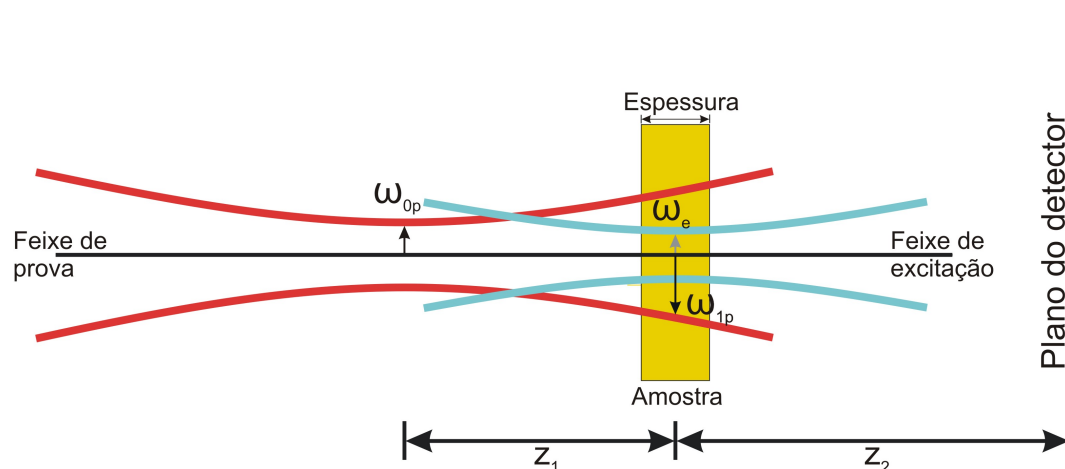


Figura 3.8: Esquema da posição geométrica dos feixes no experimento de lente térmica.

Para o desenvolvimento da teoria de lente térmica, é necessário fazer as seguintes considerações físicas:

- A espessura da amostra deve ser menor do que a distância confocal z_c dos

feixes, para garantir que o diâmetro do feixe de excitação seja constante na amostra;

- As dimensões da amostra devem ser maiores do que a cintura do feixe de excitação, para evitar efeitos de borda;
- A potência absorvida pela amostra deve ser pequena, para evitar distorções da lente térmica;
- A mudança do índice de refração (dn/dT) com a temperatura deve ser constante;
- A potência do laser de prova deve ser pequena comparado ao laser de excitação, para se evitar a formação de lente térmica adicional.

Diante dessas considerações, o modelo teórico será desenvolvido a partir de três passos:

- Determinação da variação de temperatura;
- A mudança no caminho óptico;
- A intensidade do campo elétrico resultante no detector.

A variação de temperatura $\Delta T(r, t)$

A intensidade do feixe de excitação que tem um perfil gaussiano pode ser expresso por

$$I(r) = \frac{2P_e}{\pi\omega_e^2} \exp\left[\frac{-2r^2}{\omega_e^2}\right] \quad (3.4.1)$$

onde $I(r)$ e P_e são a intensidade e a potência do laser de excitação, respectivamente. Da equação (3.4.1), o calor gerado por unidade de comprimento e tempo na amostra fruto da ação do laser de excitação, entre r e $r + dr$ pode ser escrita como

$$Q(r)dr = 2\pi AI(r)rdr,$$

onde A é o coeficiente de absorção da amostra (cm^{-1}), ou ainda,

$$Q(r)dr = \frac{4\pi AP_e}{\pi\omega_e^2} \exp\left[\frac{-2r^2}{\omega_e^2}\right] r dr. \quad (3.4.2)$$

Para poder estudar como o calor se propaga, recorre-se a equação de difusão de calor,

$$Q(r) = c\rho\frac{\partial}{\partial t}[\Delta T(r, t)] - K\nabla^2[\Delta T(r, t)] \quad (3.4.3)$$

onde c , ρ e K são o calor específico ($J.g^{-1}.K^{-1}$), a densidade ($g.cm^{-3}$) e a condutividade térmica ($W.cm^{-1}.K^{-1}$) da amostra estudada, respectivamente.

Para a equação (3.4.3) temos as seguintes condições de contorno:

$$\Delta T(r, 0) = 0 \quad (3.4.4)$$

$$\Delta T(\infty, t) = 0 \quad (3.4.5)$$

A solução da equação (3.4.3) é dada por [26],

$$\Delta T(r, t) = \int_0^\infty \int_0^t Q(r')G(r, r', t')dt' dr' \quad (3.4.6)$$

onde $G(r, r', t')$ é a função de Green, dada por [27],

$$G(r, r', t') = \frac{1}{4\pi K t'} \exp\left(-\frac{r^2 + r'^2}{4Dt'}\right) I_0\left(\frac{rr'}{2Dt'}\right) \quad (3.4.7)$$

onde $D = K/\rho c$ é a difusividade térmica (cm^2/s) da amostra e I_0 é a função de Bessel modificada.

Pela combinação das equações (3.4.2), (3.4.6) e (3.4.7), a variação de temperatura na amostra se torna,

$$\Delta T(r, t) = \frac{A}{2K} \int_0^t \frac{\exp(-r^2/4Dt')}{t'} dt' \int_0^\infty r' \exp\left[-r'^2 \left(\frac{2}{\omega_e^2} + \frac{1}{4Dt'}\right)\right] I_0\left(\frac{rr'}{2Dt'}\right) dr'. \quad (3.4.8)$$

A integral em r' pode ser resolvida usando a equação 13.3(1) de Watson [29],

$$\int_0^\infty I_0(ar') e^{-p^2 r'^2} r' dr' = \frac{1}{2p^2} \exp\left(\frac{-a^2}{4p^2}\right) \quad (3.4.9)$$

fazendo a seguinte substituição na segunda integral de (3.4.8)

$$a = \frac{r}{2Dt'}, \quad p^2 = \left[\frac{2}{\omega_0^2} + \frac{1}{4Dt'} \right].$$

Usando (3.4.9), tem-se

$$\Delta T(r, t) = \frac{A}{2K} \int_0^t \frac{\exp(-r^2/4Dt')}{t'} \frac{1}{2 \left[\frac{2}{\omega_e^2} + \frac{1}{4Dt'} \right]} \exp \left(\frac{-\left(\frac{r}{2Dt'}\right)^2}{4 \left[\frac{2}{\omega_e^2} + \frac{1}{4Dt'} \right]} \right) dt'$$

ou

$$\Delta T(r, t) = \frac{A}{2K} \int_0^t \frac{\exp\left(\frac{-r^2}{4Dt'}\right)}{t'} \frac{2\omega_e^2 Dt'}{(\omega_e^2 + 8Dt')} \exp \left(\frac{-r^2 \omega_e^2}{4Dt'[\omega_e^2 + 8Dt']} \right) dt'$$

ou

$$\Delta T(r, t) = \frac{A\omega_e^2 D}{K} \int_0^t \frac{\exp[-2r^2/(\omega_e^2 + 8Dt')]}{\omega_e^2 + 8Dt'} dt' \quad (3.4.10)$$

ou ainda

$$\Delta T(r, t) = \frac{2P_e A}{\pi c \rho \omega_e^2} \int_0^t \frac{1}{1 + 2t'/t_c} \exp \left(-\frac{2r^2/\omega_e^2}{1 + 2t'/t_c} \right) dt' \quad (3.4.11)$$

onde

$$t_c = \frac{\omega_e^2}{4D}, \quad (3.4.12)$$

é chamado de tempo térmico característico da lente térmica, ou seja, o tempo necessário para a formação da lente térmica. Esta derivação trata a amostra como um meio infinito em relação ao raio do feixe de excitação ω_e . Este resultado para $\Delta T(r, t)$ levou em conta que toda energia absorvida é convertida totalmente em calor. Se ocorrer fluorescência, o fator

$$\varphi = 1 - \frac{\Phi_f \lambda_e}{\langle \lambda \rangle},$$

onde Φ_f , $\langle \lambda \rangle$ e λ_e são a eficiência quântica da fluorescência, o valor médio do comprimento de onda da emissão e o comprimento de onda do laser de excitação, deve ser introduzido em (3.4.11), resultando,

$$\Delta T(r, t) = \frac{2P_e A \varphi}{\pi c \rho \omega_e^2} \int_0^t \frac{1}{1 + 2t'/t_c} \exp \left(-\frac{2r^2/\omega_e^2}{1 + 2t'/t_c} \right) dt'. \quad (3.4.13)$$

