



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE MARINGÁ
Pós-graduação em Física

Alcir Rosa Nunes

**Determinação das propriedades ópticas e térmicas dos
monocristais TGS:Cr^{3+} , SBN:Nd^{3+} e $\text{YVO}_4:\text{Nd}^{3+}$ em
função da temperatura**

Orientador

Prof. Dr. Mauro Luciano Baesso

Co-orientador

Prof. Dr. Antonio Medina Neto

Tese apresentada à
Pós-Graduação em Física da
Universidade Estadual de Maringá
Para obtenção do título de Doutor em Física

Maringá - Abril - 2007.



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE MARINGÁ
Pós-graduação em Física

Alcir Rosa Nunes

**Determinação das propriedades ópticas e térmicas dos
monocristais TGS:Cr^{3+} , SBN:Nd^{3+} e $\text{YVO}_4:\text{Nd}^{3+}$ em
função da temperatura**

Este exemplar é a redação final da
tese de doutorado defendida pelo aluno
Alcir Rosa Nunes

Maringá, 13 de abril de 2007.

Comissão julgadora:

Prof. Dr. Mauro Luciano Baesso

Prof. Dr. Carlos Jacinto

Prof. Dr. Gerson Kniphoff da Cruz

Prof. Dr. Antonio Carlos Bento

Prof. Dr. Antonio Medina Neto

Maringá – Abril - 2007.

Alcir Rosa Nunes

Determinação das propriedades ópticas e térmicas dos monocristais TGS:Cr^{3+} , SBN:Nd^{3+} e $\text{YVO}_4:\text{Nd}^{3+}$ em função da temperatura

Orientador
Prof. Dr. Mauro Luciano Baesso

Co-orientador
Prof. Dr. Antonio Medina Neto

Tese apresentada à
Pós-Graduação em Física da
Universidade Estadual de Maringá
Para obtenção do título de Doutor em Física

Maringá, 13 de abril de 2007

Agradecimentos

À minha esposa Fátima e meus filhos Ariadine e Victor pelo apoio e compreensão nestes últimos dias, e a alegria de todos os outros.

Aos meus pais Odete e Maurílio.

À minha família.

Aos colegas de graduação e pós-graduação, pela colaboração e amizade no decorrer de todo o curso, e em especial, aos amigos Newller, Evaristo, Nivaldo e Célia.

Ao professor Dr. Mauro Luciano Baesso, pela orientação, apoio e incentivo.

Ao professor Dr. Antonio Medina Neto pela co-orientação, sugestões, idéias e discussões.

Aos professores Dr. Tomaz Catunda, Dr. José Marcos Sasaki e Dr. Carlos Jacinto pelo fornecimento das amostras.

Aos professores Dr. Antonio Carlos Bento, Dr. José Roberto Dias Pereira, Paulo T. Udo, João Mura e Dr. Paulo R.B. Pedreira pelo apoio e ajuda no laboratório.

Aos professores, funcionários administrativos e da oficina do DFI.

Aos colegas do Grupo de Estudos de Fenômenos Fototérmicos, Francielle, Andressa, Franciana, Otávio, Marcio, Nilson, Alysson e Nelson.

À CAPES pelo apoio financeiro.

Resumo

Neste trabalho a espectroscopia de lente térmica, a calorimetria de relaxação térmica e a interferometria óptica foram utilizadas para determinar as propriedades ópticas e térmicas dos monocristais TGS:Cr³⁺, SBN:Nd³⁺ e YVO₄:Nd³⁺. As medidas de lente térmica foram realizadas com os feixes lasers de excitação e de prova polarizados e paralelos entre si, enquanto que os experimentos com a interferometria óptica foram feitos com um feixe laser polarizado. Os diferentes eixos cristalográficos dos monocristais foram alinhados na direção do campo elétrico dos feixes e as medidas realizadas para cada orientação dos mesmos. Nos experimentos com a lente térmica foram determinados os valores da difusividade térmica e do parâmetro θ , que descreve a amplitude do sinal de lente térmica. O calor específico foi medido a partir da calorimetria de relaxação térmica e a interferometria óptica foi empregada para determinar o coeficiente térmico do caminho óptico. Os resultados no monocristal TGS:Cr³⁺ mostraram a ocorrência de mudança significativa no parâmetro θ na transição de fase de ferroelétrica para paraelétrica, em torno de 46°C. A difusividade térmica só não apresentou variação intensa na transição para a orientação ao longo do eixo **B**. Para o monocristal SBN:Nd³⁺ a transição de fase de ferroelétrica para paraelétrica foi observada em torno de 62°C. Observamos nesta amostra que para as temperaturas abaixo da transição a incidência do laser de prova induzia efeito de auto-convergência, ao passo que na região da transição ocorreu o inverso, ou seja, foi de auto-divergência. Para o monocristal YVO₄:Nd³⁺, as três técnicas permitiram a obtenção da difusividade térmica, do calor específico e da variação do caminho óptico em função da temperatura. Os resultados em todas as amostras mostraram que a lente térmica fornece a difusividade térmica na direção de polarização dos lasers. Esta observação, embora útil em termos da determinação da anisotropia dos parâmetros medidos, aponta para a necessidade de desenvolvimento de um novo tratamento teórico para a lente térmica que considere a anisotropia dos parâmetros físicos já na solução da equação de difusão de calor. Em conclusão, os resultados deste trabalho forneceram informações quantitativas sobre as propriedades ópticas e térmicas dos monocristais TGS:Cr³⁺, SBN:Nd³⁺ e YVO₄:Nd³⁺. As observações sugerem que o procedimento adotado pode ser empregado para o estudo de outros monocristais de interesse na área de dispositivos opto-eletrônicos.

Abstract

In this work the thermal lens spectrometry, the thermal relaxation calorimetry and the optical interferometry were applied to measure the thermo-optical properties of TGS:Cr³⁺, SBN:Nd³⁺ and YVO₄:Nd³⁺ single crystals. The thermal lens measurements were carried out with polarized lasers (excitation and probe beams), and the interferometric experiments were carried out with a polarized laser beam. The crystal axes were aligned parallel to the electrical field of the laser beams and the measurements were performed in each axis independently. In the thermal lens measurements the thermal diffusivity and the parameter θ , which describes the thermal lens signal amplitude, were obtained. The thermal relaxation calorimetry method was employed to determine the specific heat, and the optical interferometry to determine the temperature coefficient of the optical path length. The measurements carried out in the TGS:Cr³⁺ showed strong changes in the θ parameter values in the ferroelectric to paraelectric phase transition, around 46°C. This also occurred with thermal diffusivity data, except for the orientation in which the electrical field was parallel along the *B* axis. The phase transition for the SBN:Nd³⁺ single crystal occurred around 62°C. In this sample we observed the occurrence of photorefractive effects which demanded the use of appropriate excitation beam spot sizes to obtain the thermal lens effect. The thermal diffusivity and specific heat data for the YVO₄:Nd³⁺ single crystal were used to determine the temperature dependence of the thermal conductivities as a function of the sample orientation. For the three studied samples, the thermal lens data provided the thermal diffusivity and the parameter θ related to the beam electrical field polarization, what suggests the need of a new anisotropic theoretical model for the thermal lens effect taking into account the anisotropy of the thermal parameters present in the thermal diffusion equation. In conclusion, the results of this work provided important information about the temperature dependence and the anisotropy of the thermo-optical properties of three single crystals, TGS:Cr³⁺, SBN:Nd³⁺ and YVO₄:Nd³⁺. For TGS:Cr³⁺ and SBN:Nd³⁺ the measurements were performed along the ferroelectric to paraelectric phase transition temperatures. The results suggest that the adopted procedure of this work may be useful in the study of single crystals used as opto-electronic devices.

Lista de símbolos

θ	Amplitude do sinal de lente térmica (rad)
k	Condutividade térmica (W/cmK)
$k_{//}$	Condutividade térmica paralela do eixo óptico (W/cmK)
k_{\perp}	Condutividade térmica perpendicular ao eixo óptico (W/cmK)
D	Difusividade térmica (cm ² /s)
$D_{//}$	Difusividade térmica paralela do eixo óptico (cm ² /s)
D_{\perp}	Difusividade térmica perpendicular ao eixo óptico (cm ² /s)
(dS/dT)	Coeficiente térmico do caminho óptico (K ⁻¹)
$(dS/dT)_{//}$	Coeficiente térmico do caminho óptico com \mathbf{E} paralelo ao eixo óptico (K ⁻¹)
$(dS/dT)_{\perp}$	Coeficiente térmico do caminho óptico com \mathbf{E} perpendicular ao eixo óptico (K ⁻¹)
A	Coeficiente de absorção óptica (cm ⁻¹)
$A_{//}$	Coeficiente de absorção óptica com \mathbf{E} paralelo ao eixo óptico (cm ⁻¹)
A_{\perp}	Coeficiente de absorção óptica com \mathbf{E} perpendicular ao eixo óptico (cm ⁻¹)
t_c	Tempo característico de formação da lente térmica (s)
\mathbf{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
Δn	Birrefringência dada por $\Delta n = n_e - n_o$
n_e	Índice de refração extraordinário (paralelo ao eixo óptico)
n_o	Índice de refração ordinário (perpendicular ao eixo óptico)
T_C	Temperatura de Curie (transição da fase ferroelétrica para a fase paraelétrica)

A, B e C	Eixos cristalográficos do cristal
(dn/dT)	Coeficiente térmico do índice de refração (K^{-1})
$(dn/dT)_{ }$	Coeficiente térmico do índice de refração com E paralelo ao eixo óptico (K^{-1})
$(dn/dT)_{\perp}$	Coeficiente térmico do índice de refração com E perpendicular ao eixo óptico (K^{-1})
α_A, α_B e α_C	Coeficientes de expansão térmica ao longo dos eixos cristalográficos A, B e C (K^{-1})
η_F	Eficiência quântica de fluorescência
ϕ	Fração de luz (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/gK)
ρ	Densidade volumétrica (g/cm^3)
ω_{0e}	Raio do feixe de excitação na posição da sua cintura (cm)
ω_{0p}	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)
m	Razão entre o quadrado dos raios dos feixes de prova e de excitação $(\omega_{1p}/\omega_{0e})^2$
V	(Z_1/Z_c) com Z_1 sendo a distância entre a amostra e a cintura do feixe de prova
Z_c	Distância confocal dos feixes de excitação ou prova dada por $Z_c = (\pi\omega_0^2/\lambda)$

Índice

1 Introdução	1
1.1 Introdução	1
1.2 Objetivos	4
1.3 Referências	5
2 Espectroscopia de lente térmica	10
2.1 Espectroscopia de lente térmica	10
2.1.1 A formação da lente térmica	12
2.1.2 Modelo teórico para a ELT na configuração de dois feixes no modo descasado	14
2.1.3 Eficiência Quântica de Fluorescência	26
2.2 Referências	28
3 Materiais e métodos	31
3.1 As amostras	31
3.1.1 TGS:Cr ³⁺	31
3.1.2 SBN:Nd ³⁺	33
3.1.3 YVO ₄ :Nd ³⁺	35
3.2 Descrição do experimento de lente térmica	37
3.2.1 Determinação dos parâmetros geométricos do sistema	40
3.3 Medidas complementares	44
3.3.1 Calor específico	44
3.3.2 Interferometria óptica	48
3.4 Referências	51
4 Resultados e discussão	56
4.1 Resultados das amostras TGS:Cr ³⁺ na temperatura ambiente	56
4.2 Resultados das amostras TGS:Cr ³⁺ em função da temperatura	64
4.3 Resultados para a amostra SBN:Nd ³⁺ em temperatura ambiente	79
4.3.1 Configuração <i>E//A</i> e <i>S//C</i>	79
4.3.2 Configuração <i>E//A</i> e <i>S//B</i>	82
4.3.3 Configuração <i>E//C</i> e <i>S//B</i>	83
4.3.4 Resultados do SBN em função da temperatura	84

4.4.1 Resultados da amostra $\text{YVO}_4:\text{Nd}^{3+}$ em temperatura ambiente	97
4.4.2 Resultados da amostra $\text{YVO}_4:\text{Nd}^{3+}$ em função da temperatura	103
4.5 Referências	110
5 Conclusões	113

Capítulo 1

1.1 Introdução

A revolução tecnológica iniciada no século XX demanda cada vez mais conhecimento sobre a estrutura da matéria, bem como o conhecimento preciso das propriedades físicas de cada material a ser utilizado em aplicações tecnológicas sofisticadas. Os materiais fotônicos produzidos a partir de vidros, cristais, cerâmicas e polímeros são atualmente amplamente utilizados na fabricação de dispositivos optoeletrônicos para as mais variadas áreas, tais como telecomunicação, eletrônica, sensoriamento remoto, biomedicina, armazenamento óptico de imagens e em especial, no desenvolvimento de lasers de estado sólido. Portanto, a caracterização destes materiais é extremamente importante para o desenvolvimento de novos dispositivos optoeletrônicos.

