



Universidade Estadual de Maringá

Pós-Graduação em Física

Fernanda Bellintani Frigério

**Utilização simultânea das técnicas de Lente Térmica e de
Espelho Térmico para a avaliação das propriedades ópticas e
térmicas do monocristal LiSrAlF_6**

Orientador: **Prof. Dr. Mauro Luciano Baesso**

Co-orientador: **Prof. Dr. Paulo Roberto Borba Pedreira**

Maringá-PR, Janeiro de 2010

Universidade Estadual de Maringá

Pós-Graduação em Física

Fernanda Bellintani Frigério

**Utilização simultânea das técnicas de Lente Térmica e de
Espelho Térmico para a avaliação das propriedades ópticas e
térmicas do monocristal LiSrAlF_6**

Dissertação apresentada ao Departamento de
Física da Universidade Estadual de Maringá
para a obtenção do título de Mestre em Física

Comissão julgadora:

Prof. Dr. Mauro Luciano Baesso

Prof. Dr. Sandro Márcio Lima

Prof. Dr. Nelson Guilherme Castelli Astrath

Maringá-PR, Janeiro de 2010

"O Deus Supremo é um ser eterno, infinito. e por existir sempre e estar em todo lugar, ele constitui o tempo e o espaço."

Isaac Newton

AGRADECIMENTOS

Principalmente a Deus, por me abençoar constantemente e também pela fé, minha fonte de força e segurança, que foi essencial nos momentos de dificuldades que surgiram durante o curso, me motivando a continuar a jornada, concedendo mais uma vitória na minha vida;

Aos meus pais pela educação, assim também pela constante preocupação com o meu bem-estar e por ser o exemplo para mim de perseverança, dignidade e humildade, me incentivando nos estudos e me estendendo a mão nos momentos dos quais deles precisei;

Aos meus irmãos, Juliana e Gabriel, pelo amor, por se preocuparem comigo sempre e me motivarem a seguir em frente, e principalmente, que junto com os meus pais, formam o alicerce da minha vida;

Ao meu namorado Rodrigo pela paciência, carinho, companheirismo, me encorajando nos momentos de fraqueza e mostrando compreensão principalmente nos últimos dias, sempre cuidando de mim;

Ao professor Paulo Roberto Borba Pedreira, meus sinceros agradecimentos, não apenas pela co-orientação, mas também pela paciência, amizade, aprendizado constante, incentivo, assim como pelas longas e frutíferas conversas no decorrer da elaboração deste trabalho;

Especialmente ao professor Mauro Luciano Baesso por me aceitar orientar neste trabalho, pelas valorosas sugestões, críticas, orientações, e principalmente pelo voto de confiança em mim depositado, ingredientes sem os quais este trabalho não seria possível;

Aos professores que também me ajudaram muito no desenvolvimento desta dissertação: Antônio Medina Neto e Luís Carlos Malacarne. Ao primeiro por sempre me arranjar um tempinho e com sua incansável boa vontade me dando sempre uma atenção no laboratório; e ao segundo por me transmitir constantemente, com bom humor, os conhecimentos dispensados nas análises dos dados;

Aos professores, Renio dos Santos Mendes e Paulo Toshio Udo, assim como aos outros professores do DFI, não aqui nomeados, mas que direta ou indiretamente colaboraram para a viabilização deste trabalho;

Aos funcionários da oficina mecânica do DFI: Márcio H. Babata e Jurandir A. Pereira, que atenderam os meus pedidos cordialmente, confeccionando as peças

utilizadas na montagem deste trabalho;

Aos colegas do Grupo de Estudos de Fenômenos Fototérmicos (GEFF) pela disposição em me auxiliar, e em particular ao professor Alcír Rosas Nunes, que me acompanhou nas medidas mais estressantes no laboratório;

Aos amigos que fiz em Maringá, em especial à Suza Souza, a Ana Basaglia, à Carlínia Machado (minha amiga baiana e grande colega do PFI UEM) pela amizade nos momentos de alegria e companheirismo constante;

À Universidade Estadual de Maringá por me proporcionar a oportunidade, e em particular ao seu Departamento de Física que me permitiu realizar o curso de Mestrado em Física;

À Capes, CNPq e Fundação Araucária - PR, pelo apoio material e financeiro.

Muito obrigada!

Índice

Agradecimentos.....	05
Lista de símbolos.....	08
Resumo.....	11
Abstract.....	12
1 Introdução.....	13
2 Espectroscopia de Lente térmica.....	15
2.1 Histórico.....	15
2.2 Formação da Lente térmica.....	18
2.3 Características de um feixe gaussiano.....	20
2.4 Modelo teórico da Lente Térmica para a configuração descasada.....	23
3 Espectroscopia de Espelho térmico.....	30
3.1 Métodos fototérmicos que antecederam e contribuíram para o desenvolvimento da técnica de Espelho Térmico.....	30
3.2 Modelo teórico para o espelho térmico.....	35
4 Material e métodos.....	41
4.1 Amostra LISAF.....	41
4.2 Configuração experimental dos métodos utilizados.....	45
4.2.1 Lente térmica.....	45
4.2.2 Espelho térmico.....	48
5 Resultados e discussão.....	50
5.1 Amostra referência – medidas de lente térmica e de espelho térmico na amostra de policarbonato.....	50
5.2 Monocristal LISAF – medidas de lente térmica e de espelho térmico.....	55
6 Conclusão.....	66
Referências.....	67

Lista de símbolos

Θ_{LT}	Amplitude do sinal de Lente térmica (rad)
Θ_{ET}	Amplitude do sinal de Espelho térmico (rad)
κ	Condutividade térmica (W/CMM)
D	Difusividade térmica (cm ² /s)
D_{LT}	Difusividade térmica obtida pela técnica de Lente Térmica (cm ² /s)
D_{ET}	Difusividade térmica obtida pela técnica de Espelho Térmico (cm ² /s)
$\frac{ds}{dT}$	Coefficiente térmico do caminho óptico (K ⁻¹)
$\frac{ds}{dT}_{LT}$	Coefficiente térmico do caminho óptico obtido pela técnica de Lente Térmica (K ⁻¹)
$\frac{ds}{dT}_{ET}$	Coefficiente térmico do caminho óptico obtido pela técnica de Espelho Térmico (K ⁻¹)
A	Coefficiente de absorção óptica (cm ⁻¹)
$A_{//}$	Coefficiente de absorção óptica com E paralelo ao eixo óptico (cm ⁻¹)
A_{\perp}	Coefficiente de absorção óptica com E perpendicular ao eixo óptico (cm ⁻¹)
t_c	Tempo característico de formação da lente térmica (s)
E	Campo elétrico do laser
$E_{//}$	Campo elétrico do laser polarizado paralelamente ao eixo óptico
E_{\perp}	Campo elétrico do laser polarizado perpendicularmente ao eixo óptico
n_e	Índice de refração extraordinário (paralelo ao eixo óptico)
n_o	Índice de refração ordinário (perpendicular ao eixo óptico)
a, b, c	Eixos cristalográficos do cristal
$\frac{dn}{dT}$	Coefficiente térmico do índice de refração (K ⁻¹)

$\frac{dn}{dT} //$	Coeficiente térmico do índice de refração com E paralelo ao eixo óptico (K^{-1})
$\frac{dn}{dt} \perp$	Coeficiente térmico do índice de refração com E perpendicular ao eixo óptico (K^{-1})
A	Coeficientes de expansão térmica linear (K^{-1})
ϕ	Fração de energia convertida em calor
$\langle \lambda_{em} \rangle$	Comprimento de onda de emissão médio
λ_{exc}	Comprimento de onda do feixe laser de excitação
λ_p	Comprimento de onda do feixe laser de prova
c_p	Calor específico (J/g.K)
ρ	Densidade volumétrica (g/cm^3)
ω_{oe}	Raio do feixe de excitação na posição da sua cintura (cm)
ω_{op}	Raio do feixe de prova na posição da sua cintura (cm)
ω_{1e}	Raio do feixe de excitação na posição da amostra (cm)
ω_{1p}	Raio do feixe de prova na posição da amostra (cm)
ν	Razão de Poisson
P_e	Potência do laser de excitação
M	Razão ao quadrado entre os raios dos feixes de prova e de excitação na amostra
	$M = \left(\frac{\omega_{1p}}{\omega_{oe}} \right)^2$
V	Razão entre a distância da amostra até a cintura do feixe de prova e sua distância confocal $V = \frac{Z_1}{Z_c}$

Z_c Distância confocal dos feixes de excitação ou prova dada por $Z_c = \frac{\pi w_0^2}{\lambda}$

Resumo

Neste trabalho, as técnicas de Lente Térmica e de Espelho Térmico foram utilizadas simultaneamente para o estudo das propriedades ópticas e térmicas do monocristal LiSrAlF_6 (LISAF). Uma vez que se trata de um monocristal com propriedades ópticas e térmicas anisotrópicas, as medidas foram realizadas com os eixos cristalográficos da amostra, ordinário e extraordinário, orientados em relação à incidência e a polarização do campo elétrico dos feixes de excitação e de prova. Para efeito de comparação, as medidas foram realizadas em uma amostra de policarbonato, utilizada com referência. Os resultados obtidos com as duas técnicas na amostra de policarbonato permitiram determinar os parâmetros ópticos, térmicos e mecânicos, os quais estão em bom acordo com os descritos na literatura, sugerindo que o uso simultâneo dessas técnicas pode ser útil para se obter uma caracterização mais completa das propriedades ópticas e térmicas das amostras. Os resultados com a técnica de espelho térmico na amostra de LISAF mostraram que é possível detectar o comportamento do coeficiente de expansão térmica se positivo e/ou negativo, dependendo da orientação do cristal. Além disso, os procedimentos de ajuste evidenciaram a necessidade de se desenvolver novos modelos teóricos considerando-se a anisotropia da amostra e os efeitos eletrônicos, em especial para a técnica de espelho térmico.

Abstract

In this work, thermal lens and thermal mirror methods were simultaneously applied to study the thermo-optical properties of the single crystal LiSrAlF_6 (LISAF). Once the sample is anisotropic, the experiments were performed considering the sample crystallographic axis oriented in relation to the incidence of both excitation and probe beams. For comparison, the experiments were performed in a polycarbonate sample, used as the reference. The results obtained with the two techniques in the reference sample allowed determining the thermo-optical and mechanical parameters in agreement with those described in the literature, suggesting the simultaneous use of the methods as a useful tool for a more complete characterization of the samples. The results in the LISAF single crystal showed that is possible to detect the thermal expansion behavior if negative or positive, depending on the crystal orientation. In addition, the procedure of curve fittings highlighted the necessity of new theoretical models considering the anisotropy and the electronic effects over the thermal lens and the thermal mirror signals.

Capítulo 1 – Introdução

Após o desenvolvimento do primeiro laser por Theodore Maiman, no início dos anos 60 [1], o estudo e o desenvolvimento de cristais dopados com íons opticamente ativos passaram a ser uma área de pesquisa de interesse para os mais variados ramos da óptica. A procura por novos meios ativos para lasers, por exemplo, em geral tem como foco obter materiais com propriedades especiais como alta condutividade térmica, para difusão eficiente do calor, alta resistência contra choque térmico, além de alta eficiência quântica de luminescência.

Os monocristais utilizados para aplicações em óptica em geral apresentam anisotropia em suas propriedades como no índice de refração, na condutividade térmica, na expansão térmica e no coeficiente térmico do índice de refração. É essencial conhecer estes parâmetros para que se possa otimizar a eficiência de funcionamento do sistema óptico projetado.

Os monocristais da família dos fluoretos, como o LiSrAlF_6 (LISAF) e o LiSrGaF_6 (LISGAF), foram desenvolvidos recentemente e têm como característica altas taxas de emissão na região do visível [2-5]. Esses monocristais vêm sendo utilizados em meios ativos de lasers, o que tem demandado estudo de suas propriedades como: reflexão, espalhamento, secção de choque de absorção, luminescência/fosforescência, condutividade e difusividade térmica e variação do caminho óptico induzida pela radiação laser [2-5]. Em especial, destaca-se a observação de que estes monocristais apresentam valores negativos ou positivos para o coeficiente de expansão térmica, dependendo da orientação cristalográfica escolhida [2]. Isto tem gerado dificuldades para se projetar os lasers com estes materiais devido ao aparecimento de trincas induzidas pela não homogeneidade dos processos de troca de calor entre o monocristal e o reservatório térmico. Portanto, o estudo destas propriedades pode contribuir para a melhoria dos sistemas projetados com estes materiais.

Entre os métodos para se determinar estas propriedades, as técnicas fototérmicas vêm sendo adotados com sucesso para medir a difusividade térmica e a variação do caminho óptico [6-9]. Essas técnicas são baseadas nos processos de absorção de radiação e conversão em calor quando um material é atingido por uma onda eletromagnética. Este calor gerado provoca aumento de temperatura na região excitada, variando os parâmetros termodinâmicos do sistema. Este fenômeno é denominado de fototérmico e gera como consequência mudanças nas propriedades ópticas e térmicas das amostras, as quais podem ser utilizadas para a medida desses

parâmetros. São vários os métodos experimentais que foram desenvolvidos a partir dos fenômenos fototérmicos e que são utilizados para se avaliar as propriedades ópticas e térmicas das amostras. Estas ferramentas têm se mostrado muito úteis para estas aplicações, e cada arranjo experimental tem sido projetado de acordo com o tipo de amostra a ser estudada. Pode-se, por exemplo, estudar materiais na forma de pó, pastosos, sólidos opacos e transparentes, além de líquidos e gases [10-15].

O interesse neste trabalho está voltado para a utilização das técnicas de Lente Térmica (LT) e de Espelho Térmico (ET). Desde sua primeira observação na década de 60, a lente térmica vem sendo adotada para o estudo das propriedades ópticas e térmicas de materiais altamente transparentes. Recentemente, com o aprimoramento do modelo teórico desta técnica, já é possível estudar materiais com coeficiente de absorção óptica alta, como é o caso de vidros ou cristais dopados com íons luminescentes [16-18].

Mais recentemente, o Grupo de Estudos dos Fenômenos Fototérmicos (GEFF) do Departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá, desenvolveu e aprimorou o modelo teórico e o arranjo experimental da técnica denominada de espelho térmico. Embora possa ser empregado no estudo de sólidos transparentes, este método traz novas possibilidades de estudo porque é complementar ao de lente térmica para se avaliar amostras absorvedoras e opacas. Em especial, a referida técnica de espelho térmico fornece informação sobre o coeficiente de expansão térmica da amostra, além de sua difusividade térmica. Assim, parece ser oportuno aplicar as duas técnicas simultaneamente para se estudar monocristais luminescentes de interesse na área de óptica.

Portanto, o objetivo deste trabalho é utilizar simultaneamente as técnicas de lente térmica e de espelho térmico para estudar as propriedades ópticas e térmicas do monocristal LISAF. Para efeito de comparação, os experimentos serão realizados em uma amostra de policarbonato, utilizada como amostra referência.

Capítulo 2 – Espectroscopia de Lente Térmica

2.1 – Histórico

Em 1965 um grupo de pesquisadores da Bell Telephone (USA) (dentre eles estavam os brasileiros Rogério Cesar Cerqueira Leite e Sérgio P.S. Porto) observou que um laser de He-Ne ao atravessar uma amostra de corante, posicionada em sua cavidade ressonante, apresentava variação de intensidade que ocorria na escala de tempo de milisegundos [7]. Foi observado que o diâmetro do feixe laser era menor no espelho do lado da amostra se comparado com o que ocorria no lado oposto, cujo efeito se anulava quando a amostra era retirada. Assim, acidentalmente eles descobriram o “efeito de Lente Térmica”, que deu origem a técnica “Espectroscopia de Lente Térmica” (ELT).

A figura 1 mostra a representação esquemática do experimento que permitiu a primeira observação do efeito de Lente Térmica (LT), e na figura 2 estão mostrados os sinais obtidos em função do tempo [19].

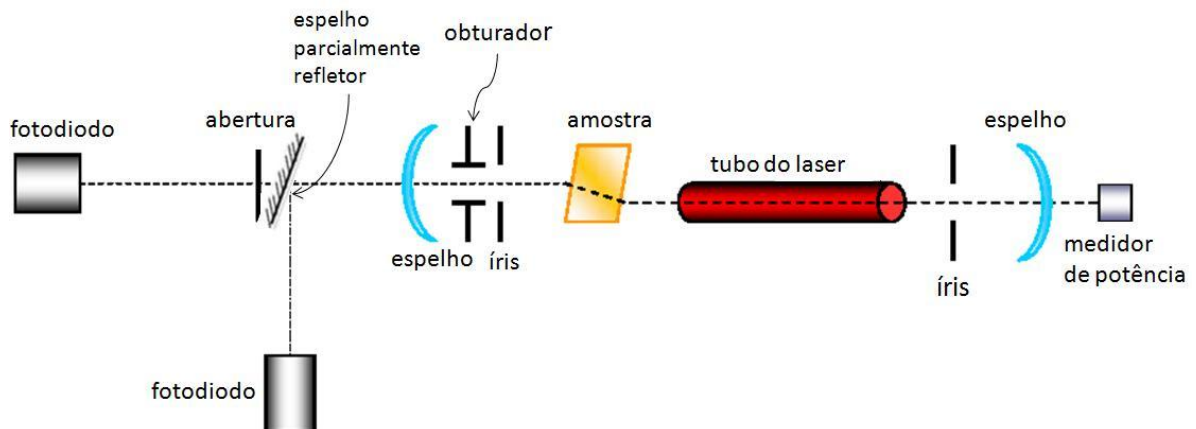


Figura1: Desenho esquemático da primeira montagem experimental para LT intracavidade [19].

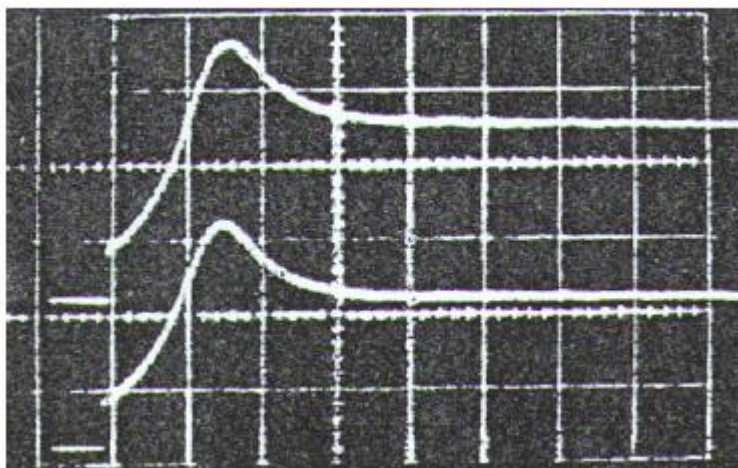


Figura 2: Primeiros sinais de LT observados a partir do arranjo da figura 2.1. [19].

Foi observado na época que essa configuração tornava a técnica trabalhosa para a medida, uma vez que com ela é difícil de realizar o alinhamento do laser. Procurando resolver este problema, em 1973 os pesquisadores Hu e Whinnery [6] demonstraram o efeito de LT extracavidade, com a amostra posicionada fora da cavidade do laser. Ao ser comparado com o arranjo anterior, eles observaram que a medida era mais fácil de ser realizada. O arranjo desenvolvido está ilustrado na figura 3.