Varição do caminho óptico com a temperatura (ds/dT) e a diferença de fase do feixe de prova

O índice de refração da amostra muda com a variação da temperatura da seguinte forma [24]

$$n(r, t) = n_0 + \frac{dn}{dT} \Delta T(r, t). \quad (3.4.14)$$

O caminho óptico pode ser descrito por [24]

$$s(T) = n(T)l(T). \quad (3.4.15)$$

Desta forma a variação do caminho óptico entre os planos de incidência e saída, depois da absorção do feixe de excitação, pode ser escrita como,

$$\Delta s(r, t) = n(r, t)l(r, t) + [\Delta l(0, t) - \Delta l(r, t)] - n(0, t)l(0, t) \quad (3.4.16)$$

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

$$\Delta l(r, t) = \left(\frac{\partial l}{\partial T} \right)_{T_0} \Delta T(r, t). \quad (3.4.17)$$

Fazendo uma expansão em série de Taylor, tem-se

$$\Delta s(r, t) = l_0 \left[\frac{(n_0 - 1)}{l_0} \left(\frac{\partial l}{\partial T} \right)_{T_0} + \left(\frac{\partial n}{\partial T} \right)_{T_0} \right] [\Delta T(r, t) - \Delta T(0, t)] \quad (3.4.18)$$

onde l_0 é a espessura e n_0 o índice de refração da amostra à temperatura inicial T_0 .

A variação do caminho óptico com a temperatura na amostra será então,

$$\frac{ds}{dT} = \left[\frac{(n_0 - 1)}{l_0} \left(\frac{\partial l}{\partial T} \right)_{T_0} + \left(\frac{\partial n}{\partial T} \right)_{T_0} \right]. \quad (3.4.19)$$

A equação 3.4.19 para ds/dT leva em consideração a mudança na espessura e no índice de refração da amostra com a temperatura.

Como consequência, o feixe de prova ao passar pela lente térmica formada sofrerá uma mudança de fase (Φ) devido à variação do caminho óptico dada por

$$\Phi = \frac{2\pi}{\lambda_p} l \frac{ds}{dT} [\Delta T(r, t) - \Delta T(0, t)] \quad (3.4.20)$$

onde λ_p é o comprimento de onda do feixe de prova. Substituindo a equação (3.4.13) em (3.4.20), obtém-se que

$$\Phi = \frac{\theta}{t_c} \int_0^t \frac{1}{1 + (2t'/t_c)} \left[1 - \exp\left(\frac{-2r^2/\omega_e^2}{1 + (2t'/t_c)}\right) \right] dt' \quad (3.4.21)$$

sendo

$$\theta = -\frac{P_e A l}{K \lambda_p} \varphi \frac{ds}{dT}. \quad (3.4.22)$$

Propagação do feixe de prova

Na seção 3.3 obtivemos uma expressão para o campo elétrico de um feixe gaussiano (equação (3.3.28)). A partir dela podemos escrever a expressão do campo elétrico para o feixe de prova incidente na amostra como:

$$E(r, z_1) = E_0 \frac{\omega_{0p}}{\omega(z_1)} \exp \left\{ -i[kz_1 - \eta(z_1)] - r^2 \left[\frac{1}{\omega^2(z_1)} + \frac{ik}{2R(z_1)} \right] \right\}. \quad (3.4.23)$$

Para $z_1 = 0$, a intensidade do feixe de prova é dada por

$$I(r) = \frac{2P_p}{\pi\omega_{0p}^2} \exp \left[\frac{-2r^2}{\omega_{0p}^2} \right], \quad (3.4.24)$$

enquanto que a expressão do campo elétrico se torna

$$E(r) = E_0 \exp \left[\frac{-r^2}{\omega_{0p}^2} \right]. \quad (3.4.25)$$

Considerando $I = |E(r)|^2$, tira-se que

$$E_0 = \left(\frac{2P_p}{\pi\omega_{0p}^2} \right)^{1/2}. \quad (3.4.26)$$

Desta forma a equação (3.4.23) para o campo elétrico é reescrita como

$$E(r, z_1) = \sqrt{\frac{2P_p}{\pi}} \frac{1}{\omega_{1p}} \exp \left[i\eta(z_1) - i\frac{\pi}{\lambda_p} \left(2z_1 + \frac{r^2}{R_{1p}} \right) - \frac{r^2}{\omega_{1p}^2} \right] \quad (3.4.27)$$

onde P_p é a potência total do feixe de prova, R_{1p} é o raio de curvatura do feixe de prova em z_1 , $k = 2\pi/\lambda$ e $\omega(z_1) = \omega_{1p}$.

A amplitude do campo elétrico para o feixe de prova incidente na amostra a menos da fase $i\eta(z_1)$ pode ser escrita da seguinte forma [25]:

$$U_p(r, z_1) = \sqrt{\frac{2P_p}{\pi}} \frac{1}{\omega_{1p}} \exp \left[-i\frac{\pi}{\lambda_p} \left(2z_1 + \frac{r^2}{R_{1p}} \right) - \frac{r^2}{\omega_{1p}^2} \right]. \quad (3.4.28)$$

No entanto, ao sair da amostra, a amplitude do campo elétrico do feixe de prova estará sujeita novamente a uma mudança de fase devido a ação da modulação térmica do meio. Este fato deve ser introduzido na equação (3.4.28) resultando na seguinte expressão

$$U_p(r, z_1) = B \exp \left[-i \left(\frac{\pi}{\lambda_p} \frac{r^2}{R_{1p}} + \Phi \right) - \frac{r^2}{\omega_{1p}^2} \right] \quad (3.4.29)$$

sendo

$$B = \sqrt{\frac{2P_p}{\pi}} \frac{1}{\omega_{1p}} \exp \left(-i\frac{2\pi}{\lambda_p} z_1 \right). \quad (3.4.30)$$

É importante salientar que aqui a potência absorvida do feixe de prova pela amostra é negligenciada comparada à potência do feixe de excitação.

Ao sair da amostra o feixe de prova propaga-se até o detector e pode ser tratado como um feixe difratado, podendo-se então utilizar a teoria de difração de Fresnel [28] para escrevermos sua amplitude complexa no plano z_2 do detector. Experimentalmente para nos assegurarmos da qualidade da medida consideramos somente a parte central do feixe no detector.

A amplitude complexa do centro do feixe de prova a utilizar-se coordenadas cilíndricas é dada por

$$U_p(z_1 + z_2, t) = i \frac{2\pi}{\lambda_p z_2} \exp\left(-i \frac{2\pi}{\lambda_p} z_2\right) \int_0^\infty U_p(r, z_1) \exp\left(-i \frac{\pi}{\lambda_p} \frac{r^2}{z_2}\right) r dr. \quad (3.4.31)$$

Definindo

$$g = \left(\frac{r}{\omega_{1p}}\right)^2, \quad (3.4.32)$$

$$C = B \frac{i\pi\omega_{1p}^2}{\lambda_p z_2} \exp\left(-i \frac{2\pi}{\lambda_p} z_2\right) \quad (3.4.33)$$

e substituindo na equação (3.4.31), obtemos

$$U_p(z_1 + z_2, t) = C \int_0^\infty \exp\left\{-g - i \left[\frac{\pi}{\lambda_p} \left(\frac{\omega_{1p}^2}{R_{1p}} + \frac{\omega_{1p}^2}{z_2}\right) g + \Phi\right]\right\} dg, \quad (3.4.34)$$

onde a dependência temporal está embutida na fase Φ .

Para o feixe de prova gaussiano, tem-se

$$\omega_p^2(z) = \omega_{0p}^2 \left[1 + \left(\frac{z_1}{z_c}\right)^2\right] \quad (3.4.35)$$

e

$$R_p(z) = \left(\frac{z_1^2 + z_c^2}{z_1}\right) \quad (3.4.36)$$

lembrando que

$$z_{c_p} = \frac{\pi\omega_{0p}^2}{\lambda_p}. \quad (3.4.37)$$

sendo o distância confocal do feixe de prova.

Então, reescrevendo o termo no integrando da equação (3.4.34) como

$$\frac{\pi}{\lambda_p} \left(\frac{\omega_{1p}^2}{R_{1p}} + \frac{\omega_{1p}^2}{z_2}\right) = \frac{z_1}{z_c} + \frac{z_c}{z_2} \left[1 + \left(\frac{z_1}{z_c}\right)^2\right] = V' + \frac{z_c}{z_2} (V'^2 + 1) = V \quad (3.4.38)$$

onde

$$V' = \frac{z_1}{z_c}. \quad (3.4.39)$$

Quando $z_2 \gg z_c$, teremos $V' \approx V$.