O advento da descoberta do laser na década de 60 [01,02] revolucionou o estudo da interação da radiação eletromagnética com a matéria porque o feixe de radiação laser apresenta coerência e distribuição espacial de luz. Isto permitiu a obtenção de alta densidade de potência por unidade de volume, fato de extrema importância neste tipo de estudo. A interação da radiação eletromagnética com a matéria tem como resultado, entre outros, a geração de calor no material. Esta geração de calor pode ser um problema no caso da construção de um laser de estado sólido porque pode reduzir a eficiência do mesmo, além de provocar efeitos indesejados como desvios, auto focalização, despolarização ou aberrações no feixe. Por outro lado, este aquecimento do material pode ser utilizado como ferramenta na caracterização de materiais, como ocorre nas técnicas fototérmicas. O princípio físico nestas técnicas é a geração e a conseqüente difusão de calor resultante da interação radiação matéria [03,04]. Entre as técnicas fototérmicas, a Espectroscopia de Lente Térmica (ELT) é fundamentada na coerência e na distribuição espacial da radiação do feixe laser e sua interação com a matéria [05-15]. Esta técnica vem sendo aplicada na caracterização de diversos tipos de materiais transparentes e semitransparentes, tais como vidros [16-25], líquidos [26-31], cristais [32-38], cristais líquidos [39-43], polímeros [44-46] e cerâmicas transparentes [47-48], permitindo a determinação de parâmetros térmicos e ópticos dos materiais estudados, tais como, difusividade térmica (D), coeficiente térmico do

índice de refração (dn/dT) ou do caminho óptico (dS/dT) e eficiência quântica de fluorescência (η_F). A alta sensibilidade da ELT permite que ela seja utilizada na determinação de coeficientes de absorção óptica em amostras com absorvedores em nível de ultra-traço [30].

Entre as características específicas da espectroscopia de lente térmica, o caráter remoto tem especial importância para este trabalho, pois permite que um sistema de aquecimento seja utilizado para aquecer a amostra durante os experimentos, permitindo que as medidas sejam realizadas em função da temperatura. Além disso, a possibilidade de realização de estudos quantitativos sem a utilização de amostras referência e também o fato de tratar-se de um método não destrutivo, são aspectos importantes da técnica.

Uma vez que as constantes físicas determinadas a partir das medidas com a espectroscopia de lente térmica são diretamente relacionadas com as propriedades das amostras, tais como, calor específico, eficiência quântica de fluorescência e coeficiente térmico do caminho óptico, a utilização de técnicas complementares como calorimetria de relaxação térmica (CRT), interferometria óptica (IO) e medida de luminescência, permite obter uma descrição mais completa das propriedades da amostra.

O modelo teórico da espectroscopia de lente térmica de feixe duplo no modo descasado foi desenvolvido para materiais isotrópicos, mas tem sido aplicado também para o estudo de materiais anisotrópicos a partir da escolha adequada das orientações dos eixos cristalográficos em relação à orientação da lente térmica gerada. Os parâmetros θ e t_c obtidos por meio do ajuste do sinal da ELT, como descrito mais adiante, estão relacionados com a condutividade térmica (k), o coeficiente de absorção óptica (A), o coeficiente térmico do caminho óptico (dS/dT) e a difusividade térmica (D). Os parâmetros k e D medidos com a LT referem-se à condução e difusão radiais do calor gerado na amostra, ou seja, perpendicularmente à direção de propagação dos feixes de excitação e de prova, conforme também veremos mais adiante. O parâmetro dS/dT refere-se à mudança do caminho óptico do feixe de prova. Em cristais anisotrópicos, em geral $A_{//}$ (coeficiente de absorção óptica com o campo elétrico do feixe do laser de excitação paralelo ao eixo óptico) e A_{\perp} (coeficiente de absorção óptica com o campo elétrico do feixe do laser de excitação perpendicular ao eixo óptico) têm valores diferentes nas bandas de absorção. Na

condição não ressonante a diferença entre $A_{//}$ e A_{\perp} geralmente é pequena, e pode ser desconsiderada.

Bento e colaboradores [43] utilizaram a ELT de feixe duplo no modo descasado para determinar $D_{//}$ e D_{\perp} em cristal líquido. Neste trabalho foram utilizados feixes polarizados tanto para gerar como para detectar a lente térmica. D_{\perp} foi obtida na condição em que os feixes de excitação e prova se propagam ao longo do eixo óptico, portanto no plano de incidência dos feixes não há anisotropia na difusividade térmica. Na condição em que o feixe de excitação incide no plano em que se encontra o diretor que indica a direção da polarização, a difusividade térmica foi determinada considerando-se o valor efetivo dado por $\langle D \rangle = (D_{//} + D_{\perp})/2$. Com este procedimento os valores da difusividade térmica paralela e perpendicular ao eixo óptico foram determinados. Este procedimento é de fácil realização em cristais líquidos porque é possível orientar a amostra de maneira desejada, enquanto que, como realizado neste trabalho, para as amostras sólidas é preciso girar o cristal em relação à polarização e à direção dos feixes.

Neste trabalho a espectroscopia de lente térmica foi empregada no estudo de três diferentes monocristais que apresentam anisotropia em suas propriedades ópticas e térmicas. Os eixos cristalográficos (principais) dos cristais, determinados por difração de Raios-X ou por interferometria óptica, foram alinhados em relação ao campo elétrico dos feixes dos lasers de excitação e de prova, que são polarizados. Os experimentos foram realizados com a polarização dos feixes dos lasers orientados em cada uma das direções cristalográficas principais contidas no plano de incidência de cada monocristal e as medidas realizadas em função da temperatura. Portanto, foram obtidos os valores dos parâmetros θ e t_c relativos a cada uma das direções cristalográficas principais dos cristais. As medidas de calor específico (com a calorimetria de relaxação térmica), de luminescência e de dS/dT (com a interferometria óptica) permitiram uma caracterização mais completa das propriedades termo-ópticas dos monocristais estudados. O objetivo é determinar os valores destas propriedades, e verificar a possibilidade de utilização da ELT neste tipo de material, ampliando assim seu potencial de aplicação.

Os materiais estudados neste trabalho foram dois monocristais ferroelétricos e o monocristal YVO_4 . Os monocristais ferroelétricos foram o TGS:Cr³⁺ (sulfato de triglicina)

e o SBN:Nd³⁺ (niobato de estrôncio bário). Estes dois monocristais apresentam transição de fase em aproximadamente 46°C e 61°C, respectivamente, nas quais passam do estado ferroelétrico para o paraelétrico. O TGS:Cr³⁺ tem estrutura monoclinica e é um monocristal biaxial, com anisotropia na difusividade térmica, no coeficiente térmico do índice de refração e no coeficiente de expansão térmica [49-51]. Estas propriedades físicas estão contidas na equação que governa o sinal de LT. Já o cristal SBN:Nd³⁺ que apresenta estrutura tetragonal é um monocristal uniaxial, com uma pequena anisotropia na difusividade térmica, da ordem de 4% [52]. A anisotropia do SBN:Nd³⁺ é bastante acentuada nos parâmetros como coeficiente de expansão térmica, índice de refração e coeficiente térmico do caminho óptico [53-55]. Finalmente o monocristal YVO₄:Nd³⁺ (vanadato de ítrio), que é de estrutura tetragonal, é um monocristal uniaxial que apresenta alta birrefringência $\Delta n = n_e - n_o = 0,23$ para o comprimento de onda de 0,532 μ m [56]. A anisotropia na condutividade térmica, segundo dados de literatura, é muito pequena, da ordem de 3% [57], enquanto que as anisotropias nos coeficientes térmico do índice de refração [56,57] e de expansão térmica [56-58] são muito intensas.

O monocristal TGS utilizado neste trabalho é dopado com 5% em massa de sal na solução de crescimento, o YVO₄ é dopado com 1 at.% de Nd₂O₃, e o SBN é dopado com 0,5 at.% de Nd₂O₃. A procedência dos cristais e a descrição dos mesmos serão apresentadas no capítulo 3.

1.2 Objetivos

O objetivo principal deste trabalho é utilizar a espectroscopia de lente térmica, a calorimetria de relaxação térmica e a interferometria óptica para determinar as propriedades ópticas e térmicas dos monocristais TGS:Cr³⁺, SBN:Nd³⁺ e YVO₄:Nd³⁺ em função da temperatura. Estas propriedades serão estudadas na condição em que os experimentos são realizados utilizando-se lasers polarizados e alinhados em relação aos eixos cristalográficos dos monocristais, em medidas independentes para cada orientação.

Objetivos específicos

1- Em temperatura ambiente:

- Determinar os valores da difusividade térmica e do parâmetro θ , que descreve a amplitude do sinal de lente térmica, para os monocristais TGS:Cr³⁺, SBN:Nd³⁺ e YVO₄:Nd³⁺ em cada um dos eixos cristalográficos contidos no plano da amostra;
- Correlacionar os dados de difusividade térmica obtida com as medidas de densidade e calor específico determinados separadamente, para calcular a condutividade térmica dos cristais na configuração estudada;
- Utilizar a interferometria óptica para determinar o coeficiente térmico do caminho óptico dos monocristais em cada um dos eixos cristalográficos da amostra e correlacionar estes dados com os de lente térmica para determinar o coeficiente de expansão térmica e o coeficiente térmico do índice de refração dos monocristais.

2- Em função da temperatura

- Determinar os valores da difusividade térmica e do parâmetro θ dos cristais TGS:Cr³⁺, SBN:Nd³⁺ e YVO₄:Nd³⁺ em função da orientação dos eixos do monocristal;
- Correlacionar os dados da difusividade térmica com os valores da densidade e do calor específico para determinar a condutividade térmica das amostras em função da temperatura e em função das configurações estudadas;
- Utilizar a interferometria óptica para determinar o coeficiente térmico do caminho óptico das amostras TGS:Cr³⁺, SBN:Nd³⁺ e YVO₄:Nd³⁺ em função da temperatura e em cada um dos respectivos eixos.

1.3 Referências

- [01] Maiman, T. H., Nature, **187** 493 (1960).
- [02] Maiman, T. H., J. Opt. Soc. Am. **50** 1134 (1960).
- [03] Vargas, H., Miranda, L. C. M., “Photoacoustic and Related Photothermal Technics”, Phys. Rept. **161** 43 (1988).
- [04] Bialkowski, S. E., ed. “Photothermal Spectroscopy Method for Chemical Analyses”, Wiley-Interscience, USA (1996).
- [05] Gordon, J. P., Leite, R. C. C., Moore, R. S., Porto, S. P. S. and Whinnery, J. R., Bull. Am. Phys. Soc. **9** 501 (1964).