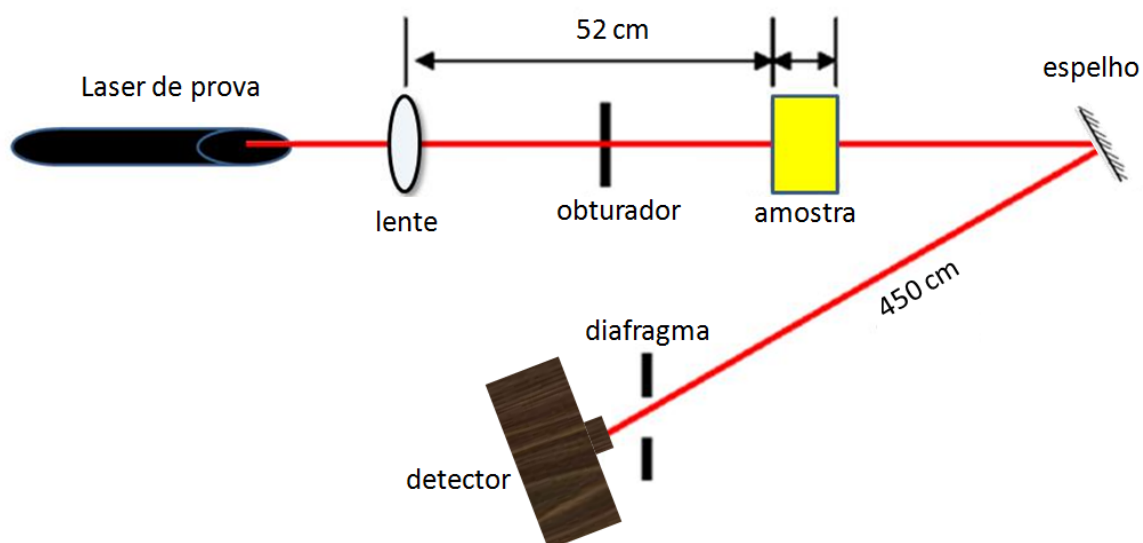


Figura 3: Configuração da primeira montagem experimental para LT extracavidade [20].

Em 1976, Long e colaboradores [21] desenvolveram a primeira configuração com dois feixes laser denominada de modo casado. Os dois feixes, um para gerar a lente térmica e o outro o de prova, foram arranjados de modo a terem o mesmo diâmetro na amostra. Neste experimento os dois feixes são direcionados para a amostra a partir da mesma lente, conforme pode ser observado na figura 4.

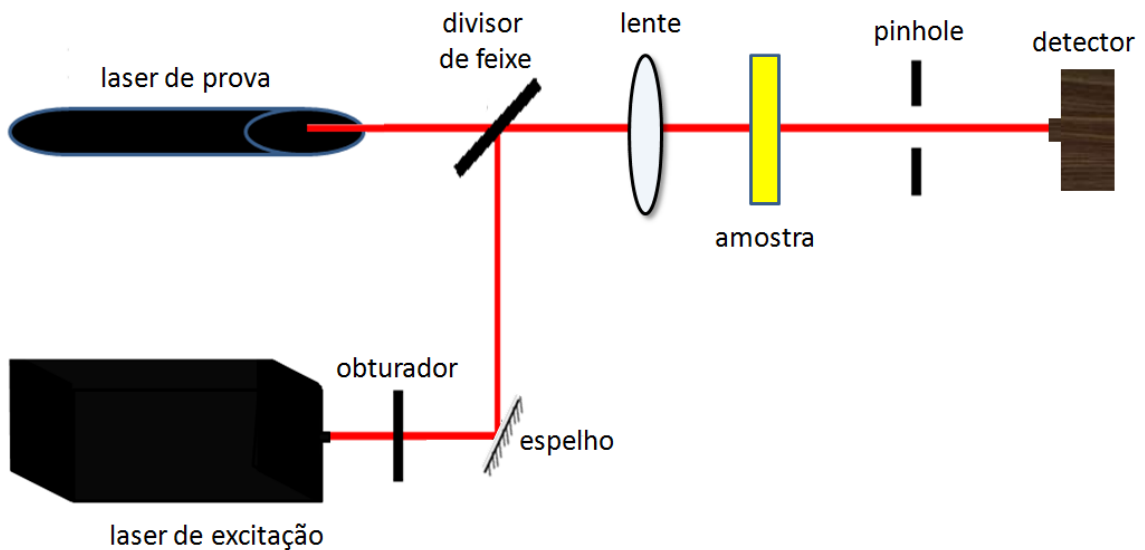


Figura 4: Primeiro experimento para LT no modo casado [21].

Em 1983, o modo descasado foi apresentado por Higashi e colaboradores [22], no qual os feixes são alinhados de forma que tenham diâmetros diferentes na posição da amostra. Esta configuração é a mais sensível das desenvolvidas, sendo imediatamente indicada para estudos de sistemas com muito baixa absorção óptica. Por exemplo, a referida técnica já foi utilizada para se detectar traços de impurezas em soluções de modo comparável ao que se obtém com a Espectroscopia Atômica, que é a técnica largamente utilizada para este tipo de estudo [22].

Em 1992, J. Shen e colaboradores [23] desenvolveram o modelo teórico para essa configuração descasada, permitindo que a técnica pudesse ser utilizada para estudos quantitativos de materiais transparentes. Este arranjo é o empregado neste trabalho e está ilustrado na figura 5.

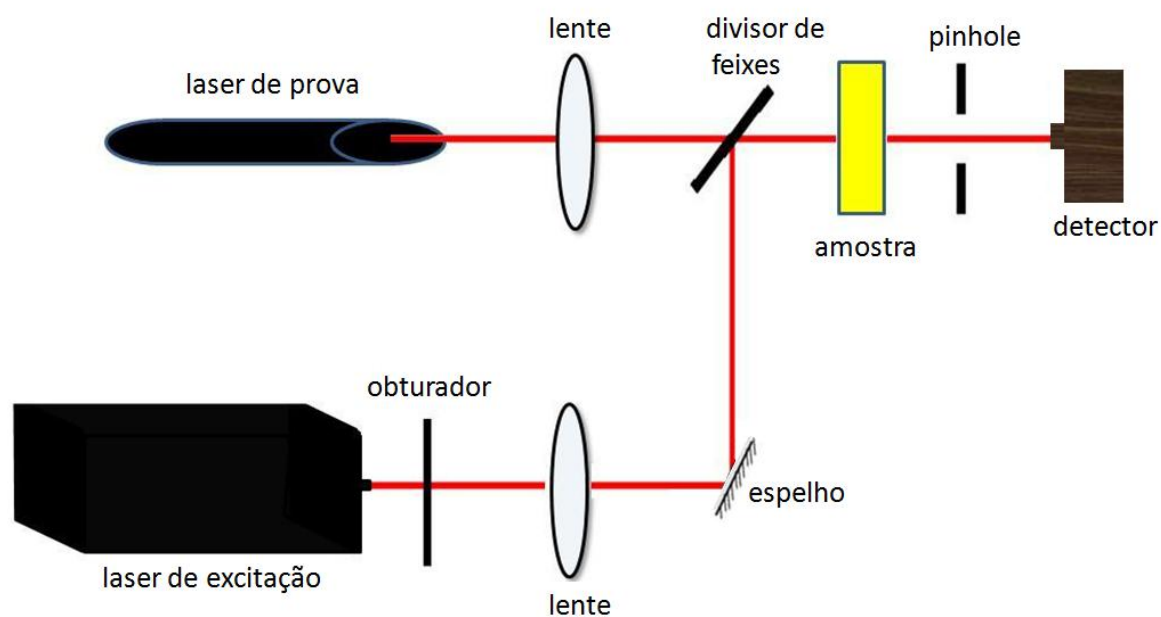


Figura 5: Ilustração do primeiro experimento para LT no modo descasado [22-23].

2.2 – Formação da Lente térmica

O princípio do efeito de LT é baseado na variação do índice de refração da amostra após a mesma absorver a radiação de um feixe laser. Neste trabalho adotamos lasers com perfil de intensidade gaussiano, no modo TEM_{00} , ilustrado na figura 6:

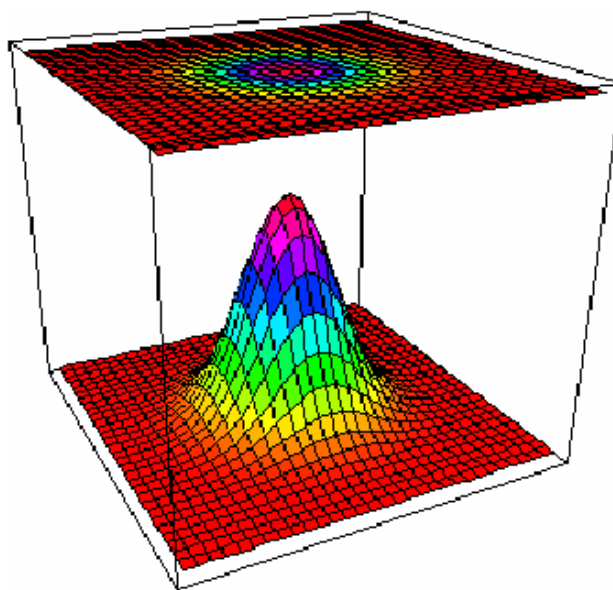


Figura 6: Desenho esquemático do perfil da distribuição de intensidade de lasers no modo TEM_{00} .

Na parte superior, há uma representação bidimensional, mostrando um corte transversal do feixe laser, e na inferior, um gráfico tridimensional do mesmo feixe. A mudança de cores ao longo do raio indica a variação na intensidade do feixe.

Na formação da LT, o laser de excitação é incidido sobre uma amostra parcialmente transparente. Ao atravessá-la, o laser induz aquecimento local com perfil espacial que dependerá da distribuição de intensidade do feixe. A variação do índice de refração induzirá mudança no caminho óptico da amostra, a qual também apresentará perfil espacial que dependerá da distribuição de intensidade do laser, se assemelhando a uma lente óptica. Um segundo laser, o de prova, ao ser alinhado para atravessar a amostra na parte central da referida lente gerada, apresentará alteração em sua propagação, podendo convergir ou divergir dependendo se a LT gerada for convergente ou divergente, ou seja, se a variação do caminho óptico com a temperatura (ds/dT) for positivo ou negativo, como pode ser observado na figura 7. É importante ressaltar que a variação de temperatura induzida pelo laser na amostra, que permite detectar o efeito de LT, é muito pequena, da ordem de 10^{-2} a 10^{-3} °C. Assim, pode-se realizar a medida em intervalos pequenos de temperatura, ao contrário do que ocorre quando se mede ds/dT com técnicas interferométricas.

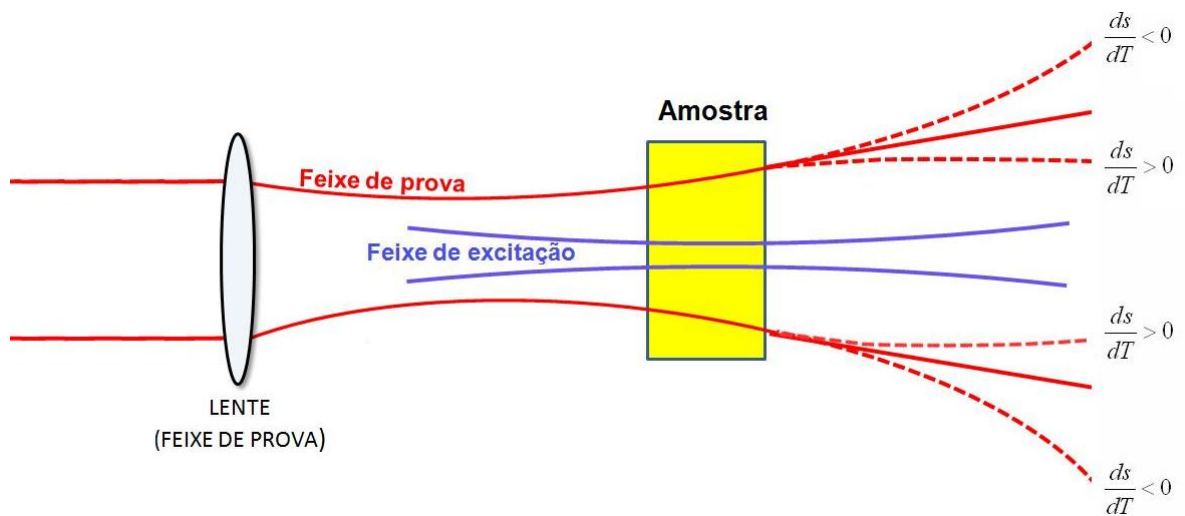


Figura 7: Representação da amostra com o efeito de LT [22-25].

Ao se realizar a medida, o transiente do sinal de LT durante sua formação será divergente se ds/dT for negativo e convergente quando for positivo, conforme pode ser visualizado na figura 8.

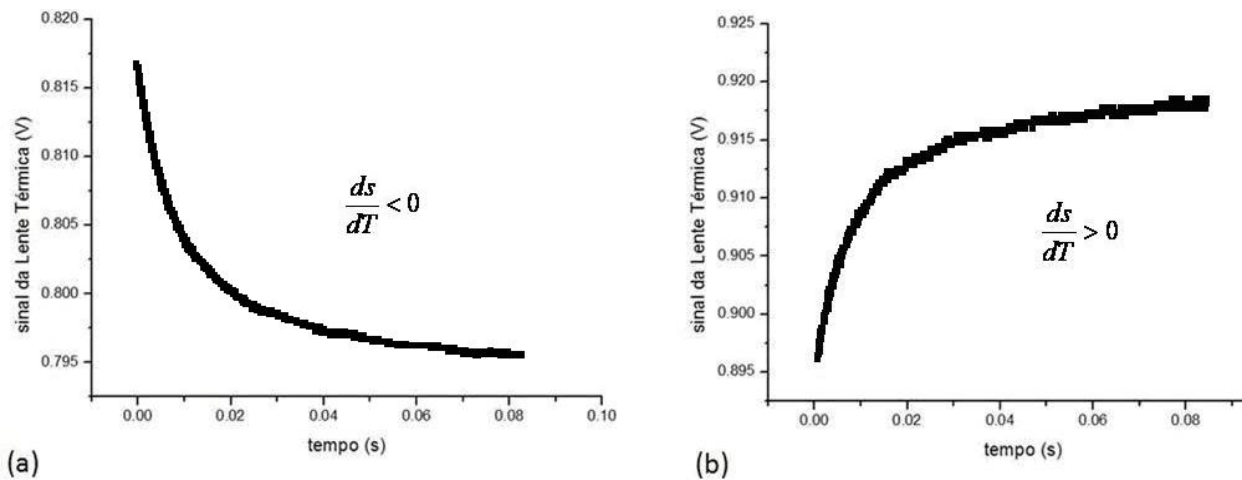


Figura 8: Transiente do sinal da LT: a) divergente; b) convergente.

Na maioria das amostras líquidas a lente térmica é divergente, pois o índice de refração muda com a temperatura devido a uma diminuição na densidade da amostra na região iluminada.

No caso de amostras sólidas, dependendo de suas composições, a LT pode ser tanto divergente como convergente [24].

2.3 – Características de um feixe gaussiano

A figura 9 ilustra alguns perfis de intensidade dos feixes lasers.

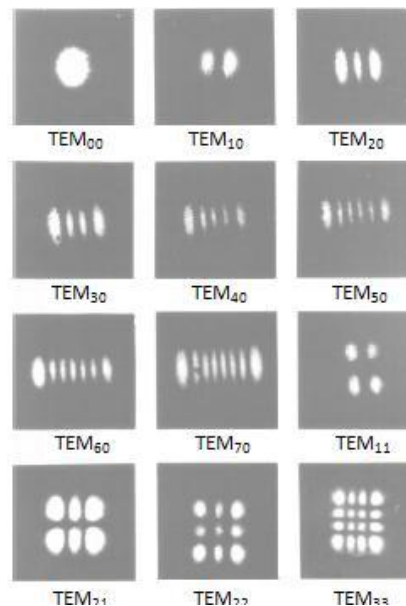


Figura 9: Perfis de intensidade de feixes laseres

O campo elétrico de um feixe gaussiano é dado pela seguinte equação [25]:

$$E(r) = E_0 e^{-\left(\frac{r}{\omega}\right)^2} \quad 2.1$$

Em que

E_0 é uma constante; ω é o raio do feixe e r é a variável radial.

A distribuição de intensidade é dada por:

$$I(r, z) = \frac{2P_0}{\pi [\omega(z)]^2} e^{-\frac{2r^2}{|\omega(z)|^2}} \quad 2.2$$

Em que,

$\omega(z)$ é o raio do feixe em função da distância z de sua cintura,

P_0 é a potência.

A distribuição da intensidade em qualquer plano transversal é uma função Gaussiana cilíndricamente simétrica. Em regiões próximas à cintura do feixe, as frentes das ondas são aproximadamente planas, e longe da cintura, encurvam gradualmente tornando-se aproximadamente esféricas [26].

O feixe gaussiano reduz-se a um diâmetro mínimo na cintura. O raio do feixe varia ao longo de direção de propagação como uma hipérbole, que é dado pela equação:

$$\omega(z) = \omega_0 \left[1 + \left(\frac{\lambda z}{\pi \omega_0} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad 2.3$$

Em que,

λ é o comprimento de onda do laser e ω_0 é o raio na sua cintura.

A tangente está inclinada de um ângulo $\frac{\varepsilon}{2}$ em relação ao eixo, como pode ser visto na

figura 10:

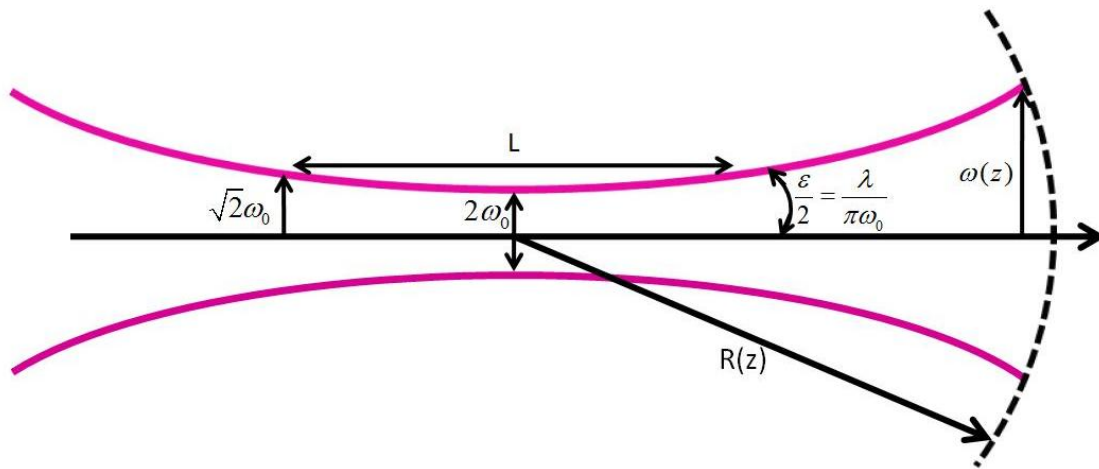


Figura 10: Geometria para um feixe laser [28].

O ângulo de divergência total para o modo fundamental é dado por:

$$\epsilon = \lim_{z \rightarrow \infty} \frac{2\omega(z)}{z} = \frac{2\lambda}{\pi\omega_0} \quad 2.4$$

Destas considerações, para pontos distantes o suficiente, o raio do feixe aumenta linearmente com z , e o feixe diverge com a forma de um cone constante de ângulo ϵ .

Desta forma, quanto menor o raio do feixe ω_0 na cintura, maior será a sua divergência. Sendo $R(z)$ o raio de curvatura da frente de onda que intercepta o eixo em z , então:

$$R(z) = z \left[1 + \left(\frac{\pi\omega_0^2}{\lambda z} \right)^2 \right] \quad 2.5$$

É importante observar que a frente de onda no feixe gaussiano tem a mesma fase ao longo de toda a superfície.

O parâmetro confocal é especificado como:

$$Z_c = \frac{L}{2} = \frac{\pi\omega_0^2}{\lambda} \quad 2.6$$

Em que, L é a distância entre os pontos confocais do laser (entre $+Z_c$ e $-Z_c$).

2.4 – Modelo teórico da Lente Térmica para a configuração descasada

O modelo teórico utilizado neste trabalho para a análise dos resultados experimentais da LT foi desenvolvido por J. Shen e colaboradores [22]. Como ele foi apresentado em diversas teses, inclusive do nosso grupo [26-34], faremos uma descrição sucinta dos seus pontos principais.