Assim, a equação (3.4.34) é reescrita como

$$U_p(z_1 + z_2, t) = C \int_0^\infty \exp[-(1 + iV)g] e^{-i\Phi} dg. \quad (3.4.40)$$

Considerando-se Φ pequeno ($\ll 1$), pode-se usar a seguinte aproximação

$$\exp(-i\Phi) \approx 1 - i\Phi. \quad (3.4.41)$$

Assim a integral de difração fica,

$$U_p(z_1 + z_2, t) = C \int_0^\infty (1 - i\Phi) \exp[-(1 + iV)g] dg. \quad (3.4.42)$$

Definindo

$$m = \left(\frac{\omega_{1p}}{\omega_e} \right)^2, \quad (3.4.43)$$

que indica o grau de descasamento dos feixes de prova e excitação, a equação (3.4.21) que descreve a diferença de fase do feixe de prova pode ser reescrita como,

$$\Phi = \frac{\theta}{t_c} \int_0^t \frac{1}{1 + 2t'/t_c} \left[1 - \exp\left(\frac{-2mg}{1 + 2t'/t_c} \right) \right] dt' \quad (3.4.44)$$

Substituindo a equação (3.4.44) em (3.4.42), integrando primeiro em g e depois em t' , obtém-se que a intensidade no centro do feixe de prova $I(t) = |U_1(z_1 + z_2, t)|^2$, é dada por

$$I(t) = I(0) \left\{ \left[1 - \frac{\theta}{2} \tan^{-1} \left(\frac{2mV}{[(1 + 2m)^2 + V^2](t_c/2t) + 1 + 2m + V^2} \right) \right]^2 + \left[\frac{\theta}{4} \ln \left(\frac{[1 + 2m/(1 + 2t/t_c)]^2 + V^2}{(1 + 2m)^2 + V^2} \right) \right]^2 \right\} \quad (3.4.45)$$

onde

$$I(0) = \left| \frac{C}{1 + iV} \right|^2 \quad (3.4.46)$$

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

A equação (3.4.45) têm dois termos bem distintos. O primeiro termo descreve a evolução temporal do sinal da lente térmica que chega no detector e o segundo

termo, que contém um “ \ln ”, vem das aproximações feitas na integral de difração de Fresnel e não contribuiu de forma apreciável para o resultado, sendo portanto desprezado [22]. Portanto, a equação (3.4.45) fica

$$I(t) = I(0) \left\{ \left[1 - \frac{\theta}{2} \tan^{-1} \left(\frac{2mV}{[(1+2m)^2 + V^2](t_c/2t) + 1 + 2m + V^2} \right) \right]^2 \right\}. \quad (3.4.47)$$

Esta equação descreve a intensidade do centro do feixe de prova no detector e será utilizada nos capítulos seguintes para cálculo de parâmetros importantes para a caracterização dos materiais estudados.

Capítulo 4

Aspectos Experimentais

4.1 Introdução

Neste capítulo, serão apresentados aspectos importantes da montagem da técnica de lente térmica.

4.2 Arranjo experimental da técnica de lente térmica

A figura 4.1 mostra a montagem de lente térmica no modo descasado.

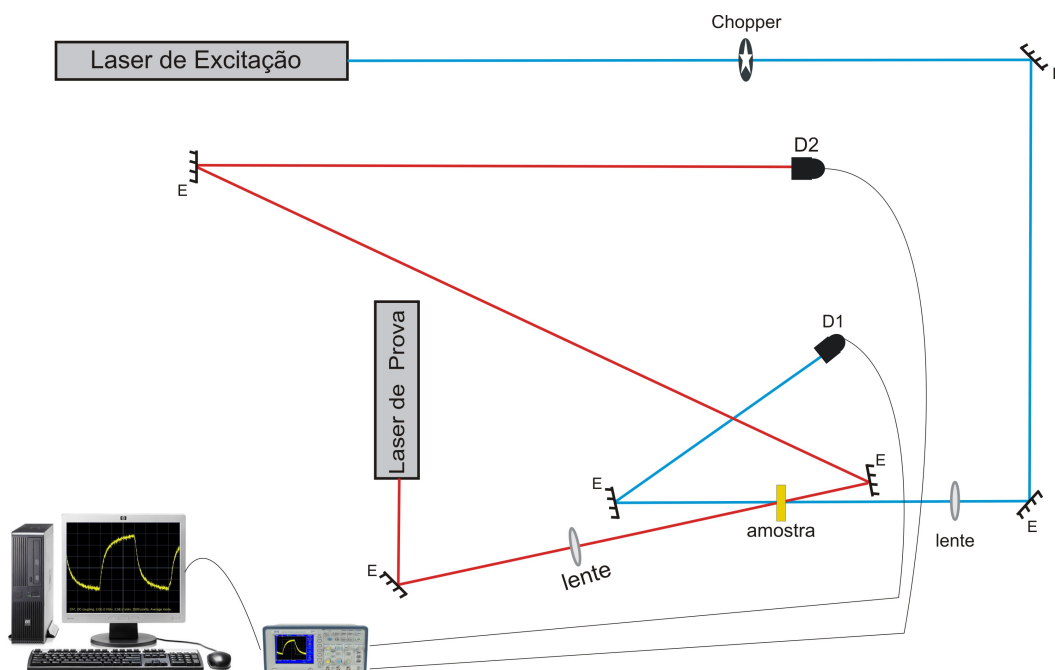


Figura 4.1: Montagem experimental da técnica de lente térmica.

Nesta montagem, utilizou-se como laser de excitação, o BeamLok Argon Laser 2060, com comprimento de onda em $488nm$, no modo TEM_{00} e, como laser de prova, um laser de He-Ne, com o comprimento de onda em $632,8nm$. O laser de excitação deve ter uma potência bem maior que o de prova, neste caso, o de prova tem potência de $4mW$ e o de excitação varia de $50mW$ a $2,3W$. Os espelhos (E) são utilizados para direcionar os feixes, sendo a amostra posicionada na cintura do feixe de excitação, onde temos intensidade máxima obtida através da utilização de uma lente convergente de $20cm$ de foco montada em um transladador xyz . O tempo em que a amostra fica exposta ao feixe de excitação é obtido utilizando-se um chopper com frequência sintonizável na faixa de $3Hz$ até $20KHz$. O feixe de prova também passa por uma lente convergente, sendo que a cintura de seu feixe não coincide com o de excitação, pois estamos trabalhando no modo descasado. Os feixes dos dois lasers cruzam a amostra num mesmo ponto. Depois de passar pela amostra, o laser de prova percorre um longo caminho para que através de uma íris apenas seu centro chegue ao detector (D2) e o feixe de excitação incide num fotodiodo (D1), que dispara o osciloscópio. O sinal é enviado a um osciloscópio digital, de onde, através de um software, coletamos os dados via computador e então analisamos.

4.3 Medida de cintura

A medida de cintura do feixe é um dos principais parâmetros usados na espectroscopia de lente térmica, já que a difusividade térmica depende do quadrado da cintura do feixe excitação.

Para medir a cintura do feixe de um laser, existem duas técnicas: a do pin-hole e a do perfilômetro.

A técnica do pin-hole consiste em colocar um pin-hole (pequeno orifício com diâmetro de alguns microns) na direção de propagação do feixe e medir sua intensidade (volts) em função da posição (cm), utilizado-se para isso um detector localizado

imediatamente após o pin-hole.

A técnica do perfilômetro consiste em filmar o feixe usando uma câmera CCD (Charged Coupled Device) que permite obter informações diretas sobre o feixe, sendo possível até mesmo sua visualização.

Medida de cintura do feixe de excitação

Para medir a cintura do feixe de excitação, foi usada a técnica do perfilômetro devido a facilidade e confiabilidade que a mesma apresenta perante a do pin-hole. Ao ser incidido um feixe de laser sobre o perfilômetro, ele mede a intensidade, exibindo o perfil, nesse caso, gaussiano. Utilizamos um perfilômetro LBP-2 USB Visible Laser Beam Profiler, 350 – 1100nm, interface USB, da Newport Opto-Electronics Technologies. Através do software do equipamento, uma curva gaussiana foi ajustada, da qual obtém-se os parâmetros desejados. A técnica consiste em medir o valor da cintura em relação a posição z de onde o valor da cintura mínima foi obtido graficamente.