- [06] Gordon, J. P., Leite, R. C. C., Moore, R. S., Porto, S. P. S. and Whinnery, J. R., J. Appl. Phys. **36** 3 (1965).
- [07] Hu, C., Whinnery, J. R., Appl. Opt. **12** 72 (1973).
- [08] Sheldon, S. J., Knight, L. V., Thorne, J. M., Appl. Opt. **21** 1663 (1982).
- [09] Higaishi, T., Imasaka, T., Ishibashi, T., Anal. Chem. **55** 1907 (1983).
- [10] Shen, J., Lowe, R. D., Snook, R. D., Chem. Phys. **165** 385 (1992).
- [11] Baesso, M. L., Shen, J. and Snook, R. D., Chem. Phys. Lett. **197** 255 (1992).
- [12] Shen, J., "Theoretical Modelling of Photothermal Lens Spectrometry and Its Experimental Applications", Tese de doutoramento apresentada a University of Manchester-Inglaterra, (1993).
- [13] Shen, J., Baesso, M. L., Snook, R. D., J. Appl. Phys. **75** 3738 (1994).
- [14] Baesso, M. L., Shen, J., Snook, R. D., J. Appl. Phys. **75** 3732 (1994).
- [15] Baesso, M. L., Bento, A. C., Andrade, A. A., Sampaio, J. A., Pecoraro, E., Nunes, L. A. O., Catunda, T., Gama, S., Phys. Rev. B **57** 10545 (1998).
- [16] Catunda, T., Baesso, M. L., Messaddeq, Y., Aegerter, M. A., J. Non-Cryst. Solids **213&214** 225 (1997).
- [17] Baesso, M. L., Bento, A. C., Andrade, A. A., Sampaio, J. A., Pecoraro, E., Nunes, L. A. O., Catunda, T., Gama, S., Phys. Rev. B **57** 10545 (1998).
- [18] Lima, S. M., Catunda, T., Lebullenger, R., Hernandez, A. C., Baesso, M. L., Bento, A. C., Miranda, L. C. M., Phys. Rev. B **60** 15173 (1999).
- [19] Baesso, M. L., Bento, A. C., Duarte, A. R., Neto, A. M., Miranda, L. C. M., Sampaio, J. A., Catunda, T., Gama, S., Gandra, F. C. G., J. Appl. Phys. **85** 8112 (1999).
- [20] Sampaio, J. A., Catunda, T., Coelho, A. A., Gama, S., Bento, A. C., Miranda, L. C. M., Baesso, M. L., J. Non-Cryst. Solids **273** 239 (2000).
- [21] Lima, S. M., Andrade, A. A., Lebullenger, R., Hernandez, A. C., Catunda, T., Baesso, M. L., Appl. Phys. Lett. **78** 3220 (2001).
- [22] Lima, S. M., de Camargo, A. S. S., Nunes, L. A. O., Catunda, T., Hewak, D. W., Appl. Phys. Lett. **81** 589 (2002).
- [23] Oliveira, S. L., Lima, S. M., Catunda, T., Nunes, L. A. O., Rohling, J. H., Bento, A. C., Baesso, M. L., Appl. Phys. Lett. **84** 359 (2004).

- [24] Jacinto, C., Oliveira, S. L., Nunes, L. A. O., Catunda, T., Bell, M. J. V., *Appl. Phys. Lett.* **86** 71911 (2005).
- [25] Jacinto, C., Oliveira, S. L., Nunes, L. A. O., Myers, J. D., Myers, M. J., Catunda, T., *Phys. Rev. B* **73** 125107 (2006).
- [26] Fontes, A. S., Bento, A. C., Miranda, L. C. M., Baesso, M. L., *Analytical Science* **17** S526 (2001).
- [27] Pila, V., Balogh, D. T., Faria, R. M., Catunda, T., *Rev. Sci. Instrum.* **74** 866 (2003).
- [28] Castro, M. P. P., Andrade, A. A., Franco, R. W. A., Miranda, P. C. M. L., Sthel, M., Vargas, H., Constantino, R., Baesso, M. L., *Chem. Phys. Lett.* **411** 18 (2005).
- [29] Jacinto, C., Lima, S. M., Catunda, T., *J. Phys. IV* **125** 225 (2005).
- [30] Jacinto, C., Catunda, T., *J. Phys. IV* **125** 229 (2005).
- [31] Marcano, A., Cabrera, H., Guerra, M., Cruz, R. A., Jacinto, C., Catunda, T., *J. Opt. Soc. Am. B* **23** 1408 (2006).
- [32] Andrade, A.A., Tenório, E., Catunda, T., Baesso, M. L., Cassanho, A., Jenssen, H. P., *J. Opt. Soc. Am. B* **16** 395 (1999).
- [33] Pila, V., Catunda, T., Jenssen, H. P., Cassanho, A., *Optics Letters* **28** 239 (2003).
- [34] Andrade, A. A., Catunda, T., Bodnar, I., Mura, J., Baesso, M. L., *Rev. Sci. Instrum.* **74** 877 (2003).
- [35] Pila, V., Catunda, T., Lima, S. M., Medina, A. M., Baesso, M. L., Jenssen, H. P., Cassanho, A., *J. Opt. Soc. Am. B* **21** 1784 (2004).
- [36] Nunes, A. R., Rohling, J. H., Medina, A. N., Pereira, J. R. D., Bento, A. C., Baesso, M. L., Nunes, L. A. O., Catunda, T., *Appl. Phys. Lett.* **84** 5183 (2004).
- [37] Jacinto, C., Andrade, A. A., Catunda, T., Lima, S. M., Baesso, M. L., *Appl. Phys. Lett.* **86** 34104 (2005).
- [38] Jacinto, C., Catunda, T., Jaque, D., Garcia Sole, J., *Phys. Rev. B* **72** 235111 (2005).
- [39] Baesso, M. L., Pereira, J. R. D., Bento, A. C., Palangana, A. J., Mansanares, A. M., Evangelista, L. R., *Braz. J. Phys.* **28** 359 (1998).
- [40] Pereira, J. R. D., Mansanares, A. M., Palangana, A. J., Baesso, M. L., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **332** 569 (1999).
- [41] Pereira, J. R. D., Mansanares, A. M., Palangana, A. J., da Silva, E. C., Bento, A. C., Baesso, M. L., *Phys. Rev. E* **61** 5410 (2000).

- [42] Pereira, J. R. D., Mansanares, A. M., Palangana, A. J., Baesso, M. L., Phys. Rev. E **64** 12701 (2001).
- [43] Bento, A. C., Palangana, A. J., Evangelista, L. R., Baesso, M. L., Pereira, J. R. D., da Silva, E. C., Mansanares, A. M., Appl. Phys. Lett. **68** 3371 (1996).
- [44] Rohling, J. H., Caldeira, A. M. F., Pereira, J. R. D., Medina, A. N., Bento, A. C., Baesso, M. L., Miranda, L. C. M., J. Appl. Phys., **89** 2220 (2001).
- [45] Rohling, J. H., Medina, A. N., Bento, A. C., Pereira, J. R. D., Rubira, A. F., Baesso, M. L., Miranda, L. C. M., J. Phys. D: Appl. Phys., **34** 407 (2001).
- [46] Rohling, J. H., Medina, A. N., Pereira, J. R. D., Rubira, A. F., Bento, A. C., L., Miranda, L. C. M., Baesso, M. L., Anal. Sci., **17** S103 (2001).
- [47] Falcão, E. A., Pereira, J. R. D., Santos, I. A., Nunes, A. R., Medina, A. N., Bento, A. C., Baesso, M. L., Garcia, D., Eiras, J. A., Ferroelectrics **336** 191 (2006).
- [48] 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 apresentada ao Departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá (2006).
- [49] Tsujimi, Y., Matsui, T., Furata, H., Yagi, T., Phys. Rev. B **59** 28 (1999).
- [50] Myshchyshyn, O., Andriyevsky, B., Romanyuk, M., Condensed Matter Physics **2** 3(19) 509 (1999).
- [51] Girnyk, I. S., Kushnir, O. S., Shopa, R. Y., Ferroelectrics **317** 75 (2005).
- [52] Choy, C. L., Leung, W. P., Xi, T. G., Fey, Y., Shao, C. F., J. Appl. Phys. **71** 170 (1991).
- [53] Bhalla, A. S., Guo, R., Cross, L. E., Burns, G., Dacol, F. H., Neurgaonkar, R. R., Phys. Rev. B **36** 2030 (1987).
- [54] Venturini, E. L., Spencer, E. G., Lenzo, P. V., Ballman, A. A., J. Appl. Phys. **39** 343 (1968).
- [55] Qadri, S. B., Bellotti, J. A., Ganzarella, A., Wu, D. H., Appl. Phys. Lett. **86** 251914 (2005).
- [56] Xia, H. R., Meng, X. L., Guo, M., Zhu, L., Zhang, H. J., Wang, J. Y., J. Appl. Phys. **88** 5134 (2000).

- [57] Bermudez G., J. C., Pinto-Robledo, V. J., Kir'yanov, A. V., Damzen. M. J., *Optics Communications* **210** 75 (2002).
- [58] Zhang, H. J., Zhu, L., Meng, X. L., Yang, Z. H., Wang, C. Q., Yu, W. T., Chow, Y. T., Lu, M. K., *Crystal Research and Technology* **34** 1011 (1999).

Capítulo 2

2.1 Espectroscopia de lente térmica

Até a descoberta do laser na década de 60 [01,02] as fontes de radiação utilizadas emitiam luz em todas as direções. A constatação de que o laser, por apresentar coerência e distribuição espacial de luz, permitia a obtenção de alta densidade de potência por unidade de volume revolucionou os estudos da interação da radiação eletromagnética com a matéria.

O efeito de lente térmica (LT) foi observado por acaso quatro anos depois do desenvolvimento do primeiro laser. Entre os pesquisadores envolvidos nos experimentos estavam os brasileiros R.C.C. Leite e S.P.S. Porto [03,04]. Esta primeira observação da LT aconteceu nos laboratórios da “Bell Telephone” em 1964 quando ao tentar estudar os espectros Raman de líquidos inseridos dentro da cavidade de um laser de He-Ne, os referidos pesquisadores notaram que a intensidade do centro do laser variava, na escala de tempo de milissegundos. A figura 1.1 mostra a representação esquemática do experimento realizado.

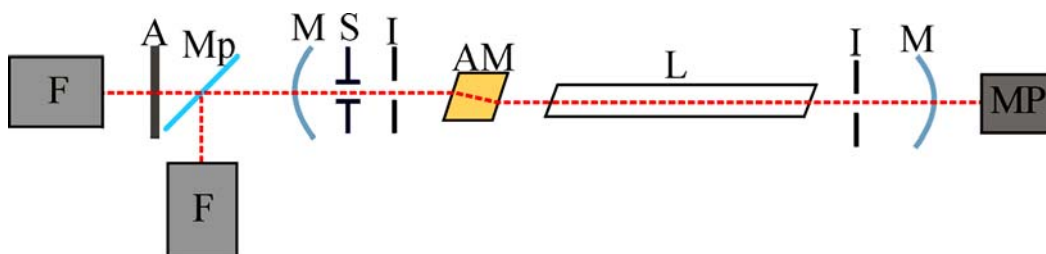


Figura 1.1: Montagem experimental da primeira observação do efeito de LT [03,04].