A figura 11 mostra a configuração de LT no modo descasado, com a especificação dos parâmetros geométricos da montagem.

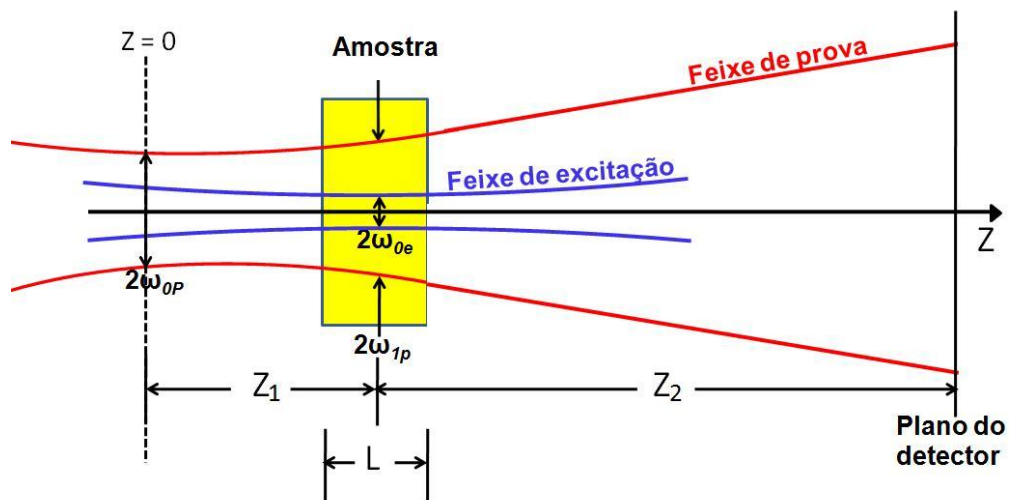


Figura 11: Configuração experimental da LT com os dois feixes, de excitação e de prova, no modo descasado.

A propagação do laser de prova através da LT gerada pelo feixe de excitação resulta em alteração da sua intensidade no campo distante (plano do detector, posicionado em Z_1+Z_2). A posição da cintura do feixe de prova é definida como sendo a origem (do eixo z), ao passo que a amostra é posicionada em Z_1 . ω_{0p} é o raio do laser de prova na sua cintura; ω_{1p} é raio do laser de prova na amostra; ω_{0e} é o raio do laser de excitação na sua cintura.

No desenvolvimento do modelo, foram adotadas as seguintes aproximações:

- A dimensão radial da amostra deve ser grande quando comparada com o raio do feixe de excitação na amostra, para evitar efeitos de borda;
- A espessura da amostra deve ser menor do que a distância confocal do laser de prova (a fim de garantir que o diâmetro do feixe seja constante ao longo da espessura da amostra).
- O parâmetro ds/dT deve ser constante durante a excitação;
- A potência do laser de prova deve ser pequena, comparada a do laser de excitação, para evitar a formação de LT estacionária adicional;
- A amostra deve ser homogênea e satisfazer a lei de Beer;
- A potência absorvida pela amostra deve ser pequena, para evitar correntes de convecção no caso de amostras líquidas e distorção da LT no caso de sólidos;

O modelo aberrante da LT foi desenvolvido em três passos principais, a saber:

a) Determinação do aumento de temperatura, $\Delta T(r,t)$, na amostra induzida pelo LE.

O aumento de temperatura na amostra é dado pela solução da equação de difusão de calor:

$$c_p \rho \frac{\partial}{\partial t} [\Delta T(r,t) - \kappa \nabla^2 [\Delta T(r,t)]] = Q(r) \quad 2.7$$

Condições de contorno adotadas:

- Toda a amostra se encontra na mesma temperatura no instante inicial ($t=0$), ou seja, antes do início da incidência do laser de excitação sobre ela.
- Para pontos muito distantes do local de incidência do laser, a amostra se mantém na temperatura inicial, não havendo assim transferência de energia para o meio externo.

Em que:

c_p é o calor específico; ρ é a densidade; $\Delta T(r,t)$ é a variação de temperatura na amostra induzida pelo laser de excitação; κ é a condutividade térmica; $Q(r)$ é o calor induzido na amostra devido à parte da absorção do laser de excitação que foi convertida em calor, a uma

distância r , dado pela equação:

$$Q(r) = I_e(r)A_e \quad 2.8$$

Em que:

$I_e(r)$ é a intensidade do feixe de excitação antes de incidir na amostra,

A_e é o coeficiente de absorção óptica no comprimento de onda do laser de excitação.

A solução da equação de difusão de calor, sob as condições de contorno acima ($\Delta T(r,t) = 0$, para $t < 0$ e $\Delta T(r,t) = \infty$ se $t > 0$), é [35]:

Em que,

$$\Delta T(r,t) = \frac{2P_e A_e}{c_p \rho \omega_{oe}^2} \int_0^t \frac{1}{1 + (2t'/t_c)} \exp \left\{ - \frac{2r^2}{\omega_{oe}^2 [1 + (2t'/t_c)]} \right\} \quad 2.9$$

Onde:

$$t_c = \frac{\omega_{oe}^2 c_p \rho}{4K} = \frac{\omega_{oe}^2}{4D} \quad 2.10$$

- b) Determinação do coeficiente térmico da variação do caminho óptico (ds/dT), induzido pela variação de temperatura $\Delta T(r,t)$ na amostra

A variação do índice de refração da amostra, proveniente do aumento de temperatura devido à absorção da energia do laser de excitação, é:

$$n(r,t) = n_0 + \frac{dn}{dT} \Delta T(r,t) \quad 2.11$$

Em que,

n_0 é o índice de refração para a temperatura inicial e dn/dT é a variação do índice de refração com a temperatura, denominado de coeficiente térmico do índice de refração da amostra.

No caso de amostra sólida, o calor proveniente da fração de energia absorvida do laser de excitação, muda também a espessura da mesma. Neste caso, o tratamento mais completo deve

considerar a variação no comprimento do caminho óptico $s(r,t)$ com a temperatura $T(r,t)$, induzida pela LT, o qual é descrito pela relação:

$$s(T) = n(T)L(T) \quad 2.12$$

Em que,

$n(T)$ é o índice de refração da amostra e $L(T)$ é a espessura da amostra.

Esse aquecimento, gerado pelo laser, produz um cilindro de calor o qual é bem menor do que o diâmetro da amostra. Desta forma, temos a convergência ou divergência da LT por meio da variação do caminho óptico [23], podendo ser visualizada pela figura 12:

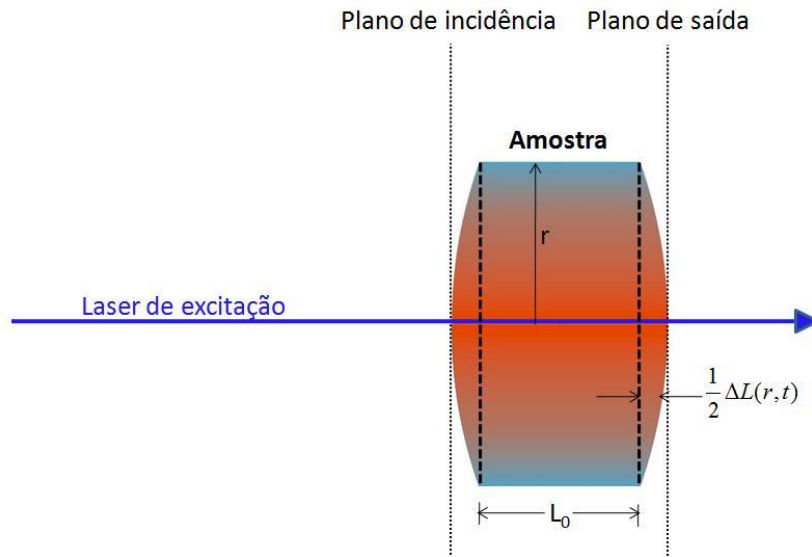


Figura 12: Representação da mudança do caminho óptico referente aos planos de incidência e saída após a formação da LT [23].

A variação no caminho óptico $s(r,t)$ com a temperatura $T(r,t)$, pode ser escrito pela relação:

$$\Delta s(r,t) = n(r,t)L(r,t) + (\Delta L(0,t) - \Delta L(r,t)) - n(0,t)L(0,t) \quad 2.13$$

Expandindo-a em série de Taylor, obtém-se ds/dT :

$$\Delta s(r, t) = L \left[\frac{n_0 - 1}{L} \left(\frac{dL}{dT} \right)_{T_0} + \left(\frac{dn}{dT} \right)_{T_0} \right] (\Delta T(r, t) - \Delta T(0, t)) \quad 2.14$$

O termo entre colchetes é o coeficiente térmico da variação do caminho óptico da amostra, ou seja:

$$\frac{ds}{dT} = \frac{n_0 - 1}{L_0} \left(\frac{dL}{dT} \right)_{T_0} + \left(\frac{dn}{dT} \right)_{T_0} \quad 2.15$$

Diferença de fase

O feixe de prova, ao propagar-se pela LT, sofrerá uma leve distorção na sua frente de onda, a qual pode ser escrita como uma diferença de fase adicional, que é relacionada com a mudança no caminho óptico em relação ao eixo, como:

$$\phi_{LT}(r, t) = \frac{2\pi}{\lambda_p} \Delta S(r, t) = \frac{2\pi}{\lambda_p} L \frac{ds}{dT} [\Delta T(r, t) - \Delta T(0, t)] \quad 2.16$$

$\phi_{LT}(r, t)$ é a diferença de fase induzida no feixe de prova, quando este atravessa a LT; λ_p é o comprimento de onda do feixe de prova; L é a espessura da amostra na temperatura inicial T_0 .

Substituindo a equação (2.10) em (2.16), temos:

$$\phi_{LT} = \frac{\theta_{LT}}{t_c} \int_0^t \frac{1}{1 + (2t'/t_c)} \left\{ 1 - e^{\frac{-2r^2}{\omega_0 e^2 [1 + (2t'/t_c)]}} \right\} dt' \quad 2.17$$

Em que,

$$\theta_{LT}(r, t) = - \frac{P_e A_e L}{\kappa \lambda_p} \left(\frac{ds}{dT} \right) \quad 2.18$$

$\theta_{LT}(r, t)$ é aproximadamente a diferença de fase do feixe de prova entre $r = 0$ e $r = \sqrt{2\omega_{oe}}$, induzida pela lente térmica, ou seja é um parâmetro que fornece informações sobre características térmicas e ópticas da amostra.

- c) Determinação da intensidade $I(t)$ do campo elétrico do laser de prova no detector utilizando a teoria de difração de Fresnel

A propagação do feixe de prova após sair da amostra até o plano do detector pode ser descrito pela teoria de difração de Fresnel. Consideramos apenas o centro da mancha luminosa do feixe no plano do detector. Ao atravessar a lente térmica, a amplitude complexa do feixe de prova apresenta uma diferença de fase $\phi_{LT}(r, t)$ [22].

A expressão que descreve a intensidade no centro do feixe de prova no detector fica [22]:

$$I(t) = I(0) \left[1 - \frac{\theta_{LT}}{2} \tan^{-1} \left\{ \frac{2mV}{\left((1+2m)^2 + V^2 \right) \left(\frac{t_c}{2t} \right) + 1 + 2m + V^2} \right\} \right]^2 \quad 2.19$$

Esta equação descreve o sinal de LT em modo temporal, e assim sendo é de suma importância, pois ela pode ser utilizada para ajustar dos dados experimentais para se obter os valores absolutos de $\theta_{LT}(r, t)$ e de t_c .

Na expressão 2.19, o parâmetro m , o fator de descasamento entre os raios dos feixes de prova e de excitação, é definido como:

$$M = \left(\frac{\omega_{1P}}{\omega_{oe}} \right)^2 \quad 2.20$$

Também definimos o parâmetro V , o qual correlaciona os parâmetros geométricos do sistema, como sendo:

$$V = \frac{Z_1}{Z_c} + \frac{Z_c}{Z_2} \left(1 + \left(\frac{Z_1}{Z_c} \right)^2 \right), \quad 2.21$$

Como $Z_2 \gg Z_c$, então:

$$V \cong \frac{Z_1}{Z_c} \quad 2.22$$

Pode-se observar que os dois parâmetros definidos acima, dependem apenas da geometria do espectrômetro.

Capítulo 3 – Espectroscopia de Espelho Térmico

A técnica de Espelho Térmico (ET) é semelhante à LT porque é também baseada na detecção da variação de fase do laser de prova induzida pelo laser de excitação. A diferença principal é que no ET detecta-se o feixe refletido ao invés do transmitido [16-18]. Este método permite caracterizar óptica, térmica e mecanicamente os materiais. Enquanto na LT o feixe de excitação é focado no interior da amostra mudando o caminho óptico da amostra e o feixe de prova é refratado até o detector, após passar pela LT, no ET o laser de excitação é focado na superfície de um sólido, provocando nela deformação superficial, e o feixe de prova é refletido nessa superfície.

3.1 – Métodos fototérmicos que antecederam e contribuíram para o desenvolvimento da técnica de Espelho Térmico

Um dos métodos fototérmicos que são adequados para medidas de amostras opacas é o de deflexão fototérmica. Essa técnica utiliza dois feixes laser, um incidindo perpendicularmente e focado na superfície, o feixe de excitação, e o outro alinhado paralelamente à superfície, o feixe de prova, o qual é detectado por um sensor interferométrico ou de posição. Este método também é conhecido como efeito miragem [36]. A amostra absorve a radiação incidente e a converte em calor. Esse calor gerado aquece o gás ou o líquido que se encontra sobre sua superfície, conseqüentemente haverá desvio do laser de prova, daí o nome de deslocamento fototérmico. O esquema da montagem da técnica do efeito miragem pode ser visualizado na figura 13, na qual os feixes estão perpendiculares entre si.

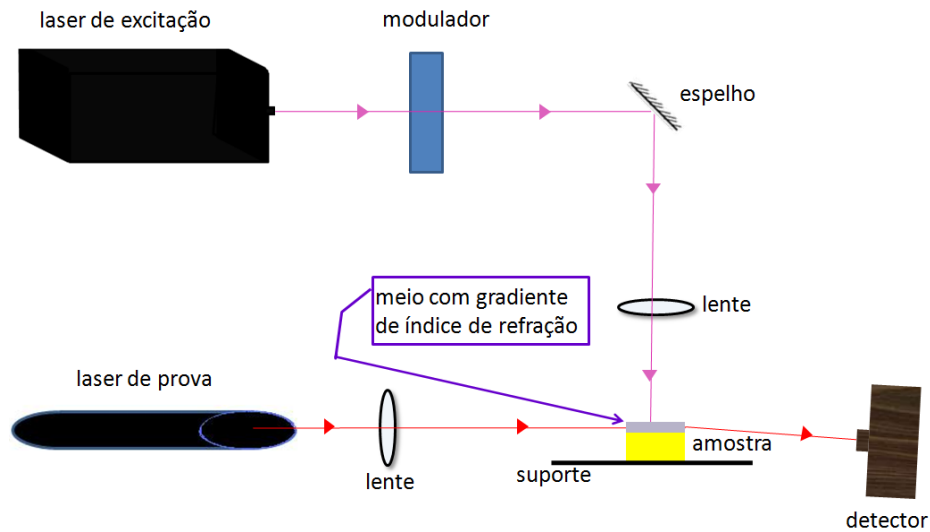


Figura 13: Esquema da montagem experimental do efeito miragem.

Outro método utilizado é o deslocamento fototérmico [37,38], o qual demanda o uso de dois feixes laser, o de excitação e o de prova, ambos focados na superfície. O de excitação é o responsável pelo aquecimento e conseqüentemente pelo deslocamento da superfície da amostra. O feixe de prova incide sobre a amostra e devido ao deslocamento da superfície, tem sua frente de onda modificada na região deformada. O feixe de prova é detectado pelo sensor interferométrico ou de posição (o sinal detectado depende do deslocamento da superfície). Pelo fato do feixe de prova incidir em uma superfície excitada que não é totalmente plana, as frentes de onda se superpõem, gerando uma figura de interferência. Nesta técnica o feixe de excitação precisa ter diâmetro maior do que o de prova, conforme mostra a figura 14. A sensibilidade das medidas de deformação é dependente da intensidade do feixe de prova e do ruído espacial.

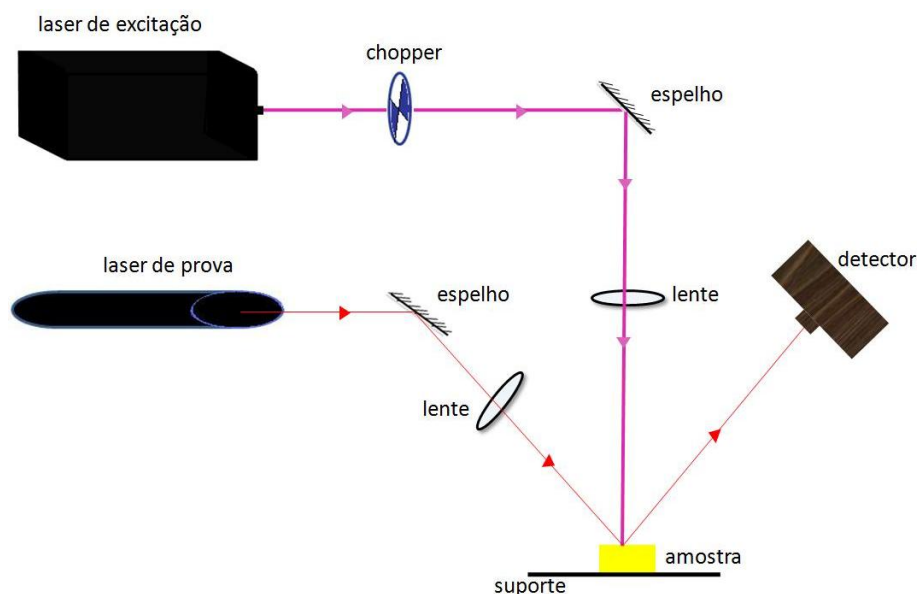


Figura 14: Montagem experimental da técnica de deslocamento fototérmico [38].

Em 1990, Kuo e Munidasa [39], publicaram um trabalho baseado no método interferométrico, no qual utilizaram um feixe de prova não focado e mais largo do que o feixe de excitação, para a detecção superficial da amostra.

A figura 15 ilustra o que se observa no padrão do feixe de prova após o mesmo incidir na superfície deformada.

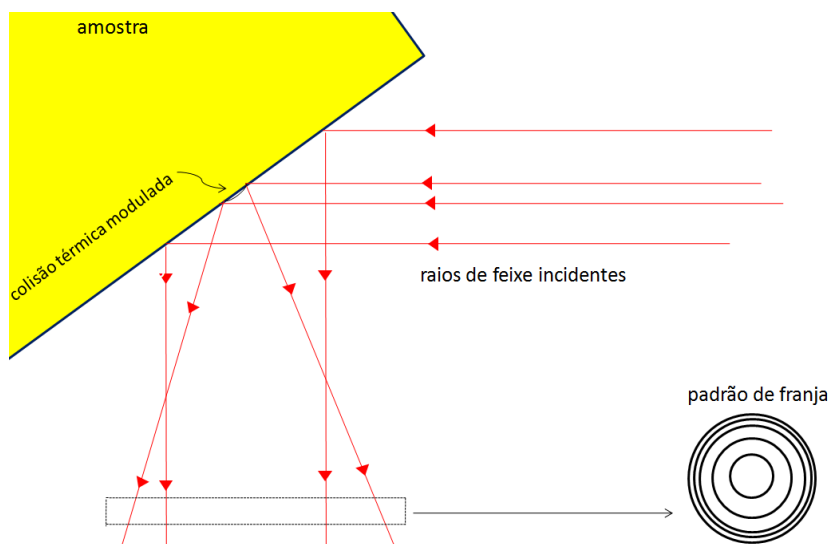


Figura 15: Configuração experimental do feixe de prova incidindo na superfície deformada, evidenciando a figura de interferência [39].