Como visto no capítulo anterior na equação (3.3.25) para um feixe gaussiano, a variação da cintura ao longo da direção de propagação é dada por,

$$\omega^2(z) = \omega_0^2 \left[1 + \left(\frac{z}{z_c} \right)^2 \right] \quad (4.3.1)$$

ou

$$\omega^2(z) = \omega_0^2 + \left(\frac{\omega_0}{z_c} \right)^2 z^2 \quad (4.3.2)$$

Comparando (4.3.2) com a equação da parábola $y = A + Bz + Cz^2$, é possível notar que $y = \omega^2(z)$, $A = \omega_0^2$, $B = 0$ e $C = (\omega_0/z_c)^2$. Consequentemente, $z_c = \sqrt{A/C}$.

Posicionando o perfilômetro na direção de propagação do feixe, medimos o valor ajustado pelo software do perfilômetro da gaussiana a meia altura ($\Gamma_{50\%}$ em μm)

variando sua posição em relação a lente. Lembrando que a curva gaussiana obedece a equação

$$I(z) = A \exp\{-z^2/2\omega^2\}, \quad (4.3.3)$$

temos que para $\Gamma_{50\%}$ é válida a relação: $\Gamma_{50\%} = 2,3548\omega$.

Depois de realizar várias medidas e tirar a média, calculou-se o valor de ω usando a seguinte relação na coluna de $\Gamma_{50\%}$,

$$\left(\frac{\text{col}(B) \times 10^{-4}}{2,3548}\right)^2 \times 10^4, \quad (4.3.4)$$

onde $\text{col}(B)$ é a coluna dos valores de $\Gamma_{50\%}$, $*10^{-4}$ converte as unidades de microns para centímetros, a divisão por 2,3548 muda $\Gamma_{50\%}$ para ω e em seguida se quadra este valor. A multiplicação por 10^4 permite uma melhor visualização do gráfico [30]. A partir desses procedimentos obtém-se um gráfico como mostrado na figura 4.2.

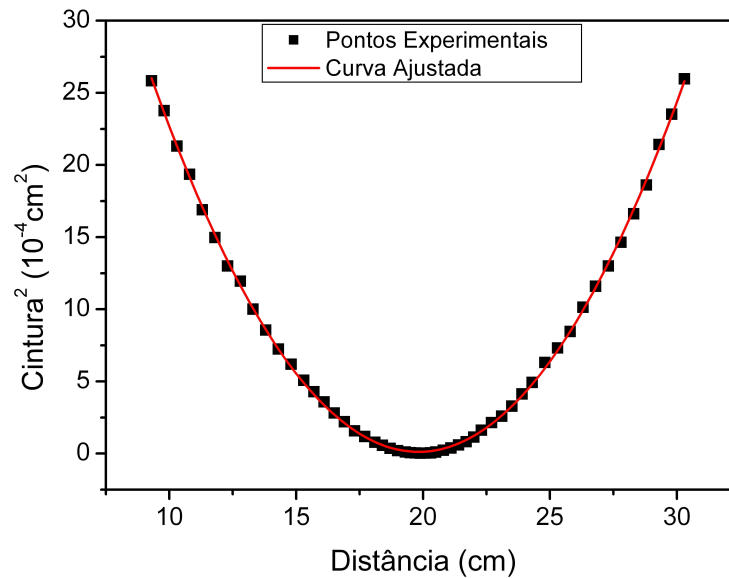


Figura 4.2: Gráfico da cintura ao quadrado em função da distância.

Ajustando a curva experimental com a equação de uma parábola, obtém-se os parâmetros:

Tabela 4.1: Valores dos coeficientes A , B e C para a parábola.

Parâmetros	Valor
A	$(85,41 \pm 0,03)cm^2$
B	$(-8,59 \pm 0,06)cm$
C	$0,216 \pm 0,001$

O ponto em que a cintura do feixe tem o valor mínimo é no foco, ou seja, o ponto de mínimo da parábola, neste caso, $z_{min} = -B/2C$. Então, $z_{min_e} = (19,9 \pm 0,5)cm$.

Deslocando a parábola para a origem, fazendo $z - z_{min_e}$, obtém-se um gráfico conforme apresentado na figura 4.3.

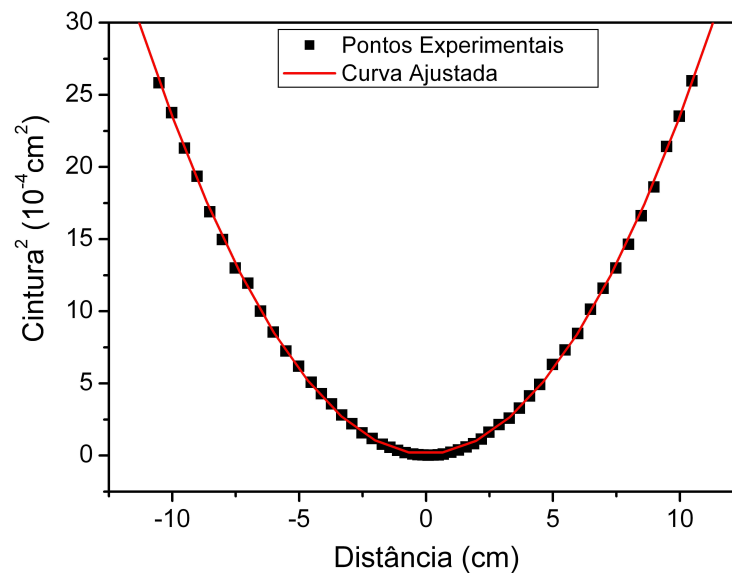


Figura 4.3: Gráfico da cintura ao quadrado em função da distância deslocada para a origem.

Ajustando novamente à curva, foi encontrado os seguintes valores para os parâmetros A , B e C .

Tabela 4.2: Valores dos coeficientes A , B e C para a parábola deslocada.

Parâmetros	Valor
A	$(0,086 \pm 0,04)cm^2$
B	$(-0,00006 \pm 0,00001)cm$
C	$0,216 \pm 0,001$

O parâmetro confocal $z_{c_e} = \sqrt{A/C}$ encontrado foi $(0,63 \pm 0,01)cm$ e o valor da cintura, usando a relação $\omega_e^2 = z_{c_e}\lambda/\pi$, foi de $(31,3 \pm 0,1)\mu m$.

Depois de realizadas várias medidas para o feixe de excitação, o valor médio com o desvio padrão do ponto onde está localizada a cintura mínima, o valor do parâmetro confocal e a cintura mínima do feixe encontrados são respectivamente:

Tabela 4.3: Valores do parâmetros encontrados para o feixe de excitação.

Parâmetros	Valor
z_{min_e}	$(19,85 \pm 0,07)cm$
z_{c_e}	$(0,65 \pm 0,01)cm$
ω_e	$(31,7 \pm 0,4)\mu m$

Medida de cintura do feixe de prova

Para medir a cintura do feixe de prova, também usou-se a técnica do perfilômetro. Depois de realizar todo o procedimento descrito anteriormente, foi encontrado, para o feixe de prova os seguintes parâmetros:

Tabela 4.4: Valores do parâmetros encontrados para o feixe de prova.

Parâmetros	Valor
z_{min_p}	$(23,5 \pm 0,3)cm$
z_{c_p}	$(4,61 \pm 0,07)cm$
ω_{0p}	$(96,3 \pm 0,6)\mu m$

4.4 Parâmetros da montagem

Na equação de lente térmica,

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

m indica o grau de descasamento dos lasers e V é uma grandeza geométrica, são parâmetros que dependem da geometria da montagem.

Reescrevendo a equação (4.3.1) da seguinte forma,

$$\omega^2(z) = \omega_0^2 (1 + V^2)$$

onde o valor do parâmetro V é dado por $V = z_{1p}/z_{c_p}$.

Sheldon e colaboradores [20] demonstraram que para se obter um melhor sinal de lente térmica, $z_{1p} = \sqrt{3}z_{c_p}$, ou seja, $V = \sqrt{3} \approx 1,73$.

Assim, para a cintura do laser de prova, temos

$$\omega_{1p} = \omega_{0p} (1 + V^2)^{1/2}. \quad (4.4.1)$$

Substituindo os valores de ω_{0p} e V em (4.4.1), teremos, $\omega_{1p} = 192,4\mu m$. Como o grau de descasamento é dado por

$$m = \left(\frac{\omega_{1p}}{\omega_{0e}} \right)^2, \quad (4.4.2)$$

obtém-se que o valor do parâmetro m é 36,9.