Uma observação importante feita pelos pesquisadores foi que o diâmetro do feixe era menor no espelho do lado da amostra se comparado com aquele do espelho do lado oposto. Com a remoção da amostra os dois feixes recuperavam o valor do diâmetro inicial. Foi proposto que se tratava de uma lente gerada a partir do aquecimento da região iluminada, como resultado do processo de conversão da luz absorvida em calor. O perfil de intensidade gaussiano do feixe seria responsável pelo gradiente de temperatura com perfil radial também gaussiano. A conseqüente mudança no índice de refração na região iluminada dava então origem ao que passou a ser denominado de

efeito de lente térmica. O primeiro sinal de lente térmica obtido está representado na figura 1.2.

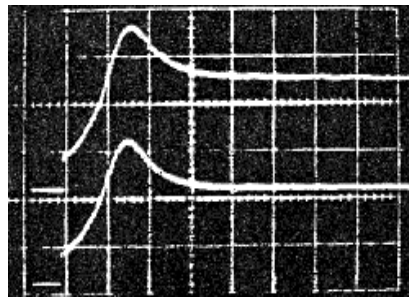


Figura 1.2: Primeiro sinal do efeito de lente térmica, obtido a partir do arranjo experimental ilustrado na figura 1.1 [03,04].

Na década de 70 Whinnery e Hu [05] observaram o efeito de lente térmica fora da cavidade do laser. Eles demonstraram que o efeito de LT com a amostra fora da cavidade era mais fácil de ser tratado teoricamente, além de ser mais simples de ser realizado. A representação esquemática desta configuração experimental está mostrada na figura 1.3.

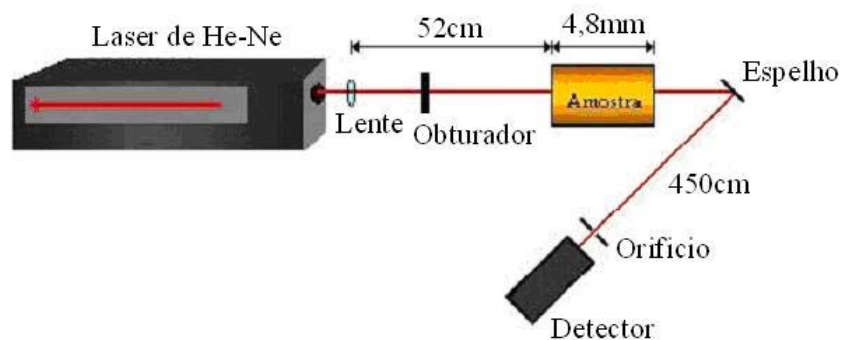


Figura 1.3: Primeira montagem experimental de LT com amostra fora da cavidade [05].

As configurações experimentais de lente térmica foram sendo modificadas ao longo dos últimos 30 anos [03-12], tanto com o intuito de aumentar a sensibilidade da técnica quanto em procurar torná-la mais flexível do ponto de vista espectroscópico. A utilização de dois feixes laser contemplou estes dois aspectos com vantagem em relação à configuração que utiliza apenas um laser. Com dois feixes laser, um é empregado como laser de excitação para gerar a LT, enquanto o segundo com potência menor é utilizado como feixe de prova. A configuração mais recente e considerada a mais sensível é a que usa dois feixes laser no modo descasado. Sua principal característica é a utilização do feixe de prova com diâmetro maior do que o de excitação na amostra. Esta

é a configuração utilizada no desenvolvimento deste trabalho, e sua representação esquemática está mostrada na figura 1.4.

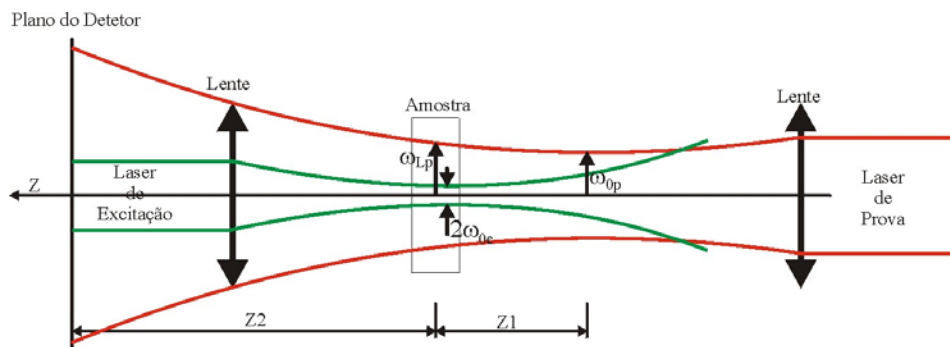


Figura 1.4: Representação do experimento de LT com feixe duplo no modo descasado. ω_{1p} e ω_{0e} são os raios dos feixes de prova e de excitação na amostra respectivamente; ω_{0p} é o raio do laser de prova em sua cintura; Z_1 é a distância confocal do laser de prova e Z_2 é a distância entre o centro da amostra e o detector.

2.1.1 A formação da lente térmica

O princípio físico da lente térmica é baseado no fenômeno da refração da luz. Seja um feixe laser denominado de feixe de excitação, com perfil de distribuição de intensidade gaussiano, como mostrado na figura 1.5.

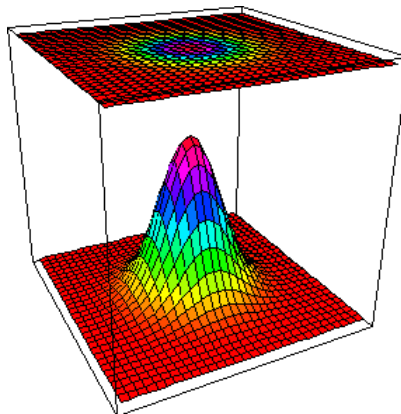


Figura 1.5: Perfil de um feixe laser com distribuição de intensidade gaussiana.

Na parte superior da figura 1.5 tem-se uma representação bidimensional que mostra um corte transversal do feixe laser, no qual a mudança de cores ao longo do raio indica a variação na intensidade do feixe. Na parte inferior tem-se um gráfico tridimensional do mesmo feixe.

Quando parte da radiação eletromagnética é absorvida pela amostra e convertida em calor, ocorre uma distribuição radial de temperatura semelhante ao perfil gaussiano

da intensidade do laser. Com isto, ocorre uma mudança também radial do índice de refração da amostra com o formato espacial de uma lente. No caso de amostras sólidas poderá ocorrer ainda variação na espessura da mesma, como resultado do cilindro de calor gerado pelo laser que é muito menor do que o diâmetro da amostra. Assim, a variação do caminho óptico determinará a LT [04]. Portanto, quando um outro feixe, denominado feixe de prova, passar pela amostra, o mesmo apresentará convergência ou divergência, que dependerá das características físicas da amostra, como representado na figura 1.6.

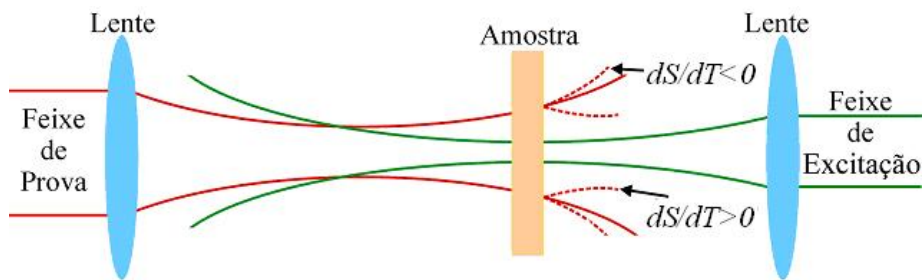


Figura 1.6: Formação da lente térmica convergente e divergente na amostra. dS/dT é o coeficiente de temperatura do caminho óptico da amostra no comprimento de onda do laser de prova.

Este efeito pode ser observado em gases, em líquidos e em sólidos mesmo quando estes meios são extremamente transparentes. A figura 1.7 ilustra o transiente do sinal de lente térmica convergente (a) e divergente (b). Na lente divergente temos a variação do caminho óptico com a temperatura induzida pelo laser (dS/dT) menor que zero, ou seja, $dS/dT < 0$, enquanto na lente convergente temos $dS/dT > 0$.

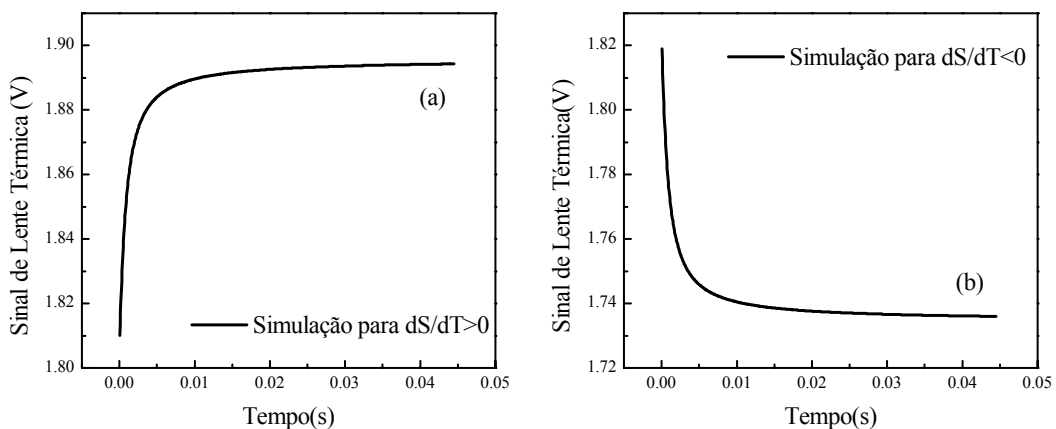


Figura 1.7: Sinal de lente térmica (a) convergente e (b) divergente.

É neste processo de interação da luz com a amostra que as propriedades ópticas e térmicas do material analisado são perturbadas. Desta perturbação pode-se obter informações sobre as características da amostra tais como difusividade térmica, variação do caminho óptico, coeficiente de absorção óptica, condutividade térmica e eficiência quântica de fluorescência.

2.1.2 Modelo teórico para a espectroscopia de lente térmica na configuração de dois feixes no modo descasado

O primeiro modelo teórico para descrever a LT foi desenvolvido por Gordon e colaboradores [03,04] no mesmo artigo em que os referidos autores descreveram a primeira observação da LT. Este primeiro modelo foi denominado de parabólico porque em seu desenvolvimento a LT foi considerada como sendo uma lente fina e ideal, portanto com um perfil radial parabólico. Uma das limitações deste modelo é o fato de o mesmo não prever os anéis de interferência que podem ser observados durante os experimentos de LT. Esta foi a principal motivação para o desenvolvimento do modelo denominado de aberrante. O modelo aberrante foi desenvolvido considerando-se a natureza aberrante da lente térmica, adotando-se a teoria de difração de Fresnel. Trata-se de uma descrição teórica mais realista do que o modelo parabólico, principalmente porque este modelo fornece uma expressão analítica para descrever o sinal de LT no detector e prevê os anéis de interferência induzidos durante a formação da lente térmica. Inicialmente, o modelo aberrante foi desenvolvido para a configuração que utiliza um único feixe laser ou para a de dois feixes laser que tenham o mesmo diâmetro na amostra, chamado de modo casado [06]. Posteriormente, o modelo aberrante foi estendido para a configuração descasada [08,11,12]. Como este é o modelo que foi utilizado para a análise dos dados experimentais obtidos neste trabalho, apresentaremos os passos principais utilizados para o seu desenvolvimento.