A divergência fototérmica (PTD) [40], desenvolvida por Saito e colaboradores, na qual também utiliza dois feixes laser gaussianos, considera a deformação superficial induzida pelo laser de excitação e a equação que a descreve, também gaussiana. Nesta técnica determinou-se a altura da deformação, δ . Quando a amostra está em repouso, o feixe de prova é refletido como num espelho plano. Conforme a ilustração da figura 16, após a excitação há uma deformação na superfície e o feixe é refletido como num espelho convergente ou divergente, aumentando ou diminuindo, respectivamente, a densidade de energia no centro do feixe, conforme pode ser analisado na figura 16 b. A diferença de intensidade da reflexão do feixe de prova antes e depois da geração da deformação, fornece o sinal de PTD.

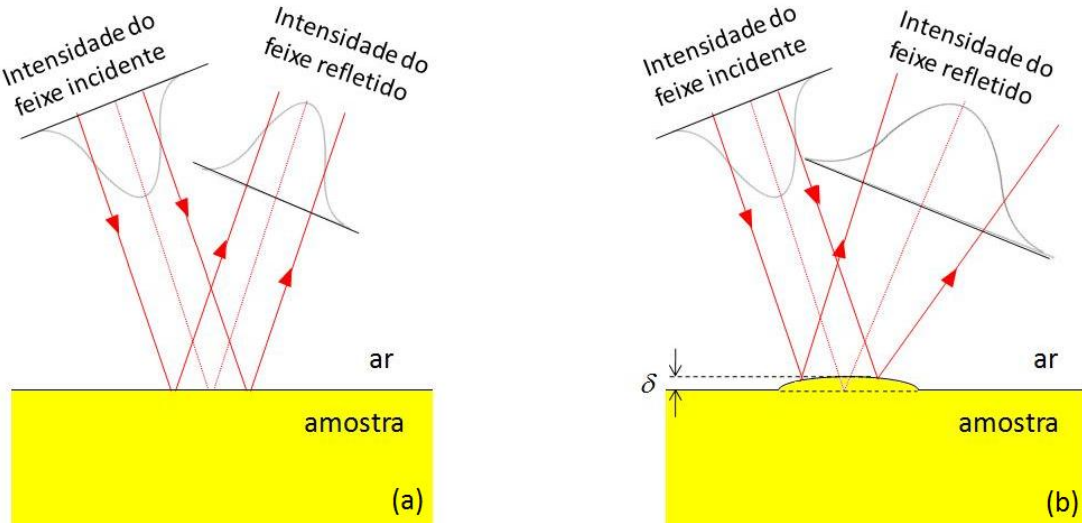


Figura 16: Ilustração do feixe de prova gaussiano, antes (a) e após a excitação (b).

Em 1996, Wu [41] descreveu um experimento comparando a espectroscopia fototérmica de deflexão (PDS) e a técnica de lente térmica na superfície (STL), conforme mostram as figuras 17(a) e 17(b).

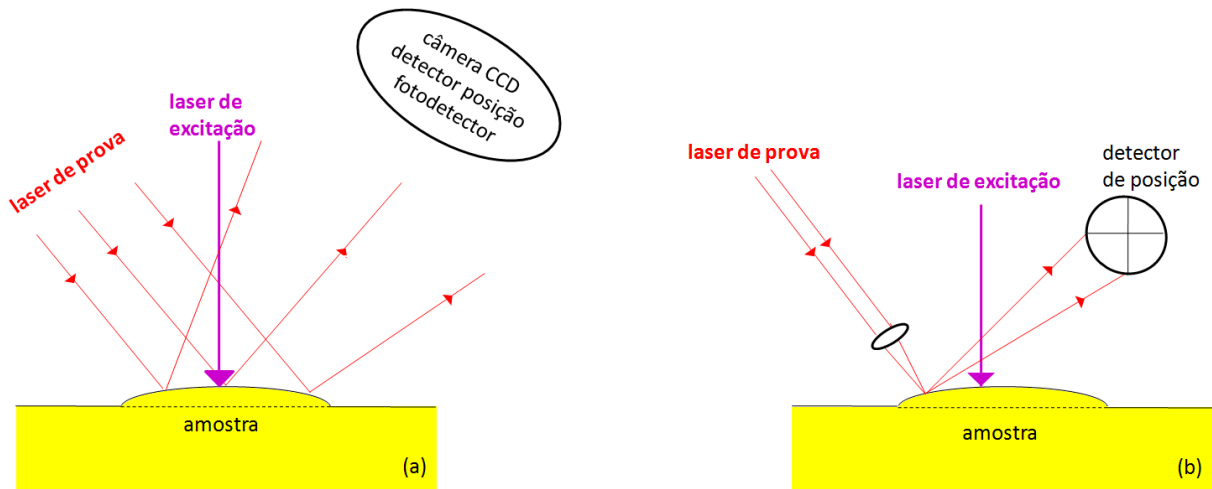


Figura 17: Representação da detecção superficial deformada, empregando as técnicas de (a) lente térmica superficial (STL) e (b) espectroscopia fototérmica de deflexão (PDS) [41].

O modelo teórico da técnica de espelho térmico foi desenvolvido inicialmente por Li e colaboradores [42], em 1991. A configuração experimental utilizada consiste de um feixe de prova e de um de excitação pulsado, ambos gaussianos. O laser de prova e o laser de excitação são focados na amostra e possuem diâmetros menores do que a dimensão lateral da amostra. A temperatura induzida influencia a deformação da superfície, que ocorre num curto intervalo de tempo, da ordem de milisegundos. O acoplamento termoelástico é considerado como um processo quase-estático, assim desconsidera-se os termos de inércia da equação termoelástica. Este modelo foi baseado no cálculo do deslocamento vertical da superfície, conforme ilustrado na figura 18.

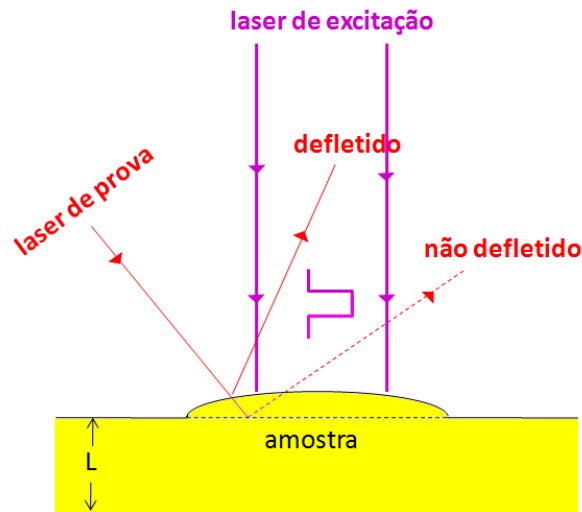


Figura 18: Desenho esquemático do modelo teórico tridimensional para deformação fototérmica pulsada (PPTD)

3.2 – Modelo teórico para o espelho térmico

Nesse tópico, por questões de completeza e entendimento das equações utilizadas nas análises dos resultados, apresentaremos os passos principais sobre o modelo teórico para a espectroscopia de espelho térmico desenvolvido recentemente em nosso grupo [16,17].

A técnica do Espelho Térmico (ET) aqui descrita é baseada na deformação termoelástica da superfície, similar ao que foi proposto por Li. A diferença neste caso é que foi adotada excitação contínua e não pulsada. Isto simplifica a teoria que foi desenvolvida.

Analogamente a algumas técnicas já citadas, no método do ET tem-se o feixe laser de excitação e o de prova. O primeiro incide focado na amostra, que nesse caso restringiu-se a um sólido polido. A conversão de energia luminosa em calor eleva a temperatura da amostra na região excitada gerando uma expansão ou contração da mesma e conseqüentemente uma deformação. O segundo laser incide na amostra, e seus raios são refletidos com um ângulo de reflexão igual ao de incidência, no qual o feixe pode convergir ou divergir, se comportando como um espelho esférico, conforme mostra a figura 19:

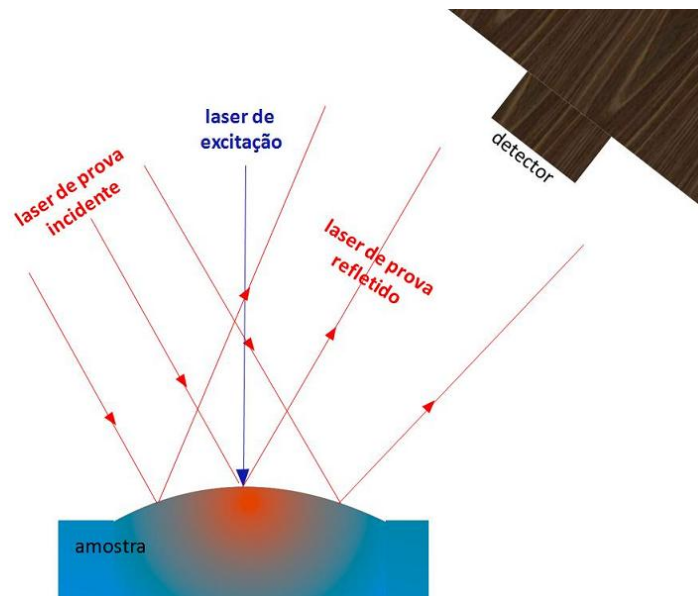


Figura 19: Formação do efeito de Espelho Térmico.

A deformação da superfície faz com que o laser de prova refletido tenha sua frente de onda distorcida e pelo fato do feixe de prova incidir apenas na região deformada, não induz uma figura de interferência. A formação de um espelho térmico esférico depende da natureza do material, o qual pode ser côncavo ou convexo na superfície da amostra, divergindo ou convergindo o feixe de prova, respectivamente, conforme ilustra a Figura 20:

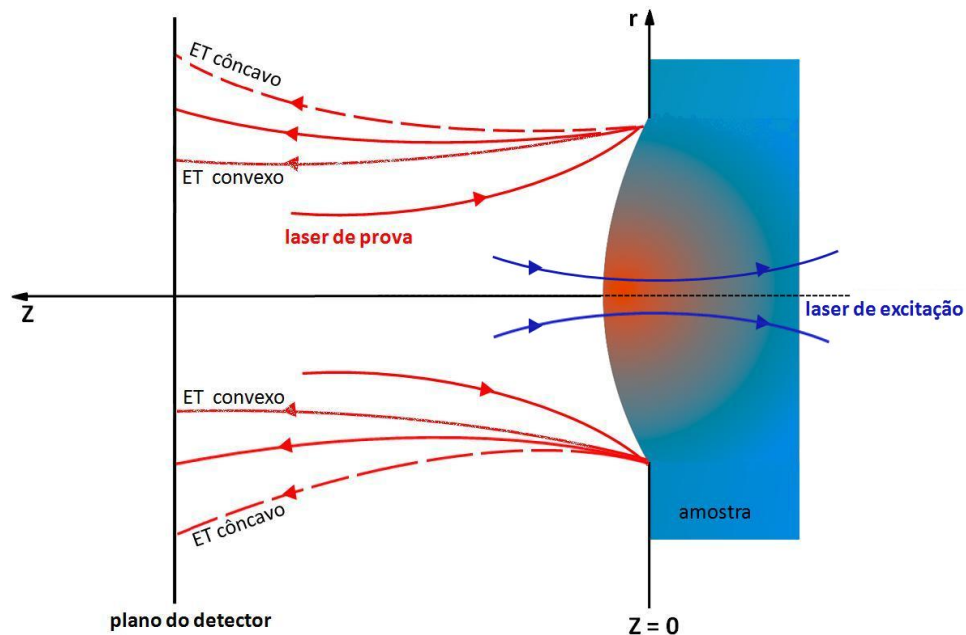


Figura 20: Representação da formação dos espelhos esféricos na superfície da amostra.

O modelo teórico para o Espelho térmico foi desenvolvido recentemente [16,17]. Ele considera que o feixe de excitação incide na superfície da amostra, induzindo assim um aquecimento local deformando-a superficialmente. Portanto, por questão de simplificação de cálculos, considerou-se um meio semi-infinito trabalhando-se com amostras não muito finas [16,17]. Considerou-se o plano $z = 0$ como a superfície da amostra, conforme pode ser visualizado na figura 21:

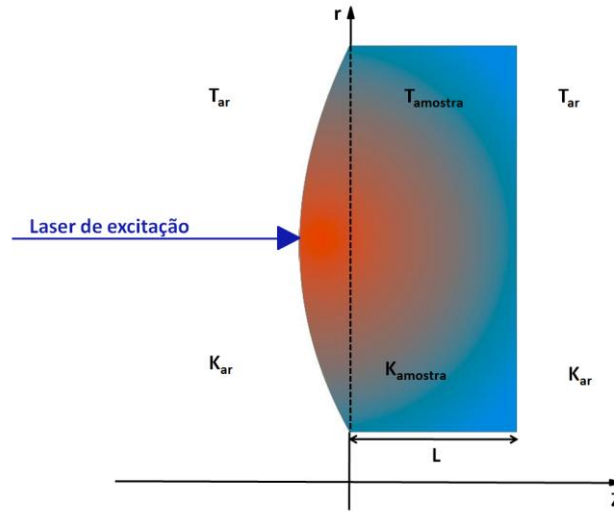


Figura 21: Sistema de coordenadas da amostra na técnica de espelho térmico.

Usando a teoria de difração de Fresnel, a amplitude complexa do campo elétrico no centro do laser de prova, em coordenadas cilíndricas, é dada por [23, 43]:

$$U(Z_1 + Z_2, t) = C \int_0^{\infty} \exp[(iV - 1)g - i\Phi(g, t)] dg, \quad 3.1$$

Em que $C = B[i\pi\omega^2 / (\lambda_p Z_2)] \exp(-2i\pi Z_2 / \lambda_p)$, $V = Z_1 / Z_c$ e Φ é o deslocamento de fase induzido pelo deslocamento termoelástico, que atua como um elemento óptico para a propagação do laser de prova. A intensidade $I(t)$ do laser de prova no plano do detector pode ser calculada usando $I(t) = |U(Z_1 + Z_2, t)|^2$.

Utilizando a forma explícita do aumento de temperatura e da equação do deslocamento é possível calcular a difração do feixe de prova, resultando em uma equação analítica resolvida do tempo que descreve a evolução temporal da intensidade do laser de prova no detector durante a

formação do espelho térmico. O aumento de temperatura apresenta um perfil de distribuição dentro da amostra, considerada como sendo semi-infinita, dado pela solução da equação de difusão $\frac{c_p \rho \partial T(r, z, T)}{\partial t} - \kappa \nabla^2 T(r, z, T) = Q(r, z)$ com as condições iniciais $T(r, z, 0) = 0$ e as condições de contorno $T(\infty, z, t) = 0$ e $\partial_z T(r, z, t) / \partial z|_{z=0} = 0$. Com c_p , ρ e k sendo o calor específico, a densidade de massa e a condutividade térmica, respectivamente. O termo de fonte é $Q(r, z) = Q(r) \exp(-A_e z)$, em que $Q(r)$ é similar ao perfil de intensidade gaussiano do feixe, e A_e é o coeficiente de absorção óptica do feixe de excitação.

Tendo a distribuição de temperatura, é possível obter o deslocamento da superfície, da ordem de alguns nanômetros, induzido pelo aumento de temperatura após absorção do laser de excitação, o que foi feito usando a equação termoelástica no regime de aproximação quase-estático [44].

$$(1 - 2\nu)\nabla^2 u + \nabla(\nabla \cdot u) = 2(1 + \nu)\alpha \nabla T(r, z, t), \quad 3.2$$

Em que \mathbf{u} é o vetor deslocamento, α é o coeficiente de expansão térmica linear e ν é a razão de Poisson. A solução da equação 2.24 pode ser expressa em coordenadas cilíndricas, devido à geometria do feixe laser ser gaussiana, introduzindo o potencial de deslocamento escalar Ψ e a função de Love ψ , e usando as equações de Poisson e a bi-harmônica. Detalhes adicionais deste procedimento podem ser obtidos na referência [8].

O deslocamento da superfície na escala nanométrica, atua como um elemento ótico, causando um deslocamento de fase no feixe de prova, dado por $\Phi(r, t) = 4\pi u_z(r, 0, t) / \lambda_p$. Usando a solução da equação termoelástico tem-se:

$$\Phi(g, t) = \frac{\theta_{TM}}{t_c} \int_0^\infty \alpha^2 \exp\left(\frac{-\alpha^2 \omega_{0e}^2}{8}\right) \xi(\alpha, t) J_0(\sqrt{mg} \omega_{0e} \alpha) d\alpha, \quad 3.3$$

em que

$$\xi(\alpha, t) = \frac{2\sqrt{t_c} t A_e \omega_{0e} \exp\left(\frac{-\alpha^2 \omega_{0e}^2}{4 t_c / t}\right)}{\sqrt{\pi} (\alpha^4 - \alpha^2 A_e^2)} - \frac{t A_e \omega_{0e}^2 \operatorname{Erfc}\left(\frac{\sqrt{t} \alpha \omega_{0e}}{2\sqrt{t_c}}\right)}{\alpha^3 - \alpha A_e^2} +$$

$$2t_c \left\{ \frac{(A_e^3 - 3\alpha^2 A_e)}{\alpha^3 (\alpha^2 - A_e^2)^2} \operatorname{Erf}\left(\frac{\sqrt{t} \alpha \omega_{0e}}{2\sqrt{t_c}}\right) + \frac{2\alpha^3}{\alpha^3 (\alpha^2 - A_e^2)^2} \times \left[1 - \exp\left[\frac{(A_e^2 - \alpha^2) \omega_{0e}^2}{4 t_c / t}\right] \operatorname{Erfc}\left(\frac{\sqrt{t} A_e \omega_{0e}}{2\sqrt{t_c}}\right) \right] \right\}$$
3.4

Em que, $g = (r/\omega_{1P})^2$ e $m = \omega_{1P}^2/\omega_{0e}^2$, $t_c = \omega_{0e}^2/4D$. O parâmetro θ_{TM} é dado definido como:

$$\theta_{TM} = -\frac{P_e A_e \alpha_T (1+\nu) \phi}{\lambda_p k},$$
3.5

A evolução temporal do sinal do espelho térmico, TM, depende da constante de tempo térmica t_c , que é relacionada com a difusividade térmica $D (= k/\rho c)$, e de sua amplitude θ_{TM} , que é correlacionada com as propriedades ópticas, térmicas e mecânicas da amostra [45]. É oportuno comparar θ_{TM} do espelho térmico com θ_{LT} da lente térmica é observar que θ_{TM} não depende do parâmetro ds/dT , como ocorre em θ_{LT} . No caso de amostras luminescentes, como ocorre para os cristais estudados neste trabalho, tem-se que:

$$\varphi = 1 - \eta \frac{\lambda_{ex}}{\langle \lambda_{em} \rangle}$$
3.6

A expressão acima para o deslocamento de fase, pode ser simplificada para o limite de baixa ($A_e \rightarrow 0$) e alta ($A_e \rightarrow \infty$) absorção óptica,

$$\Phi_{low}(g, t) = \theta_{TM} \sqrt{2\pi} \omega_{0e} \left\{ \exp\left(\frac{-gm}{1+2t'/t_c}\right) (1+2t'/t_c)^{-\frac{1}{2}} \left\{ (1+2gm+2t'/t_c) \mathbf{I}_0\left[\frac{gm}{1+2t'/t_c}\right] + \right. \right.$$

$$\left. \left. + 2gm \mathbf{I}_1\left[\frac{gm}{1+2t'/t_c}\right] \right\} - \exp(-gm) \{ (1+2gm) \mathbf{I}_0[gm] + 2gm \mathbf{I}_1[gm] \} \right\},$$

3.7

e

$$\Phi_{high}(g, t) = \frac{\theta_{TM}}{t_c A_e} \int_0^{\infty} \alpha^2 \exp\left(-\frac{1}{8} \alpha^2 \omega_{0e}^2\right) h(\alpha, t) J_0(\sqrt{mg} \omega_{0e} \alpha) d\alpha, \quad 3.8$$

Em que

$$h(\alpha, t) = \frac{t\omega_0^2}{\alpha} \mathbf{Erfc}\left(\frac{\sqrt{t} \alpha \omega_0}{2\sqrt{t_c}}\right) - \frac{2\sqrt{t t_c} \omega_0 e^{-\frac{t\alpha^2 \omega_0^2}{4t_c}}}{\alpha^2 \sqrt{\pi}} + \frac{2t_c}{\alpha^3} \mathbf{Erf}\left(\frac{\sqrt{t} \alpha \omega_0}{2\sqrt{t_c}}\right). \quad 3.9$$

Assim, após obter o transiente do sinal do ET e classificar a amostra em termos de alta ou baixa absorção, de acordo com a Lei de Beer, o ajuste dos dados experimentais pode ser feito com a equação de $I(t)$, o que pode ser feito via integração numérica, obtendo-se os parâmetros θ_{TM} e t_c .