A Tabela 4.5 mostra os principais parâmetros geométricos da montagem descrita anteriormente.

Tabela 4.5: Parâmetros geométricos do arranjo experimental de lente térmica.

Potência do laser de excitação (em 488nm)	50mW – 2,3W
Cintura do feixe de excitação na amostra (em 488nm)	31,7 μm
Potência do laser de prova (em 632,8nm)	4mW
Cintura do feixe de prova (em 632,8nm)	96,3 μm
Cintura do feixe de prova na amostra	191,2 μm
m	36,9
V	1,73

4.5 Calibração do sistema

Depois de todo o procedimento da montagem é preciso verificar se o sistema está calibrado. Para realizar tal procedimento, aplicou-se a técnica em uma amostra medida anteriormente. Utilizou-se uma amostra de Telureto, dopado com Yb^{3+} , chamada de Q1 para tal finalidade. Para realizar a medida tomou-se o seguinte cuidado, o valor de pico-a-pico do sinal de lente térmica tem que ficar entre 5% e

10% do sinal total, valores fora dessa faixa não são confiáveis, pois abaixo de 5% o sinal tem muito ruído e ao fazer um gráfico de θ em função da potência do feixe de excitação (P_e), a curva deixa de ser linear acima dos 10%. A Figura 4.4 mostra um sinal de lente térmica dentro dessa margem de segurança.

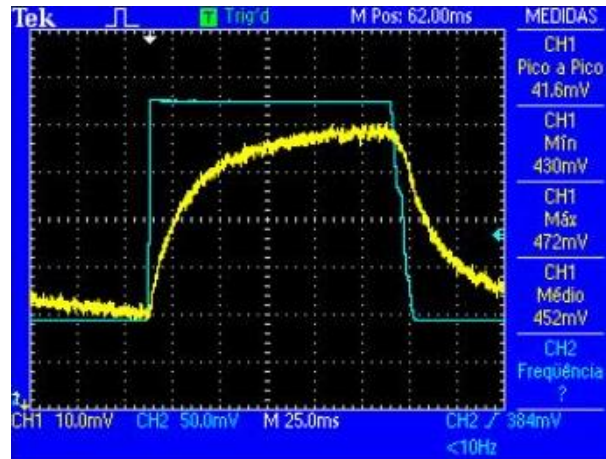


Figura 4.4: Sinal de Lente Térmica para a amostra de Telureto (amostra Q1) vista no osciloscópio.

Ajustando os pontos experimentais com a equação (3.4.47), como é mostrado na Figura 4.5, o tempo térmico característico t_c foi encontrado e usando a equação $t_c = \omega_e^2/4D$, obteve-se uma difusividade térmica $D = (2,19 \pm 0,02) \times 10^{-3} \text{cm}^2/\text{s}$, que está de acordo com o resultado $D = 2,18 \times 10^{-3} \text{cm}^2/\text{s}$ medido anteriormente [31].

Repetiu-se os procedimentos inúmeras vezes obtendo um valor da difusividade térmica em torno do valor medido [31] e dentro do erro experimental. Este fato fez supor que os resultados dessa montagem eram confiáveis, o que permitiu utilizá-la para caracterização de outras amostras.

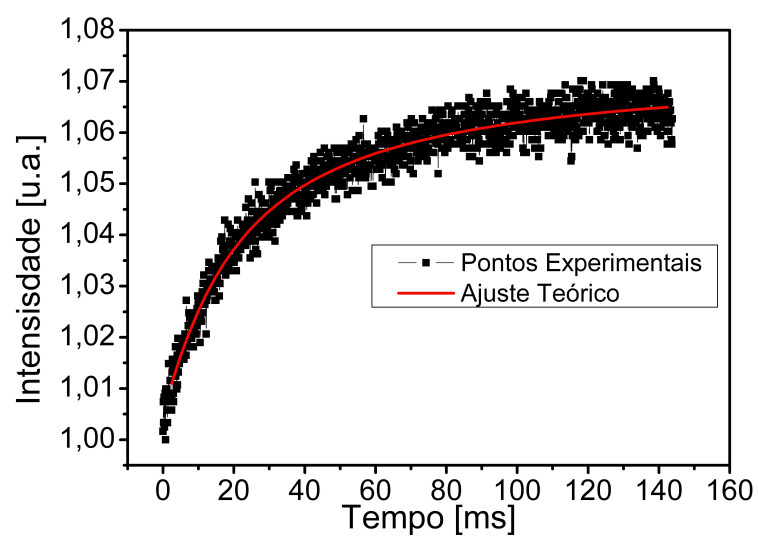


Figura 4.5: Sinal de Lente Térmica ajustado.

Capítulo 5

Resultados e Discussões

5.1 Introdução

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos com o experimento descrito anteriormente. Três conjuntos de amostras foram estudados. No primeiro, a matriz vítrea *SNAB*, composta de $40SiO_2 - 30Na_2CO_3 - 1Al_2O_3 - 29B_2O_3$ (% mol), foi dopada com nanocristais de *CdS*, no segundo, a matriz foi dopada e co-dopada com nanocristais de *CdS* e íons de Nd^{3+} , sendo que essas amostras foram submetidas a um tratamento térmico para que ocorra a nucleação e o crescimento dos nanocristais de *CdS*, e no terceiro variou-se a concentração dos íons de Nd^{3+} na matriz vítrea.

5.2 Resultado

Antes da realização das medidas via espectroscopia de lente térmica foram obtidos os espectros de absorção óptica para as amostras *SNAB* e *SNAB + 2CdS + 2Nd₂O₃* usando um espectrofotômetro VARIAN 500 SCAN, no intervalo de 200 – 3300nm, pelo Laboratório de Novos Materiais Isolantes e Semicondutores (LNMIS) da Universidade Federal de Uberlândia.

A partir da análise dos espectros de absorção óptica é possível obter informação sobre o crescimento dos nanocristais de *CdS*. A um “blueshift” (deslocamento para o azul) da banda de absorção do CdS bulk conforme veremos a seguir.

A figura 5.1 mostra os espectros de absorção ópticas das amostras *SNAB* e *SNAB + 2CdS + 2Nd₂O₃*, submetida à 560 °C por 0, 2, 4, 6, 8 e 10 horas. O enxerto na figura indica o comportamento estimado do raio médio dos nanocristais *CdS* em função do tratamento térmico.

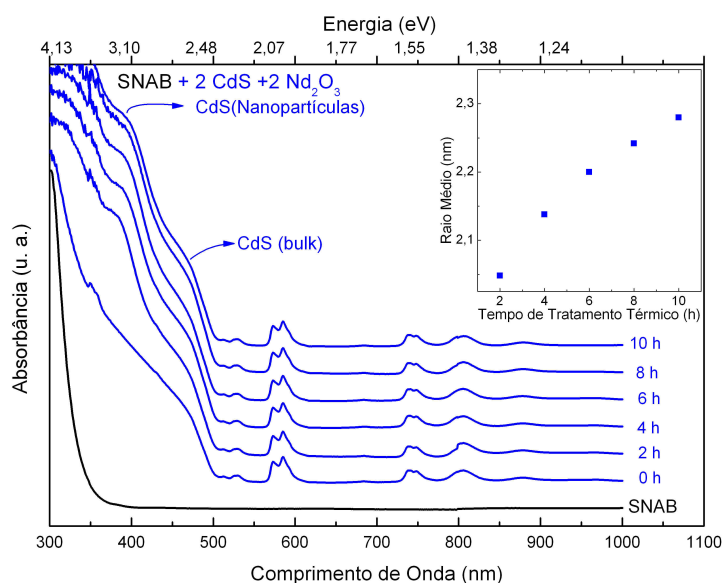


Figura 5.1: Espectros de absorção óptica das amostras *SNAB* e *SNAB + 2CdS + 2Nd₂O₃*, submetida à 560 °C por 0, 2, 4, 6, 8 e 10 horas, obtidos à temperatura ambiente. O enxerto mostra o raio médio estimado dos nanocristais de *CdS* em função do tempo de tratamento térmico.