O modelo de lente térmica para a configuração descasada foi desenvolvido considerando-se o caso em que os dois feixes laser têm perfil de intensidade gaussiano. Este modelo está descrito em uma série de artigos científicos e teses publicadas [08,11-20]. As condições de contorno para o tratamento da lente térmica em três dimensões, necessárias quando se pretende estudar amostras finas e/ou com diâmetros da ordem do tamanho dos feixes laser utilizados no experimento, foram estabelecidas e discutidas nos trabalhos de Shen [10] e Shen e Baesso [11]. Recentemente foram realizadas

adaptações no referido modelo para que pudesse ser utilizado no estudo de amostras sólidas fluorescentes [21] e para soluções com reações fotoquímicas [22].

No presente estudo rerepresentaremos de forma sucinta as condições de contorno mencionadas anteriormente, demonstrando as condições experimentais que devem ser obedecidas para que seja possível utilizar adequadamente as equações que descrevem o sinal de LT para a análise dos dados experimentais.

Inicialmente serão descritas as características da intensidade de um laser no modo transversal ou modo fundamental, que é o perfil dos lasers que são empregados nos experimentos, tanto para gerar quanto para provar a lente térmica.

Características de um feixe gaussiano

O decréscimo da amplitude do campo elétrico com a distância r do eixo no feixe gaussiano é descrito pela equação [23]:

$$E(r) = E_0 \exp\left(-\frac{r^2}{\omega^2}\right) \quad (1.1)$$

Portanto, a distribuição de intensidade do feixe é expressa por:

$$I(r) = I_0 \exp\left(-2\left(r^2 / \omega^2\right)\right) \quad (1.2)$$

em que

$$I_0 = \frac{2P}{\pi\omega^2} \quad (1.3)$$

ω é a distância radial na qual a amplitude do campo elétrico decai para $\frac{1}{e}$ de seu valor sobre o eixo e a intensidade $I(r)$ diminui para $\frac{1}{e^2}$ do seu valor axial. O parâmetro ω é chamado de raio do feixe e P é a potência do feixe. As frações da potência total de um feixe gaussiano que estão contidas na abertura radial de $r = \omega$, $r = 1,5\omega$ e $r = 2\omega$ são iguais a 86,5%, 98,9% e 99,9%, respectivamente. Quando um feixe gaussiano passa por uma abertura radial de 3ω , somente 10^{-6} % da potência do

feixe é perdida devido à sua obstrução [24].

Considerando agora a propagação de um feixe gaussiano, podemos observar que mesmo com uma distribuição de intensidade gaussiana, a largura do perfil de intensidade muda ao longo do eixo de propagação em toda seção reta do feixe. O feixe gaussiano se reduz a um diâmetro mínimo de $2\omega_0$ na cintura, onde a fase da frente da onda é planar. Se medirmos a largura do feixe a uma distância z desta cintura, a lei de expansão para um feixe gaussiano assume uma forma simples. O raio do feixe a uma distância z de sua cintura expande-se como uma hipérbole, que tem a forma:

$$\omega(z) = \omega_0 \left[1 + \left(\frac{\lambda z}{\pi \omega_0^2} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (1.4)$$

A tangente está inclinada de um ângulo $\theta/2$ em relação ao eixo, conforme mostra a figura 1.8.

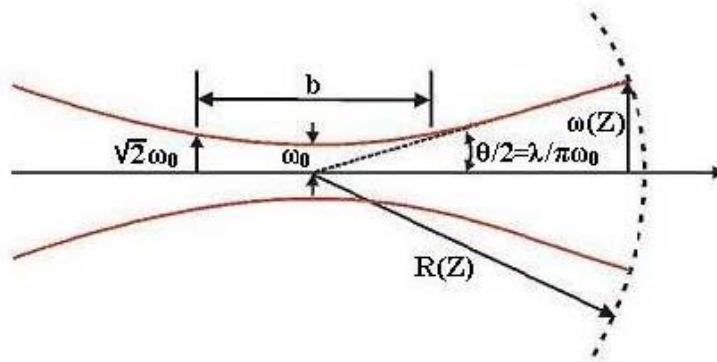


Figura 1.8: Geometria para um feixe laser.

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

$$\theta = \lim_{z \rightarrow \infty} \frac{2\omega(z)}{z} = \frac{2\lambda}{\pi \omega_0} \quad (1.5)$$

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 θ . O ponto mais interessante aqui é que, quanto menor o raio do feixe ω_0 na cintura, maior será a sua divergência.

Quando a onda viajante está suficientemente afastada da cintura do laser, ela tem uma frente de onda aproximadamente esférica, parecendo emanar de um ponto

sobre o eixo do feixe na cintura. Se $R(z)$ for o raio de curvatura da frente de onda que intercepta o eixo em z , então:

$$R(z) = z \left[1 + \left(\frac{\pi \omega_0^2}{\lambda z} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (1.6)$$

É importante notar que a frente de ondas no feixe gaussiano tem a mesma fase através de toda a superfície.

É conveniente especificar o parâmetro confocal como:

$$Z_c = \frac{b}{2} = \frac{\pi \omega_0^2}{\lambda} \quad (1.7)$$

em que b é a distância entre os pontos de cada lado da cintura do feixe para o qual $\omega = \sqrt{2}\omega_0$, e Z_c é a distância confocal do feixe laser, figura 1.8.

Modelo aberrante para a lente térmica na configuração descasada

Na configuração de modo descasado a amostra é iluminada por dois feixes lasers, figura 1.4, rerepresentada para facilitar a leitura. Para obter-se maior densidade de potência na amostra, o feixe de excitação é focalizado na mesma por uma lente. O aumento de temperatura é produzido através da conversão da energia absorvida em calor. A conseqüente mudança no índice de refração resulta na geração da lente térmica.

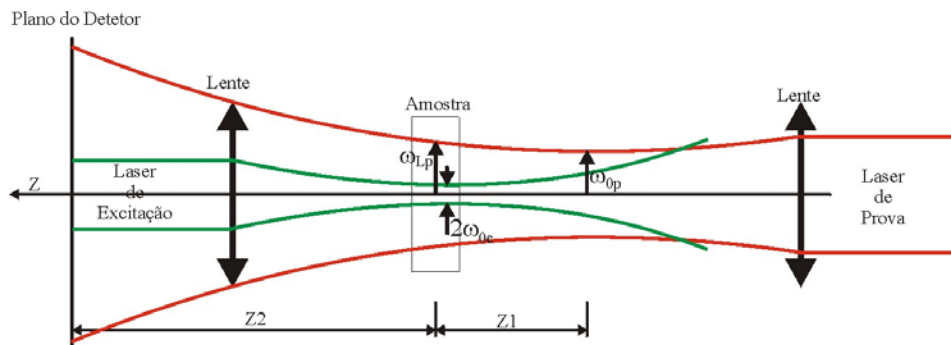


Figura 1.4: Arranjo experimental da LT com dois feixes no modo descasado.

Neste arranjo, quanto maior a razão ω_{lp}/ω_{0e} na amostra, maior será a sensibilidade da técnica.

A propagação do laser de prova através da lente térmica induzida pelo feixe de excitação resultará em uma variação da sua intensidade em um campo distante. A posição da cintura do feixe de prova é tomada como a origem ao longo do eixo z , enquanto a amostra é posicionada em Z_1 . O plano do detector é posicionado em $Z_1 + Z_2$. O raio do feixe de prova na cintura é definido como ω_{0p} , os raios dos feixes de prova e de excitação na amostra são respectivamente, ω_{1p} e ω_{0e} .

Na espectroscopia de lente térmica o aumento de temperatura é uma das variáveis mais importantes, porém o seu valor absoluto é difícil de ser calculado. Esta dificuldade deve-se ao fato de que a solução da equação de difusão de calor exige que a variação da temperatura induzida pela lente térmica seja finita e, portanto, nula na interface amostra-ar ou amostra-suporte.

O desenvolvimento do modelo aberrante ocorreu historicamente a partir de três etapas. Na primeira, as condições de contorno empregadas consideram que o calor gerado pelo laser de excitação vai a zero quando o raio r da lente térmica tende ao infinito [06,08]. Este é o denominado modelo aberrante infinito. Posteriormente, foram consideradas as condições de contorno para o caso de amostras finas [11] e ainda o tratamento tridimensional da lente térmica [10,11].

Enfatizamos que o desenvolvimento do modelo baseou-se nas seguintes suposições:

-A espessura da amostra deve ser menor do que a distância confocal do laser de prova;

-As dimensões radiais da amostra devem ser maiores do que as do raio do feixe de prova ω_{1p} .

-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 amostras sólidas. Além disso, dS/dT não deve variar no interior da amostra durante a geração e a detecção da lente térmica.

Modelo radial infinito

A descrição do referido modelo pode ser feita a partir de três passos principais:

1-Determinar o aumento local de temperatura, $\Delta T(r,t)$;

2-Determinar a variação no caminho óptico, (dS/dT) , induzida pela variação de

temperatura, $\Delta T(r, t)$, na amostra;

3-Determinar a intensidade $I(t)$ para o campo elétrico do laser de prova na posição do detector (fotodiodo). Uma vez que a LT é de natureza aberrante podendo gerar anéis de interferência no detector, deve-se utilizar a teoria de difração de Fresnel para descrever a propagação do laser de prova a partir do plano de saída da amostra, após passar pela lente térmica, até o detector.

Determinação do aumento de temperatura na amostra

O calor induzido na amostra devido à absorção parcial do laser de excitação por unidade de comprimento e por unidade de tempo, no intervalo entre r e $r + dr$ pode ser representado por $Q(r)$. Em que $Q(r)$ é dado por [04,25]:

$$Q(r)dr = 2\pi A_e I(r) r dr \quad (1.8)$$

A_e é o coeficiente de absorção óptica da amostra dado em cm^{-1} , no comprimento de onda do laser de excitação.

Podemos expressar a equação de difusão de calor como [04,25]:

$$c_p \rho \frac{\partial}{\partial t} [\Delta T(r, t)] - k \nabla^2 [\Delta T(r, t)] = Q(r) \quad (1.9)$$

Dados c_p , ρ e k como: calor específico (J/gK), densidade (g/cm^3) e a condutividade térmica (W/cmK) da amostra, respectivamente, devemos considerar as seguintes condições de contorno:

$\Delta T(r, 0) = 0$, ou seja, para $t=0$ não há mudança de temperatura na amostra, uma vez que a lente térmica ainda não foi gerada.

$\Delta T(\infty, t) = 0$ ($t > 0$), ou seja, nesse limite radial o calor gerado pelo laser de excitação já foi totalmente atenuado, não provocando aumento de temperatura nesta região.

Assim, para a solução da equação de difusão tem-se [04,08,25]:

$$\Delta T(r, t) = \int_0^{\infty} \int_0^t \frac{1}{c_p \rho} Q(r') G(r, r', t') dt' dr' \quad (1.10)$$

em que $G(r, r', t)$ é uma função de Green proposta por Carslaw e Jaeger [04,08,25],

$$G(r, r', t) = \frac{1}{4\pi kt'} \exp\left(-\frac{r^2 + r'^2}{4Dt'}\right) J_0\left(\frac{rr'}{2Dt'}\right) \quad (1.11)$$

em que

$$D = \frac{k}{c_p \rho} \quad (1.12)$$

D é a difusividade térmica da amostra (cm^2/s) e J_0 a função de Bessel modificada. A variação $\Delta T(r, t)$ de temperatura na amostra induzida pelo laser de excitação pode ser expressa por [04,08,25]:

$$\Delta T(r, t) = \frac{2P_e A_e}{c_p \rho \pi \omega_{0e}^2} \int_0^t \left[\frac{1}{1 + (2t'/t_C)} \right] \exp\left[\frac{(2r^2 / \omega_{0e}^2)}{1 + (2t'/t_C)} \right] dt' \quad (1.13)$$

em que

$$t_C = \frac{\omega_{0e}^2}{4D} \quad (1.14)$$

é uma constante de tempo, que governa a formação da lente térmica. P_e é a potência do laser de excitação.