Capítulo 4 – Materiais e métodos

Neste capítulo serão apresentadas as amostras e suas características, juntamente com as configurações experimentais da Lente Térmica e do Espelho Térmico.

4.1 – Amostra LISAF

Utilizamos como amostra referência um policarbonato comercial produzido pela GE, o qual tem sido empregado para a fabricação de lentes para óculos. α

O monocristal LISAF, dopado com 1,5% de Cromo, utilizado neste trabalho foi produzido nos Estados Unidos, pela empresa Veloc. Sua formulação é a LiSrAlF_6 (LISAF). Apresenta estrutura cristalina (8P31c, $Z=2$), na qual cada cátion ocupa um sítio octaedral distorcido, conforme mostra a figura 22. Ou seja, são cristais uniaxiais, possuindo o eixo óptico ao longo da direção c [4]. Este monocristal da família flúor colquirita ao ser dopado com Cr^{3+} torna-se luminescente com tempo de decaimento da ordem de 100 μs , sendo viáveis para geração e amplificação de pulsos laser de alta intensidade e ultra-curtos [4]. Quando esse cristal é utilizado como amplificador multipasso, permite a emissão de luz com alta coerência, ou seja, uma onda eletromagnética com frequência e fase muito bem definidas. O cristal de LISAF: Cr^{3+} possui uma emissão laser com o pico próximo a 850 nm à temperatura ambiente [4] e largura de banda de emissão de 220 nm (figura 23), apresentando seção de choque de absorção próximo da ordem de $4,9 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ [4].

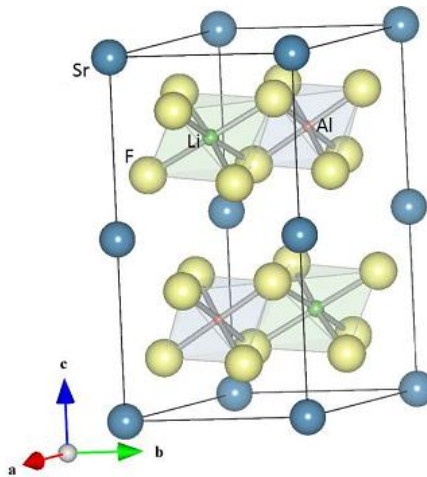


Figura 22: Representação da célula unitária do cristal LISAF, adaptado de [46].

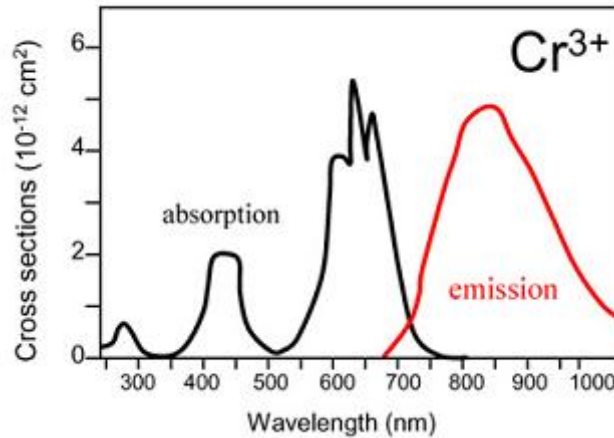


Figura 23: Espectro de absorção e emissão do monocristal $\text{Cr}^{3+}:\text{LiSrAlF}_6$, adaptado de [4].

Estudos anteriores demonstraram que ao se variar a temperatura deste monocristal no intervalo entre 300 e 600 K, os parâmetros de rede apontam para uma alta anisotropia do coeficiente de expansão térmica, com o parâmetro c diminuindo com o aquecimento, ou seja, este eixo apresenta coeficiente de expansão térmica negativo. Esta anisotropia no coeficiente de expansão térmica faz com que este cristal seja sensível a choques térmicos ou a gradientes de temperatura ao longo da amostra. Uma consequência deste comportamento é que o calor gerado durante a operação laser pode resultar em trincas no cristal. Portanto, estudar suas propriedades ópticas, térmicas e mecânicas parece ser um tema relevante para esta área.

Para os experimentos foram cortadas duas amostras com os eixos cristalográficos orientados conforme mostrado na figura 24. Com estas duas orientações, é possível obter informações sobre o comportamento das propriedades medidas em cada plano perpendicular ao feixe. Vale lembrar que nos modelos teóricos para descreverem os sinais medidos nas técnicas de lente térmica e de espelho térmico foram adotadas aproximações de modo que a difusão de calor só é considerada na direção radial do feixe de excitação, ou seja, no plano perpendicular às suas propagações.

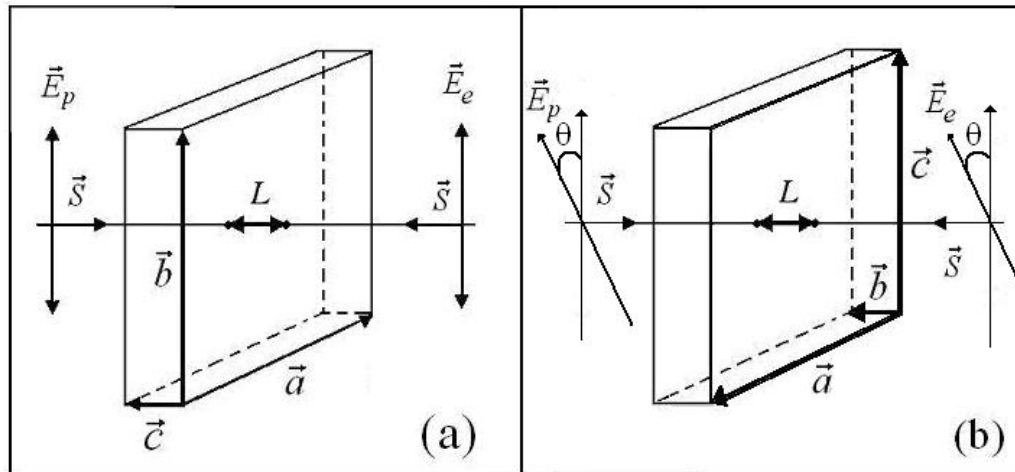


Figura 24: a) a direção de propagação dos feixes é ao longo do eixo \vec{c} . Nesta configuração a amostra tem comportamento quase isotrópico na LT e no ET porque os eixos \vec{a} e \vec{b} têm os valores de suas propriedades muito próximos (os eixos \vec{a} e \vec{b} estão no plano); b) a direção de propagação dos feixes é ao longo do eixo \vec{b} . Nesta configuração a amostra tem comportamento anisotrópico. As propriedades nos eixos \vec{a} e \vec{c} são diferentes. As medidas foram realizadas com um ângulo θ (não conhecido) entre a direção do campo elétrico dos feixes e o eixo \vec{c} da amostra.

As amostras quando atingidas pelo feixe laser apresentam comportamentos diferenciados. Quando a amostra utilizada apresenta os eixos \vec{a} e \vec{b} no plano perpendicular ao feixe laser incidente, e o eixo \vec{c} paralelo a este, ocorre uma contração no plano horizontal e uma expansão no plano vertical, conforme mostra a figura 25a. Uma ilustração mais detalhada de como ocorre a contração e expansão da amostra está mostrada na figura 25b.

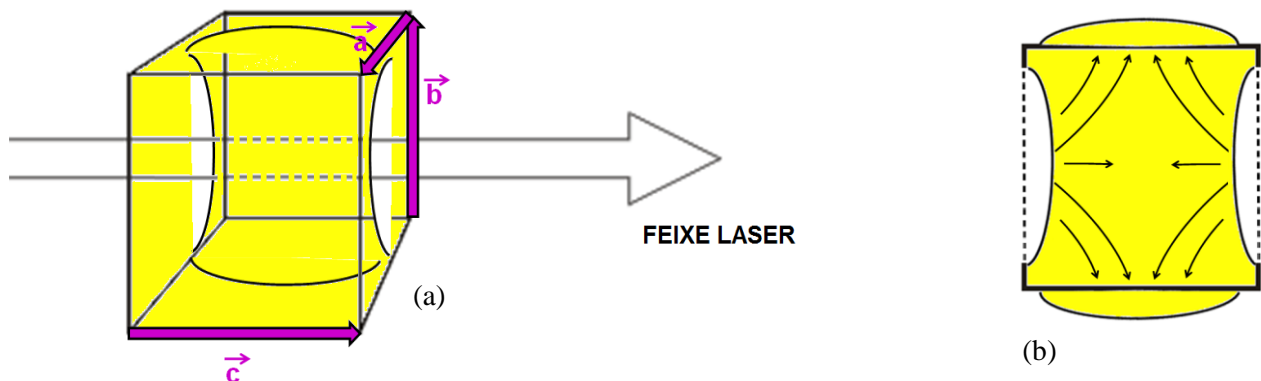


Figura 25: a) representação esquemática tridimensional da deformação ocorrida na amostra com comportamento quase isotrópico com $\alpha_{b,a}$ positivo, na LT e no ET, ao ser incidida pelo feixe laser. b) ilustração de uma seção transversal dessa amostra, na situação descrita.

Por outro lado, quando a amostra utilizada apresenta os eixos \bar{a} e \bar{c} no plano perpendicular ao feixe laser, e o eixo \bar{b} paralelo a este, ocorre uma expansão no plano horizontal (paralela ao eixo \bar{b}) e uma contração no plano vertical (paralela ao eixo \bar{b}), conforme mostra a figura 26a, e analogamente ao esquema anterior, ao lado da figura, observa-se mais detalhadamente como ocorre a contração e expansão, na figura 26b.

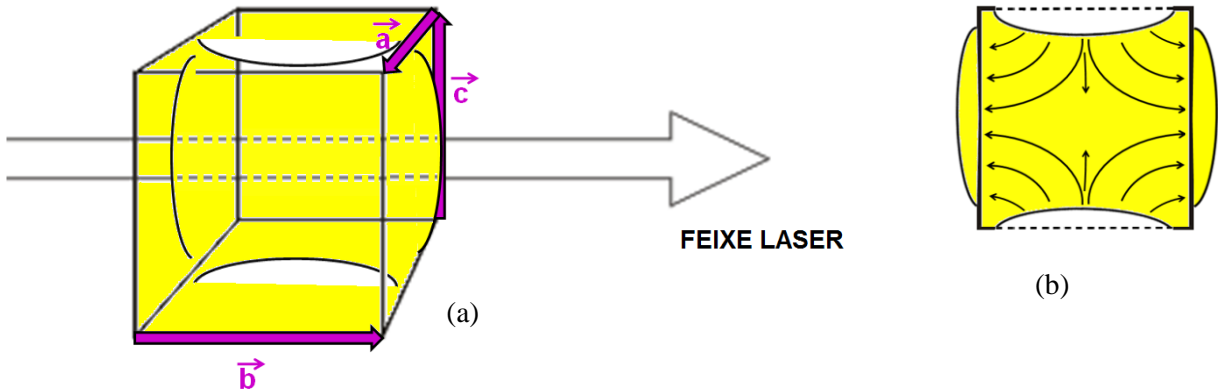


Figura 26: a) ilustração esquemática tridimensional da deformação ocorrida na amostra com comportamento anisotrópico, com α_c negativo, na LT e no ET, ao ser incidida pelo feixe laser. b) ilustração de uma secção transversal dessa amostra, na situação descrita.

O modelo teórico do ET desenvolvido recentemente e descrito anteriormente, restringe-se ao caso de amostras isotrópicas, considerando apenas $u_z \gg u_r$. A figura a seguir descreve a representação de u_z e u_r .

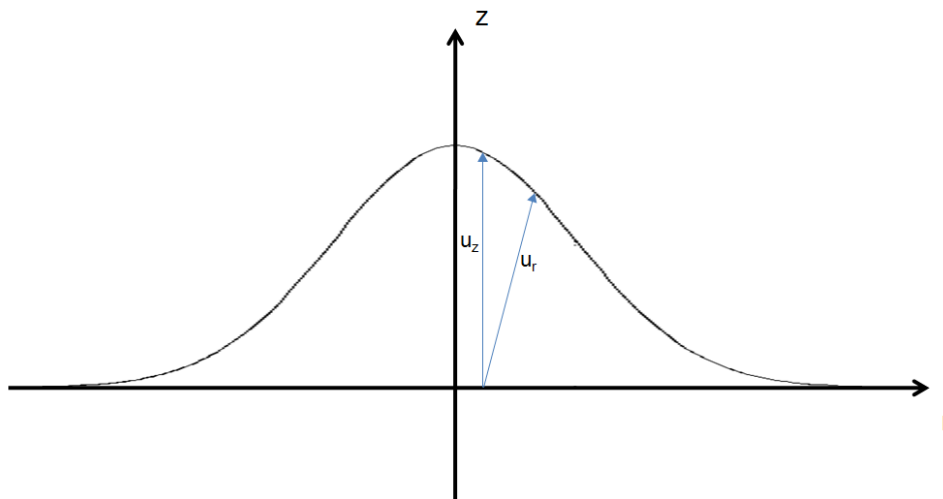


Figura 27: Desenho esquemático da deformação, na qual estão representados os parâmetros u_z e u_r , nos seus respectivos eixos.

Ao se comparar as situações acima com a de uma amostra isotrópica, tem-se: na amostra quase isotrópica pode haver expansão maior, conforme ilustra a figura 28a, pois haveria menor resistência para a expansão na direção paralela a \vec{b} ; no caso da amostra anisotrópica a contração seria maior, figura 28b, pois poderia ocorrer menor resistência para a contração na direção paralela a \vec{c} . A amplitude de u_z da amostra deve ser a mesma, porém a superfície se desloca mais rapidamente.

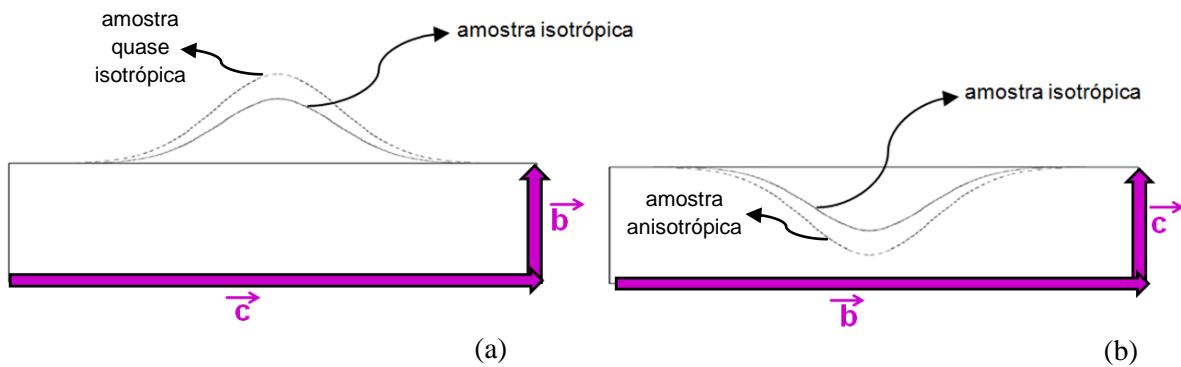


Figura 28: Comparação qualitativa da deformação da amostra isotrópica com (a) amostra quase isotrópica e (b) amostra anisotrópica.

4.2 – Configuração experimental dos métodos utilizados

4.2.1 – Lente térmica

A figura 29 exibe o esquema do arranjo experimental para a lente térmica. O laser de Argônio Coherent modelo Innova 90 Plus foi utilizado como feixe de excitação. O comprimento de onda foi em 488nm. Um laser de He-Ne, em 632,8 nm, foi adotado como laser de prova.

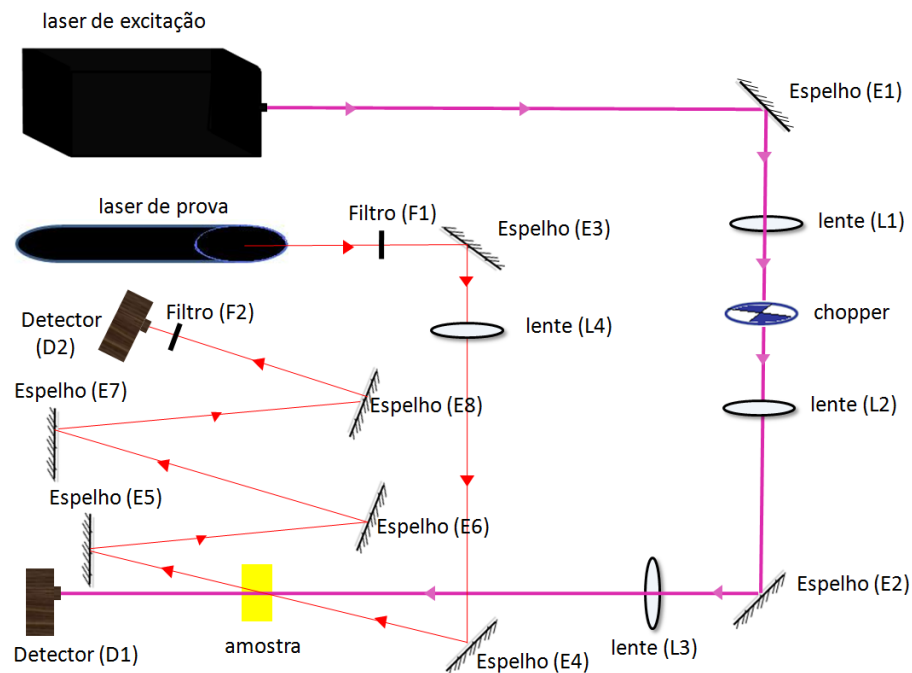


Figura 29: Configuração experimental da LT no modo descasado.

Os fotodiodos possuem resposta linear para a variação de intensidade da luz, e com tempo de resposta na escala de micro segundos. O fotodiodo D1 foi utilizado como gatilho para iniciar a transferência do sinal de lente térmica detectado no fotodiodo D2. O osciloscópio utilizado foi um Hewlet Packard 54615B, 500MHz, equipado com memória de armazenamento de dados. Os dados são transferidos para um microcomputador (PC) Pentium II 450MHz, por meio de um sistema de aquisição constituído de uma placa de comunicação do tipo GPIB (Ziatech padrão IEE488) comandada por instruções de código, executadas no ambiente gráfico Windows.

As lentes convergentes (L3 e L4) foram dispostas sobre transladares XY para permitir um perfeito alinhamento dos dois feixes. Todo sistema foi montado sobre uma mesa óptica, da marca Melles Griot, tamanho 1,8m x 2,0m. A incidência do laser de excitação na amostra foi controlada por um obturador de luz da marca Melles Griot, acionado por sinais digitais provenientes da porta de comunicação paralela do microcomputador.