A matriz vítrea *SNAB* não apresenta nenhuma banda de absorção óptica na região de 350nm a 1000nm, faixa na qual as amostras com os nanocristais de *CdS* e os íons de Nd^{3+} , com os respectivos tempos de tratamento térmico, absorvem, demonstrando que a matriz não contribui para o espectro de absorção nessa faixa. As bandas de absorção óptica observadas para a amostra *SNAB + 2CdS + 2Nd₂O₃* de 500nm a 1000nm representam bandas típicas devido a presença do neodímio. Ao redor de 4800nm notamos a existência de uma banda de absorção a é atribuída à presença de *CdS* cristalino (bulk) [32]. No entanto notamos também uma banda para comprimento de ondas menores (370nm para o tempo de tratamento térmico de 0h). Acreditamos que esse desvio para o azul se deve à formação de nanopartículas, ou seja, formação de pontos quânticos implica num aumento de níveis de energia que são revelados pelo aumento da energia de absorção. Isto é observado na figura 5.1. Interpretamos portanto esta banda como causada por nanopartículas. Verifica-

se também que ocorre um deslocamento desta banda para comprimento de onda maiores (energias menores) com o aumento do tempo de tratamento térmico, o que sugere que o tratamento térmico leva ao crescimento dos nanocristais de CdS . O enxerto da figura 5.1 mostra o raio médio estimado dos nanocristais de CdS em função do tempo de tratamento térmico baseado em cálculo de massa efetiva [33]. Do enxerto observa-se uma dispersão em tamanho menor que 10%.

Com a montagem descrita no item 4.1, as medidas de lente térmica das amostras foram realizadas, como descrito no processo de calibração. A Figura 5.2 mostra o sinal de lente térmica normalizado para as amostras $SNAB$, $SNAB + 2CdS$ e $SNAB + 2CdS + 2Nd_2O_3$.

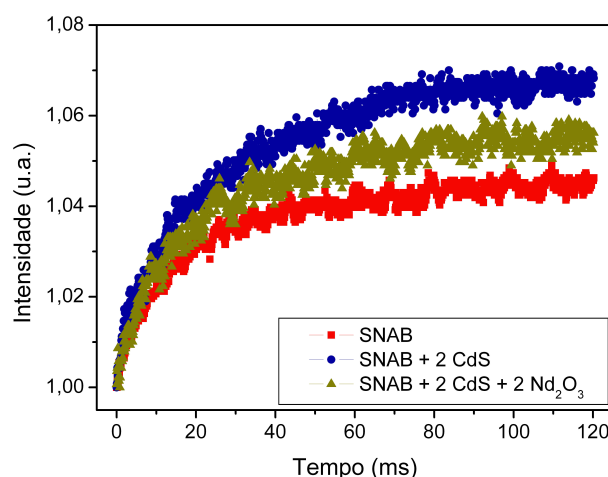


Figura 5.2: Sinal de lente térmica para as amostras $SNAB$, $SNAB + 2CdS$ e $SNAB + 2Nd_2O_3 + 2CdS$.

De acordo com a equação (3.4.47) é possível ver que todas as amostras apresentam um sinal de lente térmica convergente, uma vez que $I(t) > I(0)$, isto indica que ds/dT é positivo conforme a equação (3.4.22).

Para que ocorresse a formação de lente térmica foi necessário submeter essas

amostras a uma potência de $150mW$. A partir do sinal de lente térmica, os pontos experimentais foram ajustados com a equação (3.4.47) obtendo os parâmetros θ e t_c . Com o tempo térmico característico t_c , usando a equação $t_c = \omega_e^2/4D$, a difusividade térmica D das amostras foram obtidas. A tabela 5.1 apresenta os resultados obtidos para as amostras $SNAB$, $SNAB + 2CdS$ e $SNAB + 2CdS + 2Nd_2O_3$.

Tabela 5.1: Valores obtidos para θ , o tempo térmico característico t_c e a difusividade térmica D para as amostras $SNAB$, $SNAB + 2CdS$ e $SNAB + 2CdS + 2Nd_2O_3$ com os respectivos tempo de tratamento térmico.

Amostra	Tratamento térmico (h)	θ (rad)	t_c (ms)	D ($10^{-3}cm^2/s$)
$SNAB$	0	$-0,077 \pm 0,005$	$0,634 \pm 0,004$	$3,96 \pm 0,09$
$SNAB + 2CdS$	0	$-0,0469 \pm 0,0002$	$0,93 \pm 0,01$	$2,70 \pm 0,07$
$SNAB + 2CdS$	2	$-0,053 \pm 0,004$	$0,87 \pm 0,02$	$2,89 \pm 0,02$
$SNAB + 2CdS$	4	$-0,061 \pm 0,005$	$0,845 \pm 0,003$	$2,97 \pm 0,03$
$SNAB + 2CdS$	6	$-0,052 \pm 0,005$	$0,84 \pm 0,02$	$2,99 \pm 0,03$
$SNAB + 2CdS$	8	$-0,057 \pm 0,005$	$0,837 \pm 0,007$	$3,00 \pm 0,03$
$SNAB + 2CdS$	10	$-0,0606 \pm 0,0003$	$0,837 \pm 0,004$	$3,00 \pm 0,03$
$SNAB + 2CdS + 2Nd_2O_3$	0	$-0,077 \pm 0,004$	$0,90 \pm 0,01$	$2,79 \pm 0,07$
$SNAB + 2CdS + 2Nd_2O_3$	2	$-0,055 \pm 0,005$	$0,897 \pm 0,006$	$2,80 \pm 0,08$
$SNAB + 2CdS + 2Nd_2O_3$	4	$-0,0554 \pm 0,0003$	$0,898 \pm 0,001$	$2,80 \pm 0,03$
$SNAB + 2CdS + 2Nd_2O_3$	6	$-0,0507 \pm 0,0003$	$0,898 \pm 0,004$	$2,80 \pm 0,02$
$SNAB + 2CdS + 2Nd_2O_3$	8	$-0,066 \pm 0,005 \pm$	$0,898 \pm 0,008$	$2,80 \pm 0,05$
$SNAB + 2CdS + 2Nd_2O_3$	10	$-0,066 \pm 0,004 \pm$	$0,896 \pm 0,003$	$2,80 \pm 0,06$

O comportamento da difusividade térmica D em função do tempo de tratamento térmico para as amostras $SNAB$, $SNAB + 2CdS$ e $SNAB + 2CdS + 2Nd_2O_3$ é mostrado na Figura 5.3. É possível ver que há uma dependência de D com o tempo de tratamento térmico para a amostra $SNAB + 2CdS$. Além disso, a matriz vítrea $SNAB$ apresenta maior difusividade térmica, independente do tempo de tratamento térmico, cerca de 30% em relação as amostras $SNAB + 2CdS$ e $SNAB + 2CdS +$

$2Nd_2O_3$.

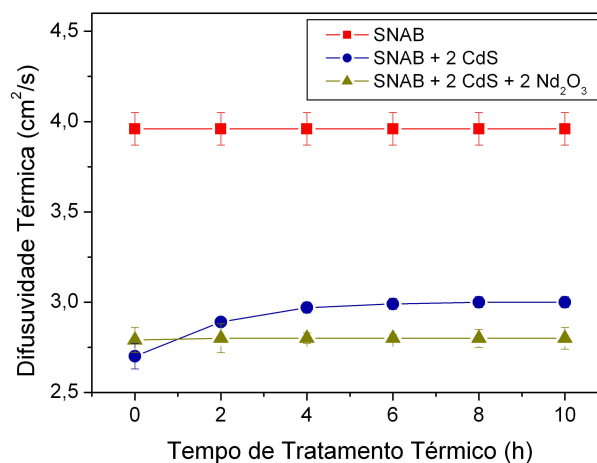


Figura 5.3: Difusividade térmica D das amostras $SNAB$, $SNAB + 2CdS$ e $SNAB + 2Nd_2O_3 + 2CdS$ em função do tempo de tratamento térmico.

A condutividade térmica K de um material (a temperatura ambiente) é governada por fônons resultando em $K = Cv_s l/3$, onde v_s é a velocidade média dos fônons, l é o caminho livre médio dos fônons e C é a capacidade térmica. l é limitado pelas interações anarmônicas com outros fônons ou espalhamento com imperfeições, elétrons ou impurezas. Como D está relacionada com o K por $D = K/\rho C$ com ρ sendo a densidade do material, então $D = v_s l/3\rho$.