Determinação da variação do caminho óptico do laser de prova induzida pela formação da lente térmica.

Pode-se expressar a variação do índice de refração da amostra com a temperatura como:

$$n(r, t) = n_0 + \frac{dn}{dT} \Delta T(r, t) \quad (1.15)$$

Que se comporta como um elemento óptico, induzindo diferença de fase no feixe de prova [06]. dn/dT é o coeficiente térmico do índice de refração (K^{-1}).

A espessura da amostra, caso esta seja s33lida e homog4nea, pode mudar durante a forma33o da lente t4rmica como mostra a figura 1.9. Neste caso o tratamento mais realista deve considerar a varia33o no comprimento do caminho 33tico $s(r,t)$ com a temperatura, T , induzida pela lente t4rmica. Ou seja [12]:

$$s(T) = n(T)l(T) \quad (1.16)$$

A mudan33a no caminho 33tico referente aos planos de incid4ncia e sa33da ap33s a forma33o da lente t4rmica com rela33o ao eixo est4 representada na figura 1.9.

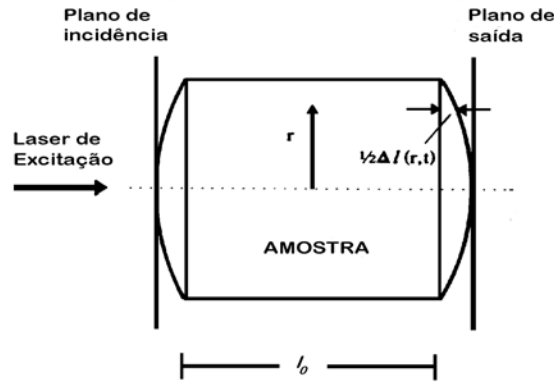


Fig. 1.9: Representa33o da mudan33a do caminho 33tico depois da forma33o da LT.

Que pode ser expresso como:

$$\Delta s(r,t) = n(r,t)l(r,t) + [\Delta l(0,t) - \Delta l(r,t)] - n(0,t)l(0,t) \quad (1.17)$$

em que $\Delta l(0,t) - \Delta l(r,t)$ 33o o comprimento do caminho 33tico atrav4s do ar em (r,t) e

$$\Delta l(r,t) = \left(\frac{\partial l}{\partial T} \right)_{T_0} \Delta T(r,t) \quad (1.18)$$

Expandindo (1.17) em s4rie de Taylor, tem-se:

$$\Delta s(r,t) = l_0 \left[\frac{(n_0 - 1)}{l_0} \left(\frac{\partial l}{\partial T} \right)_{T_0} + \left(\frac{\partial n}{\partial T} \right)_{T_0} \right] \times [\Delta T(r,t) - \Delta T(0,t)] \quad (1.19)$$

em que l_0 33o a espessura da amostra, n_0 33o o 33ndice de refra33o para a temperatura T_0 , e

$$\left(\frac{dS}{dT}\right) = \left(\frac{n_0 - 1}{l_0}\right) \left(\frac{\partial l}{\partial T}\right)_{T_0} + \left(\frac{\partial n}{\partial T}\right)_{T_0} \quad (1.20)$$

é o coeficiente de temperatura do caminho óptico da amostra. O primeiro termo da equação se refere à variação da espessura da amostra enquanto o segundo se refere à variação do índice de refração.

Enfatizamos que no caso de aquecimento não homogêneo, como ocorre quando uma amostra sólida é irradiada com um feixe laser, a equação (1.20) para dS/dT pode ser escrita como [12,26]:

$$\frac{dS}{dT} = (n_0 - 1)(1 + \nu)\alpha + \frac{dn}{dT} + \frac{1}{4}n_0^3 Y \alpha (q_{//} + q_{\perp}) \quad (1.21)$$

em que n_0 é o índice de refração, ν é o coeficiente de Poisson, α é o coeficiente de expansão linear na direção de propagação do feixe, (dn/dT) é o coeficiente térmico do índice de refração, $\Delta q = \frac{1}{4}n_0^3 Y \alpha (q_{//} + q_{\perp})$ é o termo de stress óptico, Y é o módulo de Young e $q_{//}$ e q_{\perp} são os coeficientes de stress ópticos.

Ao passar pela lente térmica, o feixe de prova terá uma leve distorção na sua frente de onda. Esta distorção pode ser escrita como uma diferença de fase adicional, que é relacionada com a mudança no caminho óptico em relação ao eixo, como:

$$\Phi = \frac{2\pi}{\lambda_p} l_0 \left(\frac{dS}{dT}\right) [\Delta T(r, t) - \Delta T(0, t)] \quad (1.22)$$

Φ é a diferença de fase induzida no feixe de prova, quando este passa pela lente térmica, λ_p é o comprimento de onda do feixe de prova, l_0 é a espessura da amostra na temperatura inicial T_0 , e (dS/dT) é a mudança no caminho óptico com a temperatura. Substituindo a equação (1.13) em (1.22), temos:

$$\Phi = \frac{\theta}{t_c} \int_0^t \frac{1}{(1 + 2t'/t_c)} \left\{ 1 - \exp \left[\frac{-(2r^2 / \omega_{0e}^2)}{(1 + 2t'/t_c)} \right] \right\} dt' \quad (1.23)$$

em que

$$\theta = -\frac{P_e A_e I_0}{k \lambda_p} \left(\frac{dS}{dT} \right) \quad (1.24)$$

θ é aproximadamente a diferença de fase do feixe de prova entre $r=0$ e $r=\sqrt{2}\omega_{0e}$, induzida pela lente térmica.

Determinação da propagação do feixe de prova

A amplitude complexa do campo elétrico do feixe de prova no modo TEM_{00} que incide na amostra pode ser escrita como [08,24]:

$$U_p(r, Z_1, t) = \sqrt{\frac{2P_p}{\pi}} \left(\frac{1}{\omega_{1p}} \right) \exp \left[-j \frac{\pi}{\lambda_p} \left(2Z_1 + \frac{r^2}{R_{1p}} \right) - \frac{r^2}{\omega_{1p}^2} \right] \quad (1.25)$$

Em que P_p é a potência total do feixe, R_{1p} é o raio de curvatura do mesmo na posição Z_1 , e Z_1 é a distância entre a cintura do feixe de prova e a amostra. A amplitude complexa do feixe de prova que sai da amostra, e que está sujeito a uma diferença de fase Φ devido à formação da lente térmica, pode ser expressa como [06,08,24]:

$$U_p(r, Z_1, t) = B \exp \left[-j \left(\frac{\pi}{\lambda_p} \frac{r^2}{R_{1p}} + \Phi \right) - \frac{r^2}{\omega_{1p}^2} \right] \quad (1.26)$$

em que

$$B = \sqrt{\frac{2P_p}{\pi}} \frac{1}{\omega_{1p}} \exp \left(-j \frac{2\pi}{\lambda_p} Z_1 \right) \quad (1.27)$$

Assume-se que a potência do feixe de prova absorvida pela amostra é desprezível quando comparada com a do feixe de excitação.

Quando o feixe de prova sai da amostra e propaga-se até o detector, ele pode ser descrito a partir da teoria de difração de Fresnel. Considerando o centro do feixe de prova no detector, a amplitude complexa em coordenadas cilíndricas é dada por [08]:

$$U_p(r, Z_1 + Z_2) = j \frac{2\pi}{\lambda_p Z_2} \exp \left(-j \frac{2\pi}{\lambda_p} Z_2 \right) \int_0^\infty U_p(r, Z_1, t) \exp \left(-j \frac{\pi}{\lambda_p Z_2} r^2 \right) r dr \quad (1.28)$$

Z_1+Z_2 é a distância entre a cintura do feixe de prova e o plano do detector. Substituindo (1.26) em (1.28) e fazendo:

$$g = (r^2 / \omega_{1P}^2) \quad (1.29)$$

$$rdr = (1/2)\omega_{1P}^2 dg \quad (1.30)$$

Tem-se

$$U_p(r, Z_1 + Z_2, t) = C_1 \int_0^\infty \exp\left(-g - j\left(\frac{\pi}{\lambda_P} \left(\frac{\omega_{1P}^2}{R_{1P}} + \frac{\omega_{1P}^2}{Z_2}\right)g + \Phi\right)\right) dg \quad (1.32)$$

Para um feixe gaussiano pode-se escrever:

$$\omega_{1P}^2 = \omega_{0P}^2 \left[1 + \left(\frac{Z_1}{Z_C}\right)^2\right] \quad (1.33)$$

$$R_{1P} = \frac{Z_1^2 + Z_C^2}{Z_1} \quad (1.34)$$

Portanto

$$\frac{\pi\omega_{1P}^2}{\lambda_P} \left(\frac{1}{R_{1P}} + \frac{1}{Z_2}\right) = \frac{Z_1}{Z_C} + \frac{Z_C}{Z_2} \left[1 + \left(\frac{Z_1}{Z_C}\right)^2\right] = V' + \frac{Z_C}{Z_2} (V'^2 + 1) = V \quad (1.35)$$

em que

$$V' = \frac{Z_1}{Z_C} \quad (1.36)$$

Tomando $Z_2 \gg Z_C$ logo $V \sim V'$, e a equação (1.32) pode ser escrita na forma:

$$U_p(r, Z_1 + Z_2, t) = C_1 \int_0^\infty \exp[-(1 + jV)g] \exp(-j\Phi) dg \quad (1.37)$$

Esta integral só pode ser resolvida analiticamente se a seguinte aproximação for

adotada:

$$\exp(-j\Phi) \approx 1 - j\Phi \quad (1.38)$$

Com $\Phi \ll 1$. Logo tem-se a integral na forma:

$$U_P(r, Z_1 + Z_2, t) = C_1 \int_0^\infty (1 - j\Phi) \exp[-(1 + jV)g] dg \quad (1.39)$$

usando

$$m = \left(\frac{\omega_{1P}}{\omega_{0e}} \right)^2 \quad (1.40)$$

em que m é o quadrado da razão entre os raios dos feixes de prova e de excitação na amostra. A diferença de fase do feixe de prova é dada por:

$$\Phi = \frac{\theta}{t_C} \int_0^t \frac{1}{[1 + (2t'/t_C)]} \left\{ 1 - \exp\left[-\frac{2mg}{1 + (2t'/t_C)}\right] \right\} dt' \quad (1.41)$$

Substituindo a equação (1.41) em (1.39), integrando em g e em t' , o resultado da intensidade do centro do laser de prova no detector ($I(t) = |U_P(r, Z_1 + Z_2, t)|^2$) é:

$$I(t) = I(0) \left\{ \left[1 - \frac{\theta}{2} \tan^{-1} \left(\frac{2mV}{\left((1+2m)^2 + V^2 \right) \left(\frac{t_C}{2t} \right) + 1 + 2m + V^2} \right) \right]^2 + \left[\frac{\theta}{4} \ln \left(\frac{\left(1 + \left(2m / (1 + 2t/t_C) \right) \right)^2 + V^2}{(1+2m)^2 + V^2} \right) \right]^2 \right\} \quad (1.42)$$

em que

$$I(0) = \left| \frac{C_1}{1 + jV} \right|^2 \quad (1.43)$$

$I(0)$ é o valor para $I(t)$ quando t ou θ é zero.