O laser de prova, após passar pela amostra, é desviado pelos espelhos, atingindo o fotodiodo que está conectado ao sistema de aquisição de dados. Um diafragma com abertura de 2 mm, foi colocado na frente e junto ao fotodiodo, possibilitando analisar somente o centro do feixe laser. O ângulo de inclinação do laser de prova na amostra é menor do que 2° , em relação ao

feixe de excitação. Para impedir que a luz ambiente ou do laser de argônio contribuísse para o sinal, um filtro com banda passante em 632,8 nm foi posicionado na frente do fotodiodo (D2). A amostra foi posicionada na cintura do feixe do laser de excitação e, a aproximadamente 10cm da cintura do feixe do laser de prova. Em seguida, por meio dos espelhos, foi feito o alinhamento de modo que o centro do feixe do laser de prova passasse pelo diafragma, que se encontra na abertura do fotodiodo (D2), maximizando-se o sinal no detector. A distância de aproximadamente 6m entre a amostra e o fotodiodo (D2), tem por objetivo aumentar o diâmetro do feixe de prova, permitindo assim que apenas o centro do feixe seja detectado. Esta condição está de acordo com a aproximação feita durante o desenvolvimento do modelo teórico de que $Z_2 \gg Z_c$.

Durante este processo, o feixe do laser de excitação fica interrompido por um obturador. O próximo passo a ser seguido é fazer com que o feixe do laser de excitação passe através da amostra. Para que se obtenha um perfeito alinhamento, a lente é ajustada de modo que o feixe do laser de excitação passe pelo centro do feixe do laser de prova. Nesta fase, duas situações podem ocorrer: se a amostra apresentar um ds/dT negativo, o laser de prova torna-se mais divergente ao passar pela lente térmica da amostra e, portanto, o sinal no fotodiodo D2 diminui; caso contrário, ou seja, para ds/dT positivo, o feixe torna-se mais convergente, aumentando o sinal no detector. Portanto, o processo de alinhamento consiste sempre em minimizar o sinal do laser de prova após passar pela lente térmica quando ds/dT for negativo, ou maximizá-lo, se ds/dT for positivo.

Uma vez obtido o alinhamento, o experimento no modo transiente pode ser realizado automaticamente, com o controle eletrônico do obturador. Ao abri-lo, o sinal gerado no detector é armazenado em função do tempo e, assim, uma curva característica do sinal em função do tempo de formação da lente térmica é transferida para o computador. Um cuidado a ser tomado, é no sentido de minimizar o possível atraso na geração do sinal, devido à velocidade de abertura do obturador. Isto pode interferir nos valores dos dados do início do transiente, que é a região mais importante para o ajuste teórico dos dados obtidos. O obturador, Melles Griot, utilizado é composto por cinco lâminas que se abrem radialmente e, assim, é possível observar se o laser está centralizado no ponto de convergência das lâminas. Uma vez obtida a curva experimental para o transiente de lente térmica, a equação pode ser utilizada para o ajuste teórico a fim de se determinar os parâmetros θ e t_c que são correlacionados com as propriedades ópticas e térmicas da amostra. Os parâmetros geométricos do sistema m e V devem ser determinados a partir da medida do perfil de intensidade dos lasers de prova e de excitação.

4.2.2 – Espelho Térmico

O experimento de ET é muito similar ao da LT, conforme pode ser observado na figura 30. A diferença é que no ET, a amostra se comporta como um espelho, refletindo assim o laser de prova para uma seqüência de espelhos planos e então incidindo no fotodiodo D2.

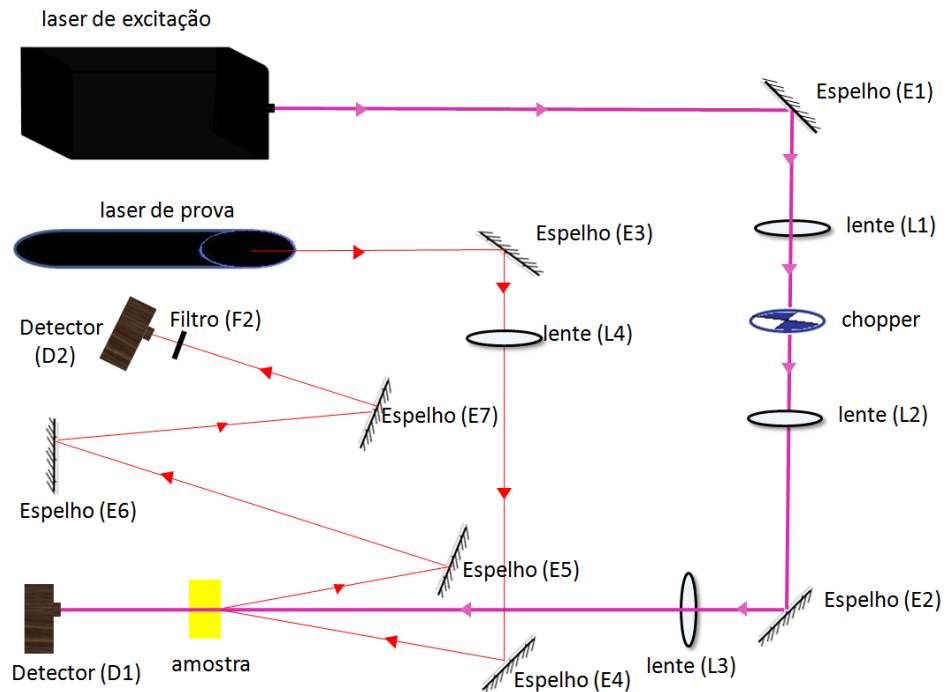


Figura 30: Ilustração esquemática do experimento de Espelho Térmico.

As posições geométricas dos feixes de excitação e de prova podem ser visualizadas na figura 31, na qual se pode observar que: Z_1 é a distancia entre o foco do LP e a amostra; Z_2 é distancia entre a amostra e o detector (D2). Ressalta-se que quanto maior Z_2 , maior é o diâmetro do LP no detector, permitindo assim que o centro do feixe seja maximizado. Em $Z = 0$, está posicionada a posição da superfície da amostra. A distancia entre a lente L3 e a amostra é denominada de Z_{0e} .

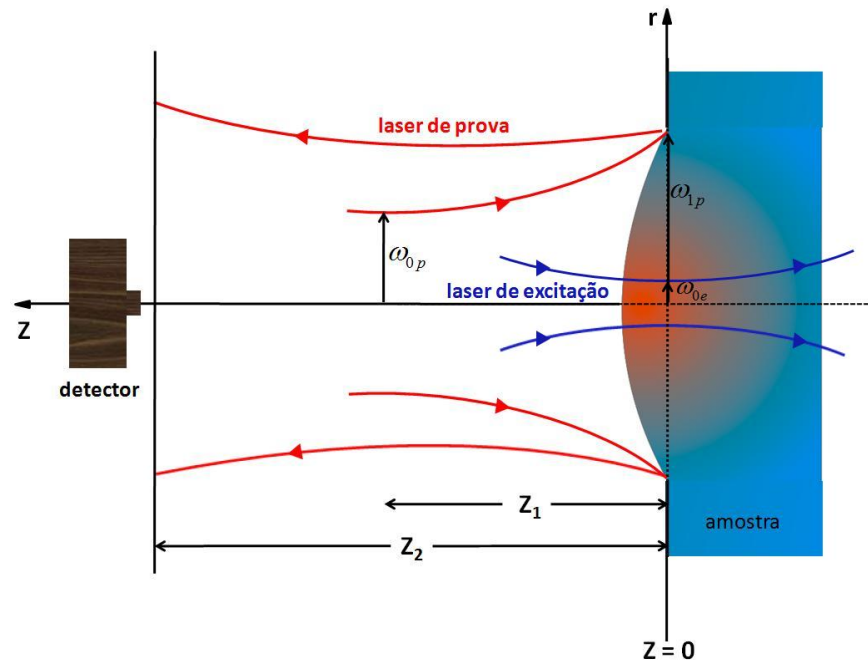


Figura 31: Ilustração das posições geométricas dos feixes de excitação e prova na montagem do experimento de Espelho Térmico.

Após a amostra ser posicionada em Z_{0e} , maximiza-se o sinal do LP no detector D2, ajustando o espelho E7, no qual simultaneamente coloca-se um anteparo antes do espelho E1 para interromper o sinal do LE na amostra. Após esse processo, o LE é liberado para excitar a amostra, e então podem ocorrer duas situações: o sinal do laser de prova em D2 aumenta ou diminui, dependendo se houver a formação de um espelho térmico côncavo ou convexo na superfície, respectivamente.

Capítulo 5 – Resultados e discussão

Nesse capítulo, serão apresentados os resultados obtidos ao decorrer do curso de mestrado quando da utilização das medidas das técnicas de Lente térmica e Espelho térmico, realizadas em uma amostra de policarbonato, utilizada como referência, e na amostra do monocristal LiSrAlF_6 (LISAF), que é o objeto de estudo do presente trabalho, bem como as discussões pertinentes aos resultados.

5.1 – Amostra referência - medidas de lente térmica e de espelho térmico na amostra de policarbonato

As figuras 32 e 33 mostram os transientes de lente térmica e de espelho térmico obtidos para a amostra de policarbonato. As potências utilizadas foram 28 e 27 mW, respectivamente. O ajuste com a equação de $I(T)$ da LT forneceu os valores de θ_{LT} e t_c , assim como para o ET obteve-se θ_{ET} e t_c , representados no detalhe da figura. Como vimos anteriormente, a definição de t_c é a mesma nas duas técnicas, fornecendo os valores da difusividade térmica da amostra, de $(1,4 \pm 0,1) \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ na LT e de $(1,6 \pm 0,1) \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ no ET. Nota-se que os dois transientes são decrescentes. Na LT isso ocorre porque ds/dT do policarbonato é negativo, ao passo que o transiente decrescente no ET mostra que o coeficiente de expansão térmica da amostra é positivo.

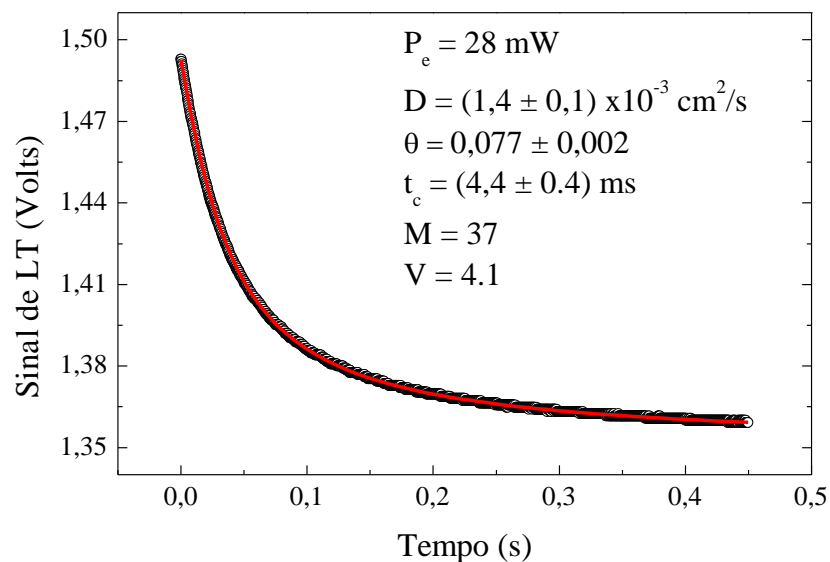


Figura 32: Transiente de lente térmica na amostra de policarbonato. $P_e = 28 \text{ Mw}$.sdsdsdwer

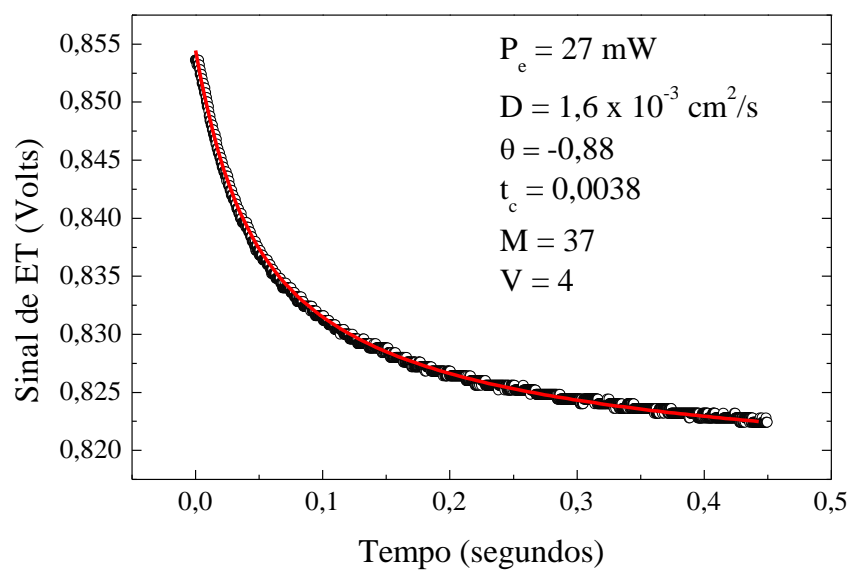


Figura 33: Transiente de espelho térmico na amostra de policarbonato. Pot = 27 mW.

Os experimentos foram repetidos para diferentes potências do laser de excitação. Os resultados dos ajustes forneceram os valores de θ_{LT} e de θ_{ET} , mostrados nas figuras 34 e 35, respectivamente.

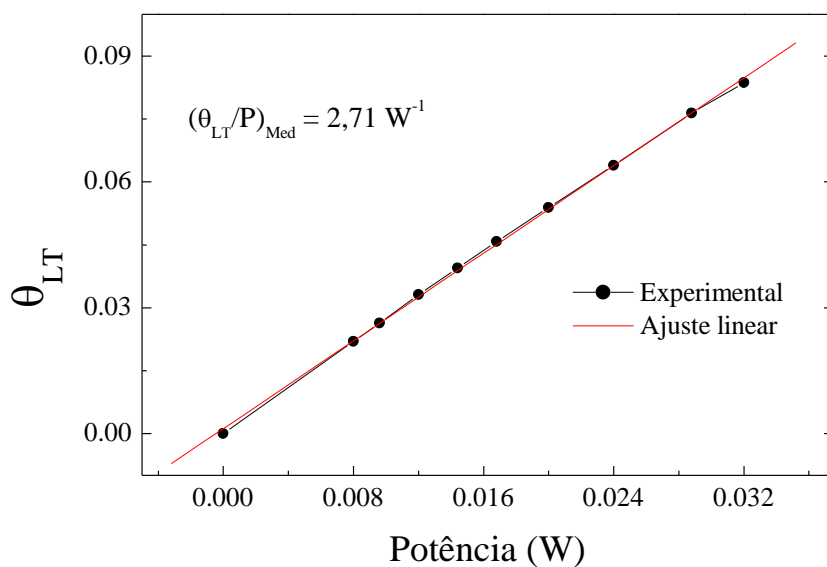


Figura 34: Valores de θ_{LT} em função da potência do laser de excitação. Valor médio de θ_{LT}/P_e foi $2,71 \text{ W}^{-1}$.

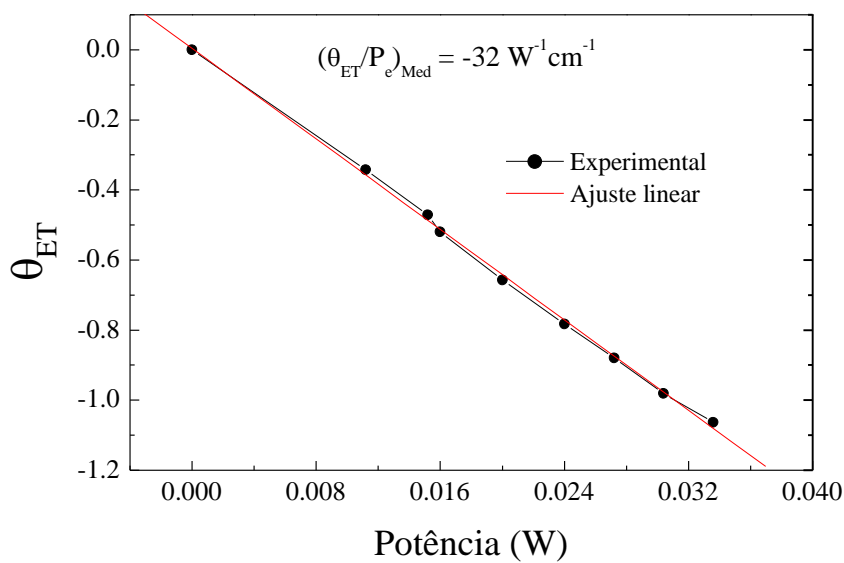


Figura 35: Valores de θ_{ET} em função da potência do laser de excitação. Valor médio de θ_{ET}/P_e foi -32 (W.cm)^{-1} .

A partir dos valores de t_c obtidos com as duas técnicas, foi possível determinar a difusividade térmica da amostra, mostrada na figura 36.

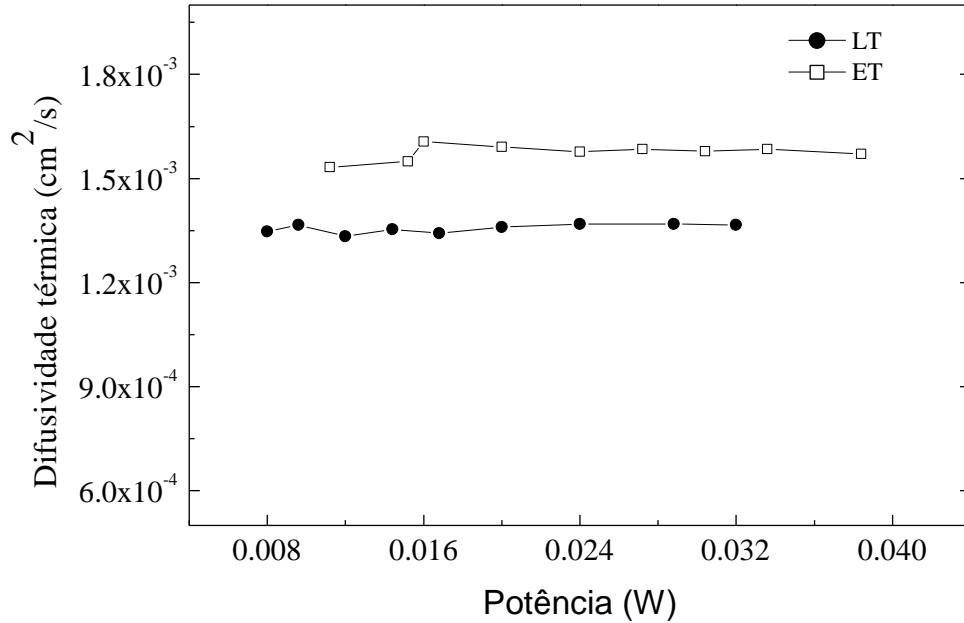


Figura 36: Difusividade térmica da amostra de policarbonato obtida com a LT e com o ET. Os valores médios foram $D_{LT}=(1,4\pm 0,1)\times 10^{-3}$ cm²/s e $D_{ET}=(1,6\pm 0,1)\times 10^{-3}$ cm²/s.

A variação do caminho óptico induzida pelo laser na medida de LT pode ser calculada utilizando-se a equação:

$$\frac{ds}{dT_{LT}} = (n - 1)(1 + \nu)\alpha + \frac{dn}{dT} \quad 5.1$$

Estes parâmetros para o policarbonato podem ser encontrados na literatura [31]:

$$\alpha = 6,5 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}; \quad n = 1,585; \quad \frac{dn}{dT} = -1,07 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}; \quad \nu = 0,409; \quad k = 2,97 \cdot 10^{-3} \text{ W / cm K}$$

Assim, o valor calculado foi $(ds/dT)_{LT} = -4,8 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$

A partir das definições de θ_{LT} e de θ_{ET} mostradas no desenvolvimento teórico, pode-se fazer a razão θ_{LT}/θ_{ET} , a qual permite escrever $(ds/dT)_{LT}$ em termos apenas de α , ν e da espessura L da amostra, ou seja:

se

$$(\theta_{LT}/P) = -\frac{AL}{k\lambda_p} \varphi \left(\frac{ds}{dT} \right) \quad (\text{W}^{-1}) \quad 5.2$$

e

$$(\theta_{ET}/P) = -\frac{A}{k\lambda_p} \varphi (1+\nu) \alpha \quad (\text{W}^{-1}\text{cm}^{-1}) \quad 5.3$$

$$\left[\frac{(\theta_{LT}/P)}{(\theta_{ET}/P)} \right] = \frac{L}{(1+\nu)\alpha} \left(\frac{ds}{dT} \right)_{LT} \quad 5.4$$

$$\left(\frac{ds}{dT} \right)_{LT} = \frac{1}{L} \alpha (1+\nu) [(\theta_{LT}/P)/(\theta_{ET}/P)] \quad (\text{K}^{-1}) \quad 5.5$$

Assim, a medida simultânea com as duas técnicas permite determinar $(ds/dT)_{LT}$ sem a necessidade de conhecer a condutividade térmica e o dn/dT .