Os modelos que consideram a dependência do tamanho dos nanocristais semicondutores em D e K , quando comparado ao semicondutores bulk, tem sido descritos na literatura [34]. Tais modelos incluem também espalhamento de fônons devido a interface e espalhamento devido a superfície. Como o efeito de ρ com o tamanho das nanopartículas deve ser desprezível, as contribuições principais para D e K , devem ser dados por v_s e l [35]. No entanto, outros efeitos como espalhamento de fônons com a interface das nanopartículas e o transporte de fônons na inter-

face das nanopartículas (que pode ser parcialmente especular e parcialmente difuso) também podem desempenhar um papel importante no transporte térmico. Tem sido demonstrado que D diminui com o aumento das superfícies ou interfaces das nanopartículas [35]. Em outras palavras, uma nanopartícula com superfície áspera corresponde a uma maior probabilidade de espalhamento difusivo, resultando na redução de D . Portanto, a interface áspera é benéfica no aumento das figuras de mérito de materiais termo-elétricos para aplicações em dispositivos. Figuras de Mérito dizem respeito a um conjunto de parâmetros convencionados internacionalmente para medir a eficiência de dispositivos. As principais figuras de um dispositivo são: Detetividade, responsividade, resposta espectral e tempo de resposta.

Desta forma, os resultados mostrados na Figura 5.3 podem ser entendidos considerando - se que: 1) Como os tamanhos dos nanocristais não mudam significativamente, uma mudança considerável em D ou K não é esperada. 2) A concentração de nanocristais semicondutores deve ser baixa, indicando que a matriz $SNAB$ domina o transporte de calor. 3) O decréscimo de D nas amostras $SNAB + 2 CdS$ e $SNAB + 2 CdS + 2 Nd_2O_3$ indica que os nanocristais CdS e os íons de Nd^{3+} introduzem um mecanismo adicional no transporte de calor, devido à espalhamento na interface e na superfície dos nanocristais.

Também, foi analisado o comportamento da difusividade térmica mudando a concentração dos íons de neodímio na matriz vítrea $SNAB$. A Figura 5.4 mostra o sinal de lente térmica normalizado para amostra $SNAB + 2,0 Nd_2O_3$ com o valor da difusividade térmica correspondente.

A Figura 5.4 mostra que esta amostra apresenta um transiente de lente térmica convergente. Repetimos o mesmo procedimento para as outras amostra $SNAB + X Nd_2O_3$, os parâmetros encontrados para essas amostras podem ser vistos na tabela 5.2.

Observa-se que há uma diminuição de D com o aumento da concentração de

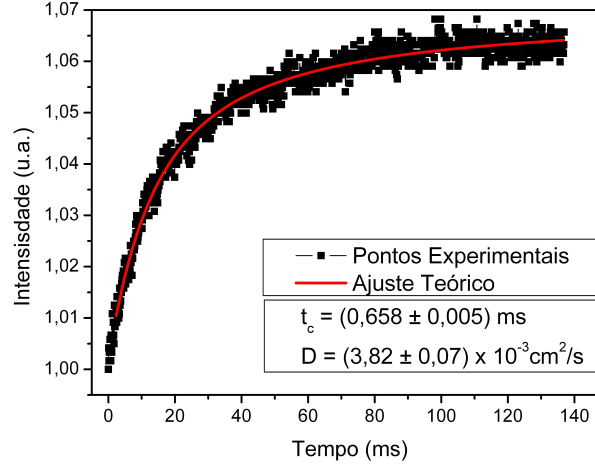


Figura 5.4: Sinal de lente térmica para amostra $SNAB + 2,0 Nd_2O_3$.

neodímio, que varia de $(3,96 \pm 0,09) \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ para matriz vítrea até $(3,52 \pm 0,05) \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ para amostra $SNAB + 5,0\% Nd_2O_3$, havendo uma variação de 11% na difusividade térmica. Esta variação pode ser melhor visualizada através da Figura 5.5.

Em trabalhos anteriores [36, 37] foi demonstrado que no caso de sistema $Al_2O_3 - CaO - MgO - SiO_2$ a estrutura dos primeiros vizinhos consiste de uma rede com coordenação tetraédral com ligações do tipo $Al - O - Si$ e de tetraedros de $(AlO_4)^-$ ligados com os íons de Ca^{2+} . A diminuição da dureza em função da concentração de íons de Nd^{3+} indica que estes íons interrompem a rede de tetraedros do vidro quebrando as pontes de oxigênio da estrutura. Isto indica que os íons Nd^{3+} atuam como modificadores de rede, com conseqüente modificação da estrutura do vidro [38]. Essa diminuição no valor da difusividade térmica da amostra devido ao aumento da concentração de Neodímio pode ser explicado pelo fato dos íons de Nd^{3+} modificarem a rede havendo variações adicionais de densidade local, devido aos átomos diferentes e a vacâncias. Resultados semelhantes foram observados em cristais lasers dopados

Tabela 5.2: Valores obtidos para θ , o tempo térmico característico t_c e a difusividade térmica D para as amostras $SNAB$ e $SNAB + X Nd_2O_3$.

Amostra	θ (rad)	t_c (ms)	$D(\times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s})$
$SNAB$	$- 0,077 \pm 0,005$	$0,634 \pm 0,004$	$3,96 \pm 0,09$
$SNAB + 0,5 Nd_2O_3$	$- 0,102 \pm 0,005$	$0,636 \pm 0,005$	$3,95 \pm 0,07$
$SNAB + 1,0 Nd_2O_3$	$- 0,090 \pm 0,005$	$0,639 \pm 0,003$	$3,93 \pm 0,06$
$SNAB + 1,5 Nd_2O_3$	$- 0,08747 \pm 0,0003$	$0,644 \pm 0,007$	$3,90 \pm 0,1$
$SNAB + 2,0 Nd_2O_3$	$- 0,0870 \pm 0,0003$	$0,658 \pm 0,006$	$3,82 \pm 0,07$
$SNAB + 2,5 Nd_2O_3$	$- 0,0532 \pm 0,0002$	$0,671 \pm 0,007$	$3,74 \pm 0,06$
$SNAB + 3,0 Nd_2O_3$	$- 0,0532 \pm 0,0002$	$0,678 \pm 0,008$	$3,70 \pm 0,07$
$SNAB + 3,5 Nd_2O_3$	$- 0,049 \pm 0,005$	$0,694 \pm 0,003$	$3,62 \pm 0,02$
$SNAB + 4,0 Nd_2O_3$	$- 0,0705 \pm 0,0003$	$0,699 \pm 0,007$	$3,59 \pm 0,05$
$SNAB + 4,5 Nd_2O_3$	$- 0,076 \pm 0,005$	$0,711 \pm 0,008$	$3,53 \pm 0,05$
$SNAB + 5,0 Nd_2O_3$	$- 0,0445 \pm 0,0003$	$0,713 \pm 0,007$	$3,52 \pm 0,03$

com Yb^{3+} e cerâmica fina YAG e cristais dopados com Nd^{3+} [39].

De acordo com a equação (3.4.22),

$$\theta = -\frac{P_e Al}{K \lambda_p} \varphi \frac{ds}{dT},$$

há uma relação linear entre θ e a potência do feixe de excitação P_e . Comparando essa expressão com a da reta $y = Ax + B$, tira-se que $y = \theta$, $A = -(Al\varphi)(ds/dT)/K\lambda_p$ e $x = P_e$. A Figura 5.6 mostra o comportamento de θ em função da potência para a amostra $SNAB + 0,5 Nd_2O_3$.

A partir do coeficiente linear da reta do gráfico de θ em função da potência é possível encontrar a variação do caminho óptico com a temperatura (ds/dT), desde que sejam conhecidos os valores dos outros parâmetros. Deste modo, observa-se que (ds/dT) > 0 , confirmando novamente que a lente térmica formada é convergente.

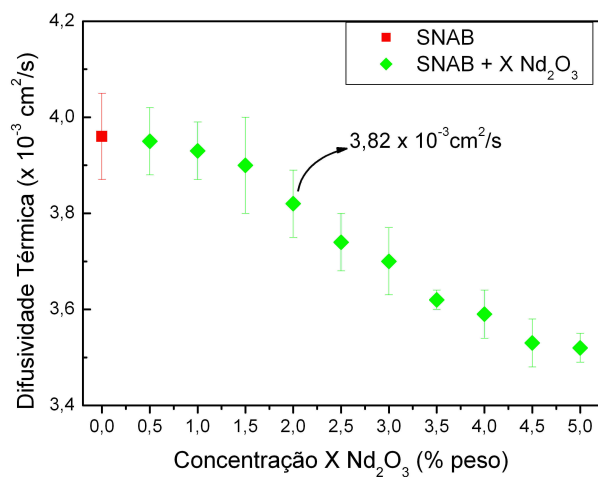


Figura 5.5: Difusividade térmica em função da concentração (X) na $\text{SNAB} + X \text{ Nd}_2\text{O}_3$.