O segundo termo da equação (1.42) vem da aproximação realizada na integral de Fresnel. Através do método de calculo numérico pode-se verificar que este termo pode ser desprezado [08]. Portanto, devemos considerar somente o primeiro termo desta equação, como sendo:

$$I(t) = I(0) \left\{ 1 - \frac{\theta}{2} \tan^{-1} \left[\frac{2mV}{\left((1+2m)^2 + V^2 \right) \left(\frac{t_C}{2t} \right) + 1 + 2m + V^2} \right] \right\}^2 \quad (1.44)$$

lembrando que

$$m = \left(\frac{\omega_{1P}}{\omega_{0e}} \right)^2; \quad V = \frac{Z_1}{Z_C} \text{ quando } Z_2 \gg Z_C; \quad t_C = \frac{\omega_{0e}^2}{4D}; \quad \theta = -\frac{P_e A_e l_0}{k \lambda_p} \left(\frac{dS}{dT} \right)$$

A equação (1.44) é a descrição do sinal de lente térmica no detector que pode ser utilizada para ajuste teórico dos dados experimentais.

2.1.3 Eficiência Quântica de Fluorescência

A eficiência quântica de fluorescência, η_F , é definida como a probabilidade de emissão de um fóton por fóton absorvido. Na equação (1.24) foi considerado que toda a energia absorvida pela amostra é convertida em calor gerando então a lente térmica, o que nem sempre é verdadeiro. A figura 1.10 mostra um exemplo de amostra fluorescente. Este é o espectro de emissão do monocristal Nd:YAG obtido a partir da excitação da amostra com um laser de Ar^+ sintonizado no comprimento de onda de 514nm.

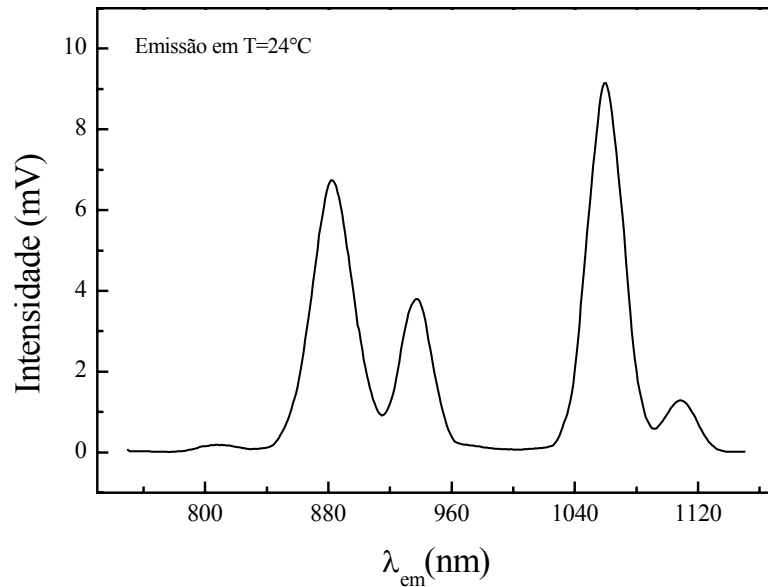


Figura 1.10: Espectro de emissão do Nd:YAG bombeado com laser de Argônio em 514 nm. A largura da fenda do monocromador foi ajustada para 1,5mm.

No caso de amostras fluorescentes, em geral após a absorção de radiação em um determinado comprimento de onda, ocorre a posterior emissão de parte desta radiação em outros comprimentos de onda. Conseqüentemente, a energia da radiação emitida não contribuirá para a formação da LT. No entanto, sempre haverá uma fração da energia absorvida que será convertida em calor. Portanto, em amostras fluorescentes a energia absorvida será convertida tanto em calor quanto em fluorescência. Conseqüentemente, a LT e a fluorescência serão complementares entre si. Deve-se então introduzir um termo de correção na equação (1.24), de modo a considerar corretamente apenas a energia convertida em calor na geração da lente térmica [21].

Na figura 1.11 tem-se a representação de um sistema de quatro níveis de energia. Considerando que o decaimento de (2) para (3) seja totalmente radiativo ($\eta_F = 1$), a fração de energia convertida em calor é:

$$\phi = 1 - \frac{\lambda_{ex}}{\langle \lambda_{em} \rangle}$$

No caso deste decaimento ser totalmente não-radiativo, toda a energia absorvida é convertida em calor ($\eta_F = 0$) e tem-se como resultado a equação (1.24).

Portanto, para um sistema com apenas um nível emissor em que $0 \leq \eta_F \leq 1$, teremos:

$$\phi = 1 - \eta_F \frac{\lambda_{ex}}{\langle \lambda_{em} \rangle} \quad (1.45)$$

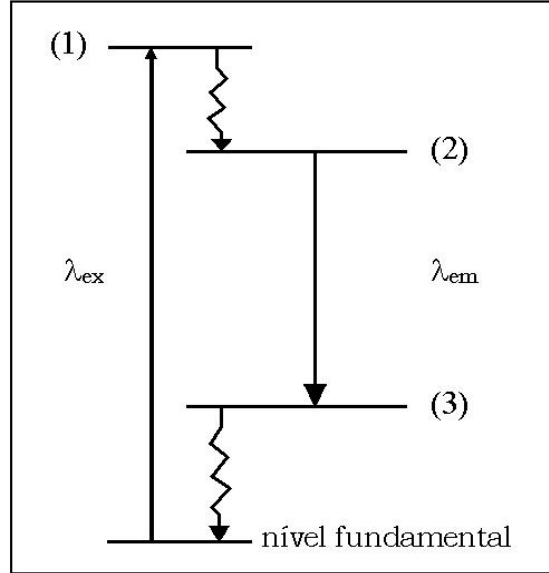


Figura 1.11: Representação de um sistema de quatro níveis.

Deste modo, pode-se utilizar a espectroscopia de lente térmica para determinar ϕ , e posteriormente calcular a eficiência quântica de fluorescência η_F . Reescrevendo a equação (1.24) para considerar a fluorescência, tem se:

$$\theta = -\frac{P_e A_e l_o}{k \lambda_p} \left(\frac{dS}{dT} \right) \left(1 - \eta_F \frac{\lambda_{ex}}{\langle \lambda_{em} \rangle} \right) = -\frac{P_e A_e l_o}{k \lambda_p} \phi \left(\frac{dS}{dT} \right) \quad (1.46)$$

Esta é a equação que deve ser utilizada para a análise dos dados experimentais de LT de amostras fluorescentes, como as estudadas neste trabalho.

2.2 Referências

- [01] Maiman, T. H., Nature, **187** 493 (1960).
- [02] Maiman, T. H., J. Opt. Soc. Am. **50** 1134 (1960).
- [03] Gordon, J. P., Leite, R. C. C., Moore, R. S., Porto, S. P. S. and Whinnery, J. R., Bull. Am. Phys. Soc. **9** 501 (1964).

- [04] Gordon, J. P., Leite, R. C. C., Moore, R. S., Porto, S. P. S. and Whinnery, J. R., J. Appl. Phys. **36** 3 (1965).
- [05] Hu, C., Whinnery, J. R., Appl. Opt. **12** 72 (1973).
- [06] Sheldon, S. J., Knight, L. V., Thorne, J. M., Appl. Opt. **21** 1663 (1982).
- [07] Higaishi, T., Imasaka, T., Ishibashi, T., Anal. Chem. **55** 1907 (1983).
- [08] Shen, J., Lowe, R. D., Snook, R. D., Chem. Phys. **165** 385 (1992).
- [09] Baesso, M. L., Shen, J. and Snook, R. D., Chem. Phys. Lett. **197** 255 (1992).
- [10] Shen, J., “Theoretical Modelling of Photothermal Lens Spectrometry and Its Experimental Applications”, Tese de doutoramento apresentada a University of Manchester-Inglaterra, (1993).
- [11] Shen, J., Baesso, M. L., Snook, R. D., J. Appl. Phys. **75** 3738 (1994).
- [12] Baesso, M. L., Shen, J., Snook, R. D., J. Appl. Phys. **75** 3732 (1994).
- [13] Pereira, J. R. D., “Espectroscopia de Lente Térmica aplicada ao estudo de Cristais Líquidos”, Tese de Mestrado apresentada ao IFGW-Unicamp (1997).
- [14] Sampaio, J. A., “Investigação de vidros aluminato de cálcio dopados com íons terras-raras”, Tese de Mestrado apresentada ao IFGW-Unicamp (1997).
- [15] Lima, S. M., “Aplicações da técnica de Lente Térmica em materiais ópticos”, Tese de Mestrado apresentada ao Instituto de Física de São Carlos-USP (1999).
- [16] Duarte, A. R., “Determinação das propriedades ópticas e térmicas de vidros aluminato de cálcio dopados com Nd_2O_3 através da Espectroscopia de Lente Térmica”, Tese de Mestrado apresentada ao Departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá (1999).
- [17] Peliçon, E. J., “Aplicação da Espectroscopia de Lente Térmica para a determinação da eficiência quântica de fluorescência de sólidos em função da temperatura”, Tese de Mestrado apresentada ao Departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá (2001).
- [18] Rohling, J. H., “Lente Térmica Diferencial: um novo método para a análise da transição vítrea de polímeros”, Tese de Mestrado apresentada ao Departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá (2001).
- [19] Falcão, E. A., “Utilização da espectroscopia de lente térmica e da calorimetria de relaxação térmica para o estudo de materiais eletro-ópticos em função da temperatura”, Tese de Mestrado apresentada ao Departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá (2002).

- [20] Andrade, A. A. C., “Aplicações das Técnicas de Lente Térmica e Z-Scan ao Estudo de Sólidos Dopados”, Tese de Doutorado apresentada ao Instituto de Física de São Carlos-USP (2002).
- [21] Baesso, M. L., Bento, A. C., Andrade, A. A., Sampaio, J. A., Pecoraro, E., Nunes, L. A. O., Catunda, T., Gama, S., Phys. Rev. B **57** 10545 (1998).
- [22] Pedreira, P. R. B., Hirsch, L. R., Pereira, J. R. D., Medina, A. N., Bento, A. C., Baesso, M. L., Rollemberg, M. C., Franko, M., Shen, J., J. Appl. Phys. **100** 044906 (2006).
- [23] Koechner, W., “Springer Series in Optical Sciences, Solid-State Laser Engineering”, 4th Ed. (1996).
- [24] Sigman, A. E., “Introduction to Lasers and Masers”, 2nd Ed., McGraw-Hill, New York, (1971).
- [25] Carslaw, H. S., Jaeger, J. C., “Conduction of heat in solids”, 2nd Ed., Clarendon Press, Oxford, (1959).
- [26] Klein, C. A., Optical Engineering, **29(4)** 343 (1990).

Capítulo 3

Materiais e métodos

3.1 As amostras

3.1.1 TGS:Cr³⁺

O monocrystal Sulfato de Triglicina $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_3\text{H}_2\text{SO}_4$, mais conhecido como TGS, teve suas propriedades ferroelétricas descobertas em 1956 [01], e é um material ferroelétrico muito estudado atualmente. Os materiais ferroelétricos têm estruturas cristalinas não centrossimétricas, ou seja, estruturas para as quais o centro da carga positiva não coincide com o centro das cargas negativas. Os cristais ferroelétricos são polares e possuem um dipolo elétrico permanente por unidade de célula como resultado de um arranjo atômico local. Os materiais ferroelétricos podem apresentar polarização espontânea da mesma forma como os materiais piroelétricos, mas o que caracteriza o caráter ferroelétrico é o fato desta polarização poder ser revertida pela aplicação de um campo elétrico suficientemente forte. O campo elétrico aplicado pode inverter a polarização induzindo pequenas mudanças relativas nas posições dos átomos do cristal. Deste modo, mudanças de forma parcial tornarão o cristal mais simétrico, ou seja, estará em um estado menos polar. É conhecido que esta configuração intermediária pode ainda ser induzida por mudanças de temperatura.