Sendo $L = 0,12 \text{ cm}$; $(\theta/P_e)_{LT} = 2,7 \text{ W}^{-1}$ e $(\theta/P_e)_{ET} = -32 \text{ (W.cm)}^{-1}$

E da literatura $\alpha = 6,5 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ e $\nu = 0,409$.

Tem-se:

$$\frac{ds}{dT_{LT}} = -6,6 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$$

Esse valor é da ordem de 30% superior ao $(ds/dT)_{LT}$ calculado a partir dos dados da literatura, utilizando-se a equação para $(ds/dT)_{LT}$ acima, que é $-4,8 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$

Estes resultados mostram que pode ser vantajoso utilizar as duas técnicas de forma simultânea para se determinar as propriedades da amostra, o que pode ser feito sem a necessidade de se conhecer a condutividade térmica, o coeficiente de absorção óptica e a eficiência quântica de luminescência (no caso de materiais luminescentes).

5.2 – Monocristal LISAF - medidas de lente térmica e de espelho térmico

Nestas medidas os experimentos foram realizados com as amostras desse monocristal posicionadas em relação ao feixe incidente, conforme mostrado na figura 24, repetida aqui para facilitar a leitura.

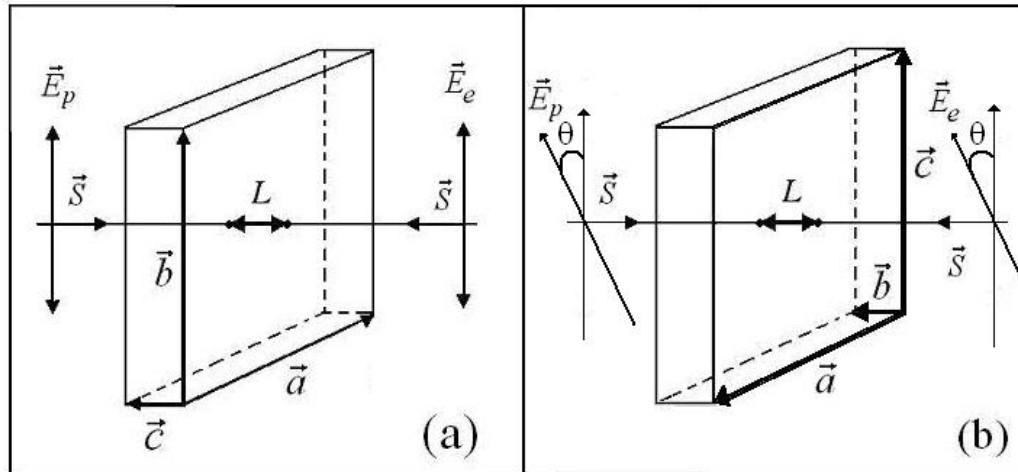


Figura 24: a) a direção de propagação dos feixes é ao longo do eixo \vec{c} . Nesta configuração a amostra tem comportamento quase isotrópico na LT e no ET porque os eixos \vec{a} e \vec{b} têm os valores de suas propriedades muito próximos (os eixos \vec{a} e \vec{b} estão no plano); b) a direção de propagação dos feixes é ao longo do eixo \vec{b} . Nesta configuração a amostra tem comportamento anisotrópico. As propriedades nos eixos \vec{a} e \vec{c} são diferentes. As medidas foram realizadas tendo um ângulo θ (não conhecido) entre a direção do campo elétrico dos feixes e o eixo \vec{c} da amostra.

A figura 37 mostra o transiente da amostra LISAF para a potência do LE de 1,95 W, com a propagação dos feixes paralela ao eixo c. O comportamento decrescente do sinal revela a divergência do laser de prova durante a formação da lente térmica, o que significa que no plano perpendicular à incidência do feixe, plano (a,b), $ds/dT < 0$. A espessura da amostra é 0,86 mm.

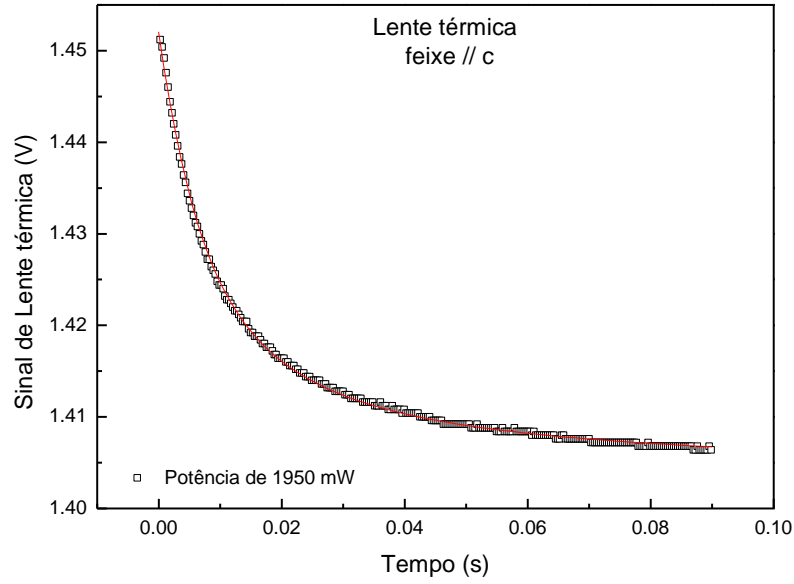


Figura 37: Transiente da amostra LISAF para a potência do LE de 1,95 W, com a propagação dos feixes paralela ao eixo c.

As medidas foram realizadas em função da potência do laser de excitação e repetidas por três vezes. Os valores de $(\theta/P_e)_{LT}$ e da difusividade térmica em função da potência estão mostrados nas figuras 38 e 39, respectivamente. Os dados referem-se às três séries de medidas realizadas.

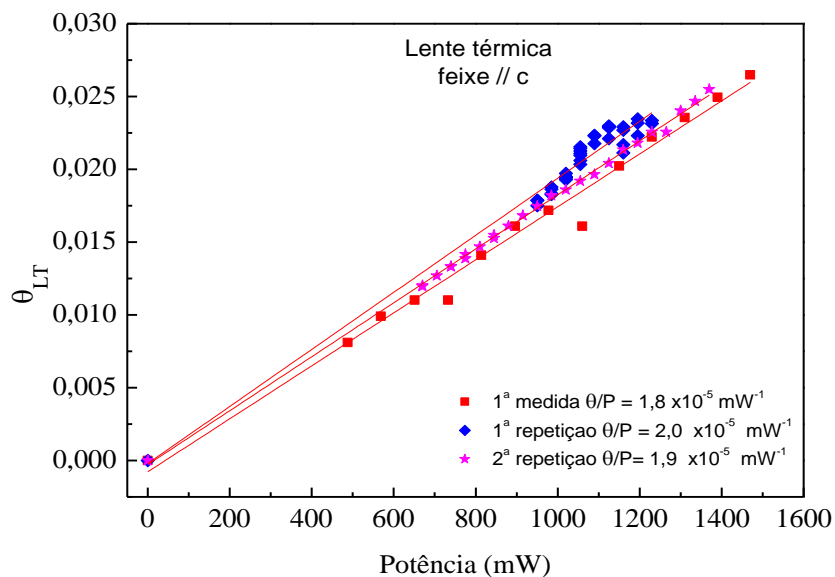


Figura 38: θ_{LT} em função da potência do LE da amostra LISAF, com a propagação do feixe paralela ao eixo c.

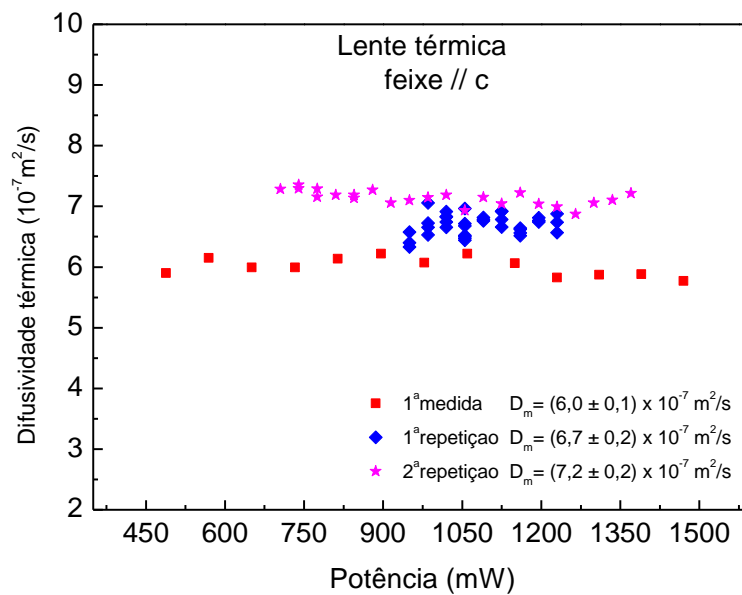


Figura 39: Difusividade térmica da amostra LISAF em diferentes potências do LE, com a propagação do feixe paralela ao eixo c.

O próximo passo foi realizar a medida de espelho térmico com a amostra na mesma posição em relação aos feixes. A figura 40 mostra que o transiente reflete um aumento do sinal, que é resultado da convergência do laser de prova após atingir a região do espelho térmico. Uma vez que o deslocamento de fase do feixe de prova induzido pelo espelho térmico não depende de ds/dT , mas apenas do coeficiente de expansão térmica, este resultado mostra que no eixo c o coeficiente de expansão térmica é negativo, o que significa que ao induzir o espelho térmico, a amostra apresenta contração ao longo desse eixo.

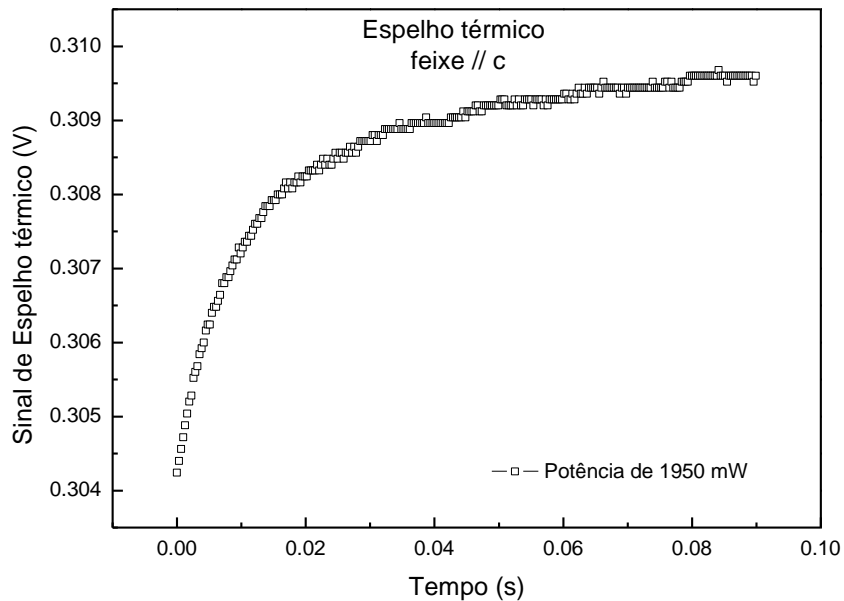


Figura 40. Transiente da medida de ET na amostra LISAF com a propagação do feixe paralela ao eixo c . $P_e = 1,95$ W.

As Figuras 41 e 42 mostram os comportamento de $(\theta/P_e)_{ET}$ e da difusividade térmica obtidos para diferentes potências do laser de excitação. Neste caso foram realizadas duas séries de medidas.

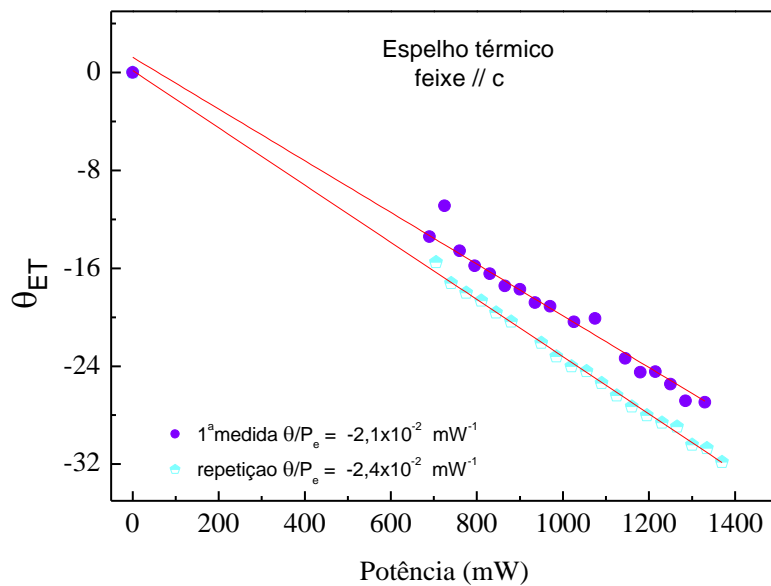


Figura 41: θ_{ET} em função da potência do laser de excitação da amostra LISAF com a propagação do feixe paralela ao eixo c.

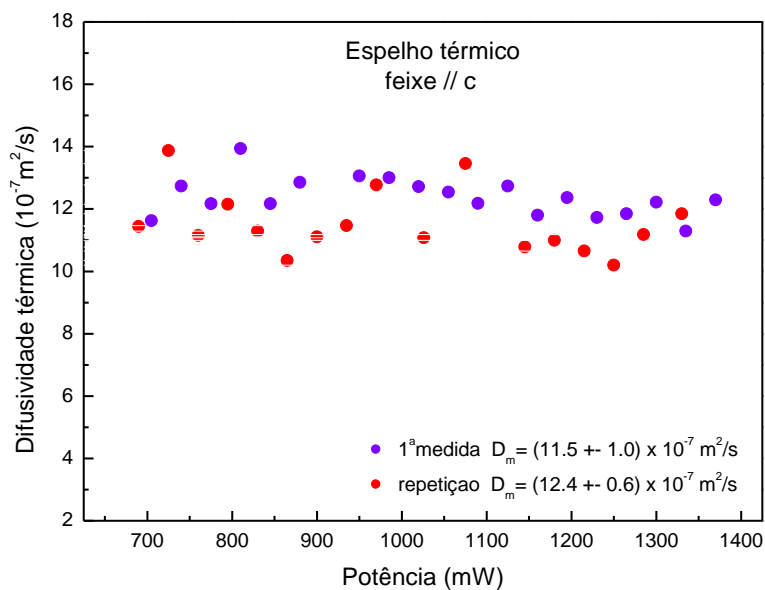


Figura 42: Difusividade térmica da amostra LISAF em diferentes potências do LE, com a propagação do feixe paralela ao eixo c.

Os resultados para a difusividade térmica obtidos pela técnica de espelho térmico são praticamente duas vezes maiores do que aqueles determinados pela lente térmica, que são próximos aos relatados na literatura [13]. Várias tentativas foram feitas, realizando-se os ajustes dos transientes com as equações do modelo teórico para o espelho térmico contemplando as condições de baixos ou altos coeficientes de absorção óptica, conforme descrito em trabalhos recentes de nosso grupo [17]. No entanto, este comportamento se repetiu. Retornaremos a esta discussão mais adiante, após a apresentação dos resultados para a outra orientação da amostra.

As figuras 43 e 44 mostram os transientes de LT e ET para a condição na qual a amostra foi posicionada de modo que os lasers se propagassem na direção paralela ao eixo b, conforme mostrado na figura 22. Esta amostra foi preparada com uma espessura de 1,08 mm. Neste caso, o transiente crescente para a LT mostra que ds/dT efetivo no plano (a,c) é positivo, ao passo que o transiente decrescente do ET mostra que o coeficiente de expansão térmica da amostra na direção b é positivo e domina o comportamento do sinal.

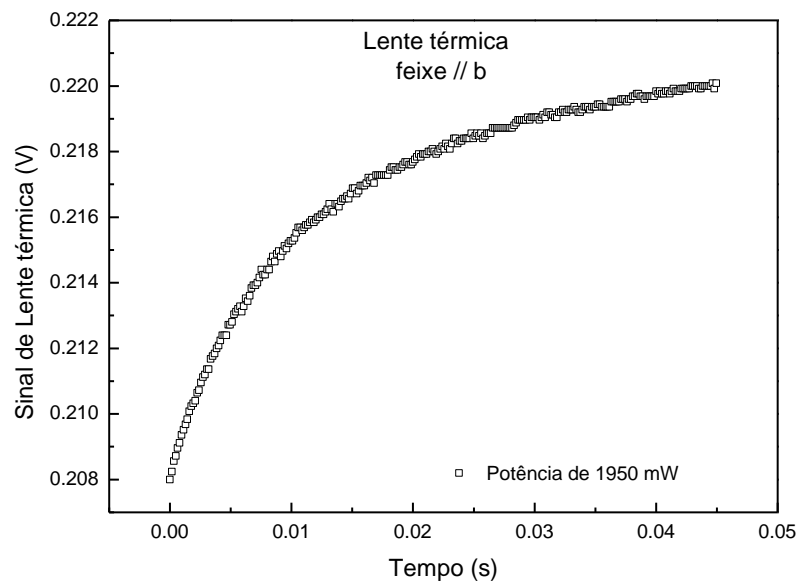


Figura 43: Transiente de LT da amostra LISAF com a propagação dos feixes na direção paralela ao eixo b.
 $P_e = 1,85 \text{ W}$.

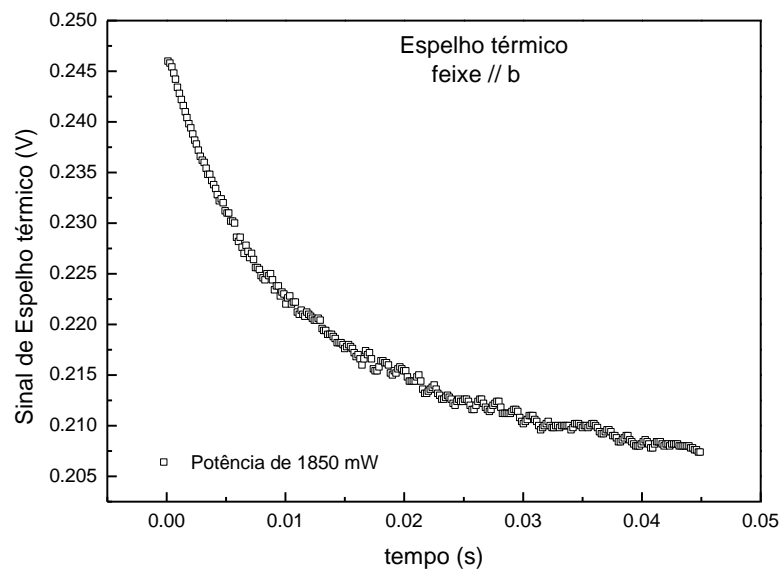


Figura 44: Transiente de ET da amostra LISAF com a propagação dos feixes na direção paralela ao eixo b.
 $P_e = 1,85 \text{ W}$.

As Figuras 45 e 46 mostram os resultados, com as respectivas repetições, da difusividade térmica e de θ_{LT} das medidas de LT, enquanto que as Figuras 47 e 48 mostram D e θ_{ET} das medidas de espelho térmico.