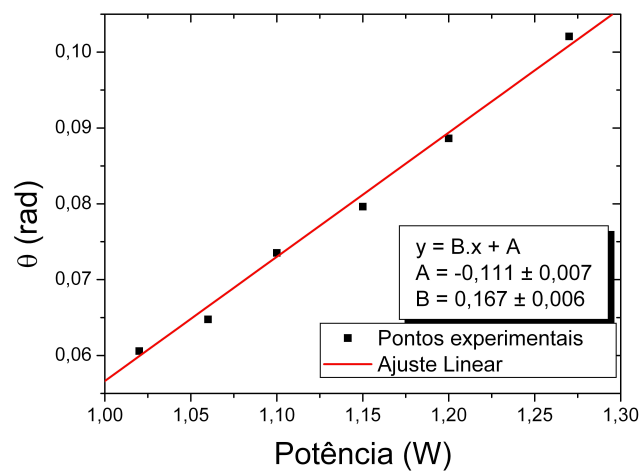


Figura 5.6: Variação de θ em função da potência do laser de excitação.

Capítulo 6

Conclusões

Utilizando a espectroscopia de lente térmica foi possível encontrar a difusividade térmica das amostras vítreas *SNAB* dopada e co-dopada com os nanocristais de *CdS* e os íons de Nd^{3+} devido a alta sensibilidade que a técnica apresenta.

Quando dopada a matriz vítrea *SNAB* com os nanocristais de *CdS* e os íons de Nd^{3+} , observou-se que ocorreu uma diminuição na difusividade térmica dessas amostras comparada à matriz vítrea *SNAB* de cerca de 30%, este efeito foi atribuído aos dopantes por introduzirem um mecanismo adicional no transporte de calor na matriz, devido à espalhamento na interface e na superfície dos nanocristais.

O comportamento da difusividade térmica variando a concentração dos íons de Nd^{3+} também foi analisado. Nesse caso, também ocorreu uma diminuição da difusividade térmica com o aumento da concentração de neodímio cerca de 11%, sendo esta diminuição atribuída aos íons de Nd^{3+} por modificarem a rede gerando barreiras térmicas adicionais no vidro.

Como perspectivas futuras pretendemos investigar com maior detalhe o papel desempenhado pela presença das nanopartículas nas amostras para solidificar nosso embasamento teórico para explicar os resultados encontrados. Também, desejamos determinar as propriedades termo-ópticas, como a condutividade térmica, taxa de variação do caminho óptico com a temperatura, para essas amostras e estamos trabalhando para que possamos realizar tais medidas em função da temperatura (da ambiente até a de nitrogênio líquido).

Bibliografia

-
- [1] J. P. Gordon, R. C. C. Leite, R. S. Moore, S. P. S. Porto and J. R. Whinnery, Bull. Am. Phys. Soc. **9**, 501 (1964).
- [2] D. J. Norris, A. L. Efros, S. C. Erwin, Science **319**, 1776 (2008).
- [3] N. O. Dantas, E. S. F. Neto, R. S. Silva, D. R. Jesus and F. Pelegri, Appl. Phys. Lett. **93**, 193115 (2008).
- [4] N. O. Dantas, R. S. Silva, F. Pelegri and G. E. Marques, Appl. Phys. Lett. **94**, 263103 (2009).
- [5] R. S. Silva, P. C. Morais, Fanyao Qu, A. M. Alcalde, N. O. Dantas and H. S. L. Sullasi, Appl. Phys. Lett. **90**, 253114 (2007).
- [6] R. M. Macfarlane, F. Tong, A. J. Silversmith, W. Lenth, Appl. Phys. Lett. **52**, 1300 (1988).
- [7] A. Flórez, J.F. Martínez, M. Flórez, P. Porcher, J. Non-Cryst. Solids **284**, 261 (2001).
- [8] E. O. Serqueira, A. F. G. Monte, N. O. Dantas and P. C. Morais, J. Appl. Physics **99**, 36105 (2006).
- [9] E. O. Serqueira, A. F. G. Monte, P. C. Morais, N. O. Dantas, J. Non-Cryst Solids **352**, 3642 (2006).
- [10] E. O. Serqueira, N. O. Dantas, A. F. G. Monte, M. J. V. Bell, J. Non-Cryst. Solids **352**, 3628 (2006).
- [11] <http://pt.wikipedia.org/wiki/Obsidiana>.
- [12] <http://es.wikipedia.org/wiki/Tectita>.
- [13] W. H. Zachariasen, J. Am. Chem. Soc. **54**, 3841 (1932).

- [14] Oswaldo Luiz Alves, Iara de Fátima Gimenez e Italo Odone Mazali, “Vidros” (Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola, 2001).
- [15] A. P. Carmo, “Propriedades ópticas de vidros teluretos dopados com íons terras-raras e nanopartículas de ouro”, Dissertação de Mestrado, UFJF (2007).
- [16] R. C. C. Leite, R. S. Moore, and J. R. Whinery, *Appl. Phys. Lett.* **5**, 141 (1964).
- [17] K. E. Rieckhoff, *Appl. Phys. Lett.* **9**, 87 (1966).
- [18] C. Hu and J. R. Whinery, *Appl. Opt.* **12** (1), 72 (1973).
- [19] M. E. Long, R. L. Swofford And A. C. Albrecht, *Science* **191**, 183 (1976).
- [20] S. J. Sheldon, L. V. Knight, J. M. Thorne, *Appl. Opt.* **21**, 1663 (1982).
- [21] T. Higashi, T. Imasaka and N. Ishibashi, *Anal. Chem.* **55** (12), 1907 (1983).
- [22] J. Shen, R. D. Lowe and R. D. Snook, *Chemical Physics* **165** (2-3), 385 (1992).
- [23] Amnon Yariv, *Quantum Electronics*, Third Edition, Chapter 6 (1989).
- [24] M. L. Baesso, J. Shen, R. D. Snook, *J. Appl. Phys.* **75** (8), 3732 (1994).
- [25] A. E. Sigman, “An Introduction to Laser and Masers” (McGraw-Hill, New York, 1971).
- [26] J. P. Gordon, R. C. C. Leite, R. S. Moore, S. P. S. Porto and J. R. Whinnery, *J. Appl. Phys.* **36** (1), 3 (1965).
- [27] H. S. Carslaw and J. C. Jaeger, “Conditions Heat in Solids” 2nd Ed. (Clarendon Press, Oxford, 1959).
- [28] Shaole Wu and Norman J. Dovich, *J. Appl. Phys.* **67** (3), 1170 (1990).

- [29] G. N. Watson, "A Treatise On The Theory of Bessel Functions", 2nd ed, p 393 (1944).
- [30] A. C. Assafrao, "Determinação dos Parâmetros Térmicos do Carbetto de Silício via Espectroscopia de Lente Térmica", Dissertação de Mestrado, UFJF (2008).
- [31] L. R. P. Kassab, R. A. Kobayashi, M. J. V. Bell, A. P. Carmo and T. Catunda, J.Phys.D: Appl. Phys. **40**, 4073 (2007).
- [32] L. E. Brus, J. Chem. Phys. **80** (9), 4403 (1984).
- [33] Holger T. Grahn, "Introduction to Semiconductor Physics", World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd. (1999).
- [34] C. C. Yang, S. Li, Phys. Rev. B **75**, 165413 (2007).
- [35] C. C. Yang, J. Armellin, and S. Li, J. Phys. Chem. B. **112**, 1482 (2008).
- [36] J. T. Kohli, J. E. Shelby, Phys. Chem. Glasses **32**, 67 (1982).
- [37] J. E. Shelby, J. T. Kohli, J. Am. Ceram. Soc. **73**, 39 (1990).
- [38] A.R. Duarte, " Determinação das Propriedades Ópticas e Térmicas de Vidros Aluminato de Cálcio Dopados com Nd^{3+} através da Espectroscopia de Lente Térmica", Dissertação de Mestrado, UEM (1999).
- [39] C. Jacinto, A. Benayas, T. Catunda, J. García-Solé, A. A. Kaminskii, and D. Jaque, J.Chem Physics **129**, 104705 (2008).