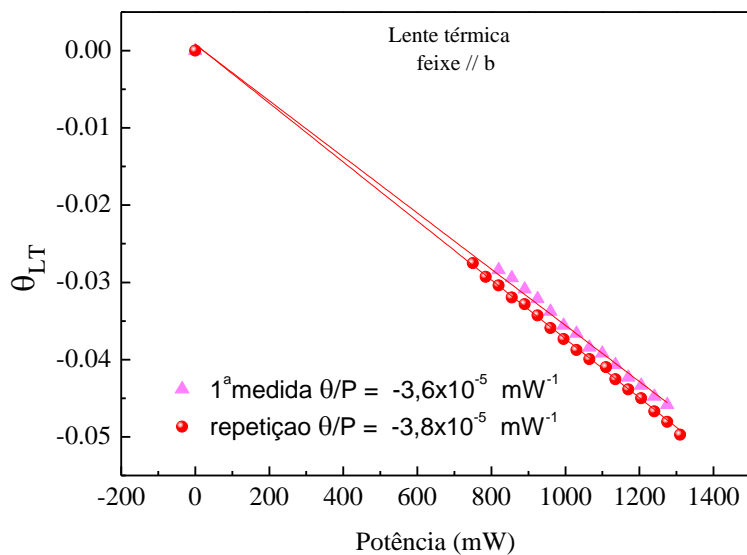


Figura 45: θ_{LT} em função da potência do laser de excitação da amostra LISAF com a propagação do feixe paralela ao eixo b.

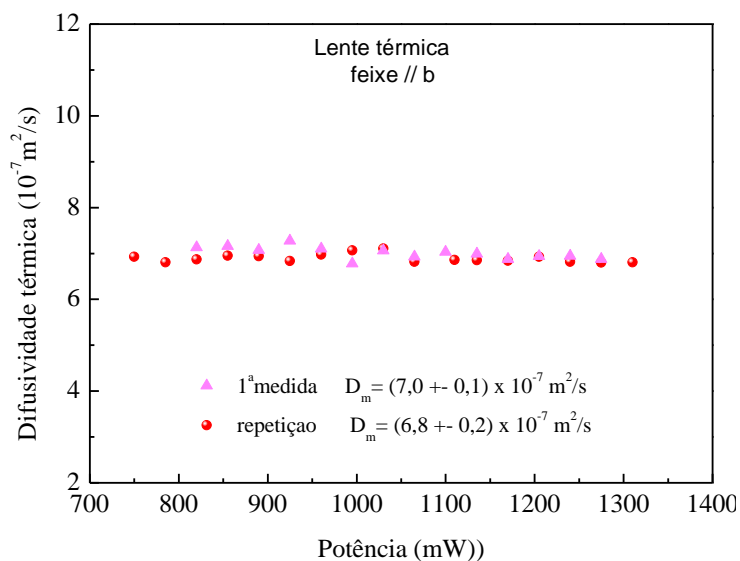


Figura 46: Difusividade térmica da amostra LISAF com a propagação do feixe paralela ao eixo b para diferentes potências do laser de excitação. Medida realizada com a LT.

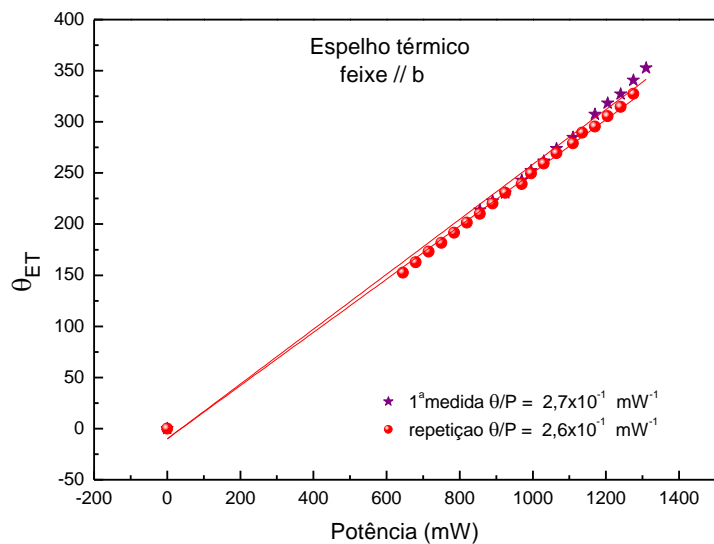


Figura 47: θ_{ET} em função da potência do laser de excitação da amostra LISAF com a propagação do feixe paralela ao eixo b.

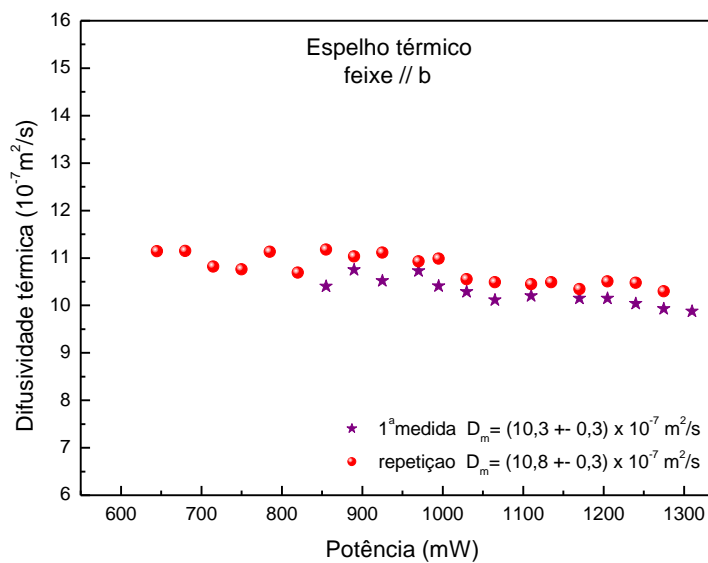


Figura 48: Difusividade térmica da amostra LISAF com a propagação do feixe paralela ao eixo b para diferentes potências do laser de excitação. Medida realizada com ET.

Novamente, observa-se que os valores da difusividade térmica obtidos pela técnica de espelho térmico são muito maiores do que aqueles da LT, que são mais próximos dos esperados se comparados com os dados relatados na literatura.

Nossa hipótese para explicar porque o modelo teórico do espelho térmico, desenvolvido considerando-se a amostra como isotrópica, não fornece os resultados esperados, ao contrário do que ocorre com a lente térmica que fornece valores aceitáveis, é de que deve haver provavelmente pelo menos duas limitações no referido modelo:

1 – as contribuições dos efeitos eletrônicos e térmicos nas formações dos transientes nas duas técnicas podem ser diferentes. Como se sabe de estudos anteriores, este monocristal LISAF apresenta alta contribuição de índice de refração não linear, por meio de processos eletrônicos, em especial quando irradiados com lasers nos comprimentos de onda na banda de absorção óptica. Como na lente térmica o laser de prova deve atravessar a amostra na região excitada e a mudança no detector é o resultado da variação do caminho óptico, é provável que os processos de difusão térmica sejam dominantes e governem o comportamento do transiente. Isto explicaria porque o modelo teórico da LT fornece os valores efetivos aceitáveis para a difusividade térmica da amostra. Vale lembrar que para cada geometria, a difusividade térmica da medida é na direção perpendicular à propagação dos feixes. No entanto, na medida de ET o feixe de prova reflete na superfície da amostra na região excitada, e neste caso, a contribuição dos efeitos eletrônicos pode ser importante sobre o tempo de formação do transiente que é detectado. Isto talvez explique porque o parâmetro t_c é bem menor do que o valor esperado, uma vez que os processos eletrônicos ocorrem na escala de nano segundos ou menor e podem influenciar no comportamento da divergência ou convergência do feixe de prova.

2 – Os modelos teóricos tanto para a LT como para o ET foram desenvolvidos considerando-se haver simetria radial do aumento de temperatura, e de parâmetros como ds/dT , A_e , K e do coeficiente de expansão térmica. No caso do espelho térmico, quando ocorre anisotropia no plano ou na direção do feixe, a forma do espelho não é simétrica e isto implica que a equação termoelástica depende do acoplamento das deformações ao longo dos eixos. Isto pode ser observado nas figuras de 25 a 28. Ou seja, a difusividade térmica e o coeficiente de expansão térmica são tensores não diagonais. Isto inviabiliza a utilização da equação para sistemas

isotrópicos em anisotrópicos, uma vez que os parâmetros a serem determinados podem não ser realistas.

Estas observações apontam para a necessidade de se desenvolver, em trabalhos futuros, modelos teóricos para as duas técnicas, considerando-se a anisotropia das equações de difusão, além da contribuição dos efeitos eletrônicos sobre a formação dos sinais. Este estudo é relevante porque estes materiais anisotrópicos são muito utilizados em sistemas ópticos, em especial os que demandam o uso de laser de alta potência.

Conclusão

Neste trabalho, as técnicas de Lente Térmica e de Espelho Térmico foram utilizadas simultaneamente para o estudo das propriedades ópticas e térmicas do monocrystal LiSrAlF_6 (LISAF). Os resultados com a técnica de espelho térmico na amostra de LISAF mostraram que é possível detectar o comportamento do coeficiente de expansão térmica se positivo e/ou negativo, dependendo da orientação do cristal. Além disso, os procedimentos de ajuste evidenciaram a necessidade de se desenvolver novos modelos teóricos para os dois métodos considerando-se a anisotropia da amostra e os efeitos eletrônicos.

Referências

- [1] Maiman, T.H., Stimulated optical radiation in ruby, *Nature*, v. 187, p.493, (1960)
- [2] Steimacher, A., Sakai, O.A., Bento, A.C., Baesso, M.L., Medina, A.N., Lima, S.M., Catunda, T., Angular dependence of the thermal-lens effect on LiSrAlF₆ and LiSrGaF₆ single crystals, *Opt. Lett.* V. 33, p.1720, (2008)
- [3] Grzechnik, A., Dmitriev, V., Weber, H.P., Gesland, J.Y., Friese, K., Anisotropic thermal expansion in LiCaAlF₆ and LiSrAlF₆, *J. Phys.: Condens. Matter* v. 16, p.5769, (2004)
- [4] Druon, F., Balembois, F., Georges, P., New lasers crystals for the generation of ultrashort pulses, *C.R. Physique*, v. 8, p.153, (2007)
- [5] Isemann, A., Fallnich, C., High-power Colqueriite lasers with high slope efficiencies pumped by broad-area laser diodes, *Opt. exp.*, v. 11, p.260, (2003)
- [6] Hu, C. And Whinnery, J. R., New thermo-optical measurement method and comparison with other methods, *Appl. Opt.*, v. 12, p.73, (1973)
- [7] Gordon, J.P., Leite, R.C.C., Moore, R.S., Porto, S.P.S., Whinnery, J.R., Long transient effects in lasers with inserted liquid samples, *J. Appl. Phys.*, v. 36 p.3, (1965)
- [8] Baesso, M.L., Bento, A.C., Andrade, A.A., Sampaio, J.A., Pecoraro, E. Nunes, L.A.O., Catunda, T., Gama, S., Absolute Thermal lens method determine fluorescence quantum efficiency and concentration quenching of solids, *Phys. Rev. B*, v. 57, p.10545, (1998)
- [9] Baesso, M.L., Shen, J., Snook, R.D., Mode mismatched Thermal lens determination coefficient of optical path length in soda lime glass at different wavelength, *J. Appl Phys*, v. 75, p.3732, (1994)

- [10] Rohling, J.H., Caldeira Filho, A.M., Medina Neto, A, Bento, A.C., Baesso, M.L., Rubira, A.F., Miranda, L.C.M., Thermal lens scanning of the glass transition in polymers. *J. Appl. Phys.*, v. 89, p.2220, (2001)
- [11] Falcão, E.A., Determinação das propriedades ópticas e térmicas de vidros teluretos e da cerâmica ferroelétrica PLZT em função da temperatura e do campo elétrico externo, Tese de Doutorado – Departamento de Física. Universidade Estadual de Maringá: Maringá-PR, 2006, 135p
- [12] Rohling, J.H., Medina, A.N., Bento, A.C., Pereira, J.R.D., Rubira, A.F., Baesso, M.L., Miranda, L.C.M., Differential Thermal lens temperature scanning approach to glass transition analysis in polymers: application to polycarbonate. *J. Phys. D, Appl. Phys.*, v. 34, p.407, (2001)
- [13] Pilla, V., Catunda, T., Lima, S.M., Medina, A.N., Baesso, M.L., Jenssen, H.P., Cassanho, A., Thermal quenching of the fluorescence quantum efficiency in colquiriite crystals measured by Thermal Lens spectrometry, *J. Opt. Soc. Am. B*, v. 21, p.1784, (2004)
- [14] Astrath, N.G.C., Rohling, J.H., Medina, A.N., Bento, A.C., Baesso, M.L., Jacinto, C., Catunda, T., Lima, S.M., Gandra, F.G., Bell, M.J.V., Anjos, V., Time resolved Thermal lens measurement of the thermo-optical properties of glasses at low temperature down to 20 K. *Phys. Rev. B*, v. 71, p.214202, (2005)
- [15] Jacinto, C., Andrade, A.A., Catunda, T., Lima, S.M., Baesso, M.L., Thermal lens spectroscopy of Nd:YAG, *App. Phys. Lett*, v. 86, p.034104, (2005)
- [16] Sato, F., Desenvolvimento da técnica o espelho Térmico, Tese de Doutorado – Departamento de Física. Universidade Estadual de Maringá: Maringá-PR, 2006, 125p
- [17] Belançon, M.P., Análises das técnicas de espelho térmico e de lente térmica para o estudo de materiais semitransparentes e opacos, Dissertação de Mestrado – Departamento de Física. Universidade Estadual de Maringá: Maringá-PR, 2006, 86p

- [18] Malacarne, L.C., Sato, F., Pedreira, P.R.B., Bento, A.C., Mendes, R.S. Baesso, M.L., Astrath, N.G.C., Shen, J., Nanoscale surface displacement detection in high absorbing solids by time-resolved thermal mirror, *Appl. Phys. Lett.* V.92 p.131903-1, 2008
- [19] Gordon, J.P., Leite, R. C. C., Moore, R. S., Porto, S. P. S., Whinnery, J. R., Long transient effects in lasers with inserted liquids samples, *Bull. Am. Phys. Soc.* V. 9, p.501, (1964)
- [20] Grabiner, F.R., Siebert, D.R., Flynn, G.W., Laser induced time-dependent thermal lensing of vibrational relaxation: translational cooling in CH₃F, *Chem Phys. Lett.* V.17, p.189, (1972)
- [21] Long, M.E., Swofford, R.L. Albrecht, A.C., Thermal Lens Technique: A New method of absorption spectroscopy, *Science*, v.191 p.183, (1976)
- [22] Higashi, T., Imasaka, T. and Ishibashi, N., Thermal lens spectrophotometry with argon laser excitation source for nitrogen dioxide determination, *Anal. Chem.*, V. 55, p.1907, (1983)
- [23] Shen, J., Lowe, R.D., Snook, R. D., A model for cw laser induced mode-mismatched dual-beam thermal lens spectrometry, *Chem. Phys.* 165, p.385, (1992)
- [24] Prod`homme, L. A new approach to the thermal change in the refractive index of glasses *Physics and Chemistry of Glasses*, vol. 1, p.119, (1960)
- [25] Koechner, W., *Solid-State Laser Engineering*, 4th ed., Springer-Series in Optical Science, Berlin (1996)
- [26] Pedreira, P.R.B., Desenvolvimento de um protótipo de Lente térmica resolvida do tempo para estudos de líquidos em condições transitórias em tempo real, Tese de Doutorado – Departamento de Física. Universidade Estadual de Maringá: Maringá-PR, 2005, 181p

- [27] Mura, J., Espectroscopia de Lente térmica e técnicas convencionais aplicadas no estudo de biopolímeros e do PVA em função da temperatura, Tese de doutorado - Departamento de Física. Universidade Estadual de Maringá: Maringá-PR, 2005, 196p
- [28] Constantino, R., Aplicação de Espectroscopia de lente térmica e de técnicas convencionais no estudo do biodiesel de mamona em função da temperatura. Dissertação de Mestrado – Departamento de Física. Universidade Estadual de Maringá: Maringá-PR, 2006, 85p
- [29] Nunes, A.R., Determinação das propriedades ópticas e térmicas dos monocristais TGS:Cr³⁺, SBN:Nd³⁺ e YVO₄:Nd³⁺ em função da temperatura, Tese de Doutorado - Departamento de Física. Universidade Estadual de Maringá: Maringá-PR, 2007, 114p
- [30] Nunes, A.R., Determinação das propriedades ópticas e térmicas dos monocristais TGS:Cr³⁺, SBN:Nd³⁺ e YVO₄:Nd³⁺ em função da temperatura, Tese de Doutorado - Departamento de Física. Universidade Estadual de Maringá: Maringá-PR, 2007, 114p
- [31] Rohling, J.H., Lente térmica diferencial: um novo método para a análise da transição vítrea de polímeros, Dissertação de mestrado – Departamento de Física. Universidade Estadual de Maringá: Maringá-PR, 2001, 102p
- [32] Fontes, A.S., Efeito de Lente térmica produzido por laser para avaliação das propriedades ópticas e térmicas e da presença de adulterantes na bebida do café, Dissertação de mestrado – Departamento de Física. Universidade Estadual de Maringá: Maringá-PR, 2001, 71p
- [33] Novatski, A., Preparação caracterização do vidro aluminosilicato de calcio dopado com Tio₂, Dissertação de Mestrado - Departamento de Física. Universidade Estadual de Maringá: Maringá-PR, 2006, 67p
- [34] Udo, P.T., Estudo das luminescências de íons terras raras incorporados na matriz vítrea Aluminosilicato de Calcio, Tese de Doutorado - Departamento de Física. Universidade Estadual de Maringá: Maringá-PR, 2008, 134p

- [35] Whinnery, J.R, Laser measurement of optical absorption in liquids, *Acc. Chem. Res.*, v.7, p.225, (1974)
- [36] Boccara, A.C., Fournier, D., Badoz, J., Thermal-optical spectroscopy: Detection by "mirage effect", *Applied Phys Lett*, v. 36 p.130, (1979)
- [37] Fournier, D., Boccara, A.C., Amer, N.M, Gerlach, R., Sensitive in situ trace-gas detection by photothermal deflection spectroscopy, *Appl. Phys. Lett.* V.37, p.519, (1980)
- [38] Karner, C., Mandel, A., Trager, F., Pulsed laser photothermal displacement spectroscopy for surface studies, *Appl. Phys. A*, v.39, p.19, (1985)
- [39] Kuo., P.K. and M. Munidasa, Single-beam interferometry of a thermal bump, *Appl. Opt.*, v. 29 p.253, (1990)
- [40] Saito, H., Irikura, M., Haraguchi, M., Fukui, M., New type of photothermal spectroscopic technique, *Appl Opt.*, vol. 31, p.144, (1992)
- [41] Wu, Z.L., Kuo, P.K. Lu, Y.S., Gu, S.T., Krupka, R., Nondestructive evaluation of thin film coatings using a laser –induced surface thermal lensing effects, *Thin Solid Films* 291, p.271, (1996)
- [42] Li, B.C., Zhen, Z., He,S., Modulated photothermal deformation in solids, *Appl. Phys.*, v. 24. p.234, (1991)
- [43] Rosencwaig, A.Gersho, A., Theory of photoacoustic effect with solids, *J. Appl. Phys.*, V. 47, p.64, (1976).
- [44] Nowacki, W., *Thermoelasticity*, 1th ed., v.3, p.11, Pergamon, Oxford, 1982

[45] Sato, F., Malacarne, L.C., Pedreira, P.R.B., Belancon, M.P., Mendes, R.S., Baesso, M.L., Astrath, N.G.C., Shen, J., Time-resolved thermal mirror method: a theoretical study, *J. Appl. Phys*, v.104, p.053520, (2008)

[46] Amaral, J.B., Modelagem computacional de fluoretos complexos dopados com metais de transição, Dissertação de Mestrado – Núcleo de Pós Graduação em Física. Universidade Federal do Sergipe: Aracajú-SE, 2009, 109p.