Muitos cristais ferroelétricos têm a temperatura de transição denominada de ponto de Curie, acima da qual os cristais se tornam centrossimétricos, ou seja, acima da temperatura de Curie (T_C) estes cristais se tornam não polares [02]. O alto valor do coeficiente piroelétrico do TGS de aproximadamente $3,5 \times 10^{-4} \text{C/K}\cdot\text{m}^2$ e sua baixa constante dielétrica, da ordem de 40, o torna um dos melhores materiais piroelétricos, permitindo que seja usado em técnicas de detecção de radiação infravermelha [01,03]. Este cristal em sua forma não dopada pode despolarizar com o tempo, o que tem estimulado a realização de estudos com diferentes tipos de dopantes, orgânicos e não orgânicos, com o intuito de melhorar suas propriedades [04,05]. O monocrystal ferroelétrico TGS tem estrutura monoclinica, e quando não dopado, apresenta uma transição de fase de segunda ordem na temperatura de 49°C passando do estado

ferroelétrico para o paraelétrico. Abaixo de T_C este material apresenta polarização espontânea ao longo do eixo B [06,07]. Os parâmetros de rede do TGS puro em temperatura ambiente são $a = 0,942\text{nm}$, $b = 1,264\text{nm}$ e $c = 0,573\text{nm}$ com o ângulo $\beta = 110^\circ 23'$ (entre os eixos A e C) [03].

A figura 3.1 mostra a representação da estrutura cristalina da família dos cristais de triglicina obtida na literatura [08,09]. A representação da fórmula química desta família pode ser dada por $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_3 \cdot \text{H}_2\text{AX}_4$, com AX_4 sendo dado por SO_4 , SeO_4 ou BeF_4 . A introdução de íons dopantes paramagnéticos do grupo do ferro na matriz, tais como Cu^{2+} , Cr^{3+} ou VO^{2+} , faz com que estes íons ocupem posições intersticiais, coordenados por dois íons de glicina na posição trans e por dois átomos X (Oxigênio) [09], conforme mostra a figura 3.1. Os três grupos de glicina I, II e III participam da polarização reversa do TGS, mas o principal dipolo reversível é aquele associado à glicina I. Durante a reversão da polarização a molécula de glicina transforma-se em sua imagem espelho pela rotação em torno do eixo A e seus dois átomos de Hidrogênio trocam de posição [10].

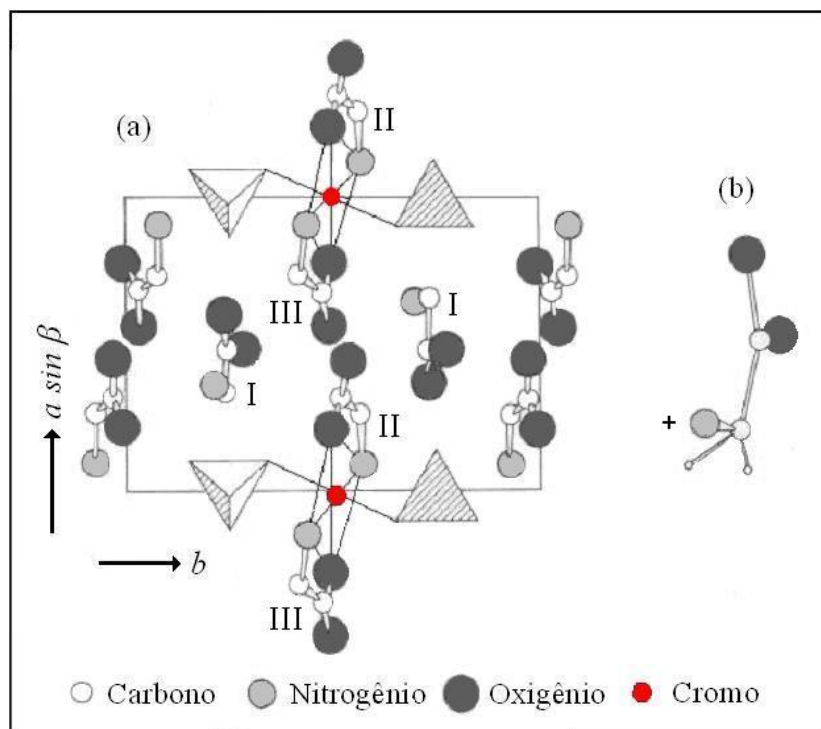


Figura 3.1: Estrutura cristalina do TGS (a) estrutura cristalina em que os átomos de Hidrogênio não são mostrados (b) molécula de glicina [08,09].

Na literatura são encontrados muitos estudos sobre o coeficiente piezoelétrico, polarização espontânea e constante dielétrica do TGS puro e também com

vários tipos de dopantes [03,05,11-19]. O TGS dopado com Lu apresenta anisotropia na condutividade térmica [20]. A difusividade térmica do TGS puro é anisotrópica [21], assim como o coeficiente de expansão térmica [22,27] e o coeficiente térmico do índice de refração [24,25].

As amostras de TGS dopadas com Cr^{3+} , produzidas com 5% em massa de sal dopante na solução de crescimento, foram preparadas no grupo do Prof. Dr. José Marcos Sasaki da Universidade Federal do Ceará. Nas duas amostras os eixos contidos no plano de incidência dos feixes foram determinados por difração de raios-X. Em uma das amostras os eixos contidos no plano de incidência do feixe são **A** e **B**, na outra são os eixos **B** e **C** que estão no plano de incidência do feixe. Nosso interesse no estudo deste cristal deve-se ao fato do mesmo apresentar anisotropia em suas propriedades térmicas e ópticas, além de transição de fase em temperaturas não muito elevadas. Os experimentos nestas amostras de $\text{TGS}:\text{Cr}^{3+}$ serão realizados em função da temperatura, com os campos elétricos dos feixes dos lasers paralelos a cada um dos respectivos eixos do monocristal.

3.1.2 SBN: Nd^{3+}

Os monocristais de Niobato de Estrôncio Bário ($\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$), mais conhecidos como SBN:x, são importantes e promissores sistemas no campo dos dispositivos opto-eletrônicos. Isto se deve à grande variedade de potenciais aplicações a que podem ser submetidos nas áreas de piroeletricidade [28], piezoeletricidade [29], eletro-óptica [30], óptica-fotorefrativa [31-33] e óptica não linear [34-36]. A estrutura cristalina do SBN dentro dos limites $0,25 \leq x \leq 0,75$ é tetragonal e o cristal passa do estado ferroelétrico para paraelétrico em temperaturas que dependem da razão Sr/Ba [28,37]. A temperatura de transição de fase também depende da concentração de dopante. No $\text{Sr}_{0,61-x}\text{Ba}_{0,39}\text{Nb}_2\text{O}_6:\text{Ce}_x^{3+}$, por exemplo, esta temperatura varia significativamente para a amostra pura em relação às dopadas com baixas concentrações de Ce^{3+} ($x=0,0066$ a $x=0,0207$ de Ce^{3+}) [38]. O monocristal SBN apresenta polarização espontânea, abaixo de T_C , ao longo do eixo **C** [37]. A estrutura cristalina do $\text{SBN}:\text{Nd}^{3+}$ está representada na figura 3.2. Os átomos de Nb ocupam os centros dos octaedros formados pelos átomos de O, representados pelos sítios A e B, enquanto que os átomos de Sr e Ba ocupam os sítios α e β de maneira aleatória. O sítio γ não é ocupado [39].

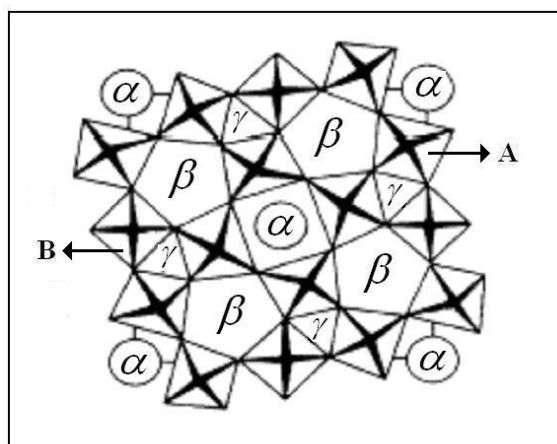


Figura 3.2: Representação da estrutura cristalina do SBN [39].

A razão Sr/Ba modifica fortemente o índice de refração no eixo óptico, enquanto que no eixo ordinário esta alteração é muito pequena. A diferença entre o índice de refração extraordinário e o ordinário no SBN:75 é $\Delta n = -0,013$ enquanto que no SBN:25 é $\Delta n = -0,055$ [37]. O valor do coeficiente térmico do índice de refração (dn/dT) do SBN:60 puro no eixo óptico e em temperatura ambiente é de $dn/dT = 1,95 \cdot 10^{-4} K^{-1}$ [40], uma ordem de grandeza maior do que outros sólidos que geralmente são da ordem de $10^{-5} K^{-1}$, como ocorre para o cristal de YALO que é $dn/dT = 1,17 \cdot 10^{-5} K^{-1}$ no eixo A [41] e para o vidro Fluorozirconato que é da ordem de $dn/dT = 1,20 \cdot 10^{-5}$ [42], e da mesma ordem de polímeros e líquidos. Por exemplo, na temperatura ambiente a água tem $dn/dT = 0,99 \cdot 10^{-4} K^{-1}$ e o álcool etílico $dn/dT = 4,02 \cdot 10^{-4} K^{-1}$ [43]. Na transição de fase do SBN:60 puro (dn_c/dT) atinge o seu valor máximo que é $dn/dT = 7,47 \cdot 10^{-4} K^{-1}$ [40]. Outra propriedade muito influenciada pela razão Sr/Ba é o coeficiente de expansão térmica, que no SBN:60, em temperatura ambiente, apresenta os valores $\alpha_A = 24 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ e $\alpha_C = -10 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ [40], enquanto que no SBN:25 os valores são $\alpha_A = 9 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ e $\alpha_C = -8 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ [44,45].

Recentemente foi demonstrado que o monocristal SBN dopado com Nd^{3+} pode ser utilizado no desenvolvimento de laser contínuo e sintonizável operando na região do visível e infravermelho próximo, graças à ampla distribuição de tamanho dos domínios ferroelétricos, que proporcionam o mecanismo para a conversão de frequência do infravermelho próximo para o visível [46].

O SBN utilizado neste trabalho tem a composição $\text{Sr}_{0,61}\text{Ba}_{0,39}\text{Nb}_2\text{O}_6$ e foi produzido pela Moltech GmbH (Berlim) a partir do método de Czochralski com uma concentração de 0,5 at.% de Nd_2O_3 . As dimensões do cristal são $3 \times 3 \times 2,65 \text{ mm}^3$ com o eixo óptico *C* ao longo da menor dimensão. As amostras foram fornecidas pelo prof. Dr. Carlos Jacinto da Universidade Federal de Alagoas.

3.1.3 $\text{YVO}_4:\text{Nd}^{3+}$

O monocrystal Vanadato de ítrio (YVO_4) foi sintetizado pela primeira vez em 1962 [47], e em 1966 foi estudado visando o desenvolvimento de lasers [48]. Desde então este cristal tornou-se um dos materiais mais estudados e utilizados nesta área. A figura 3.3 mostra a estrutura cristalina do YVO_4 . Os átomos de vanádio ocupam o centro dos tetraedros, enquanto que seus vértices são ocupados pelos átomos de oxigênio. Os átomos de ítrio ocupam os círculos [49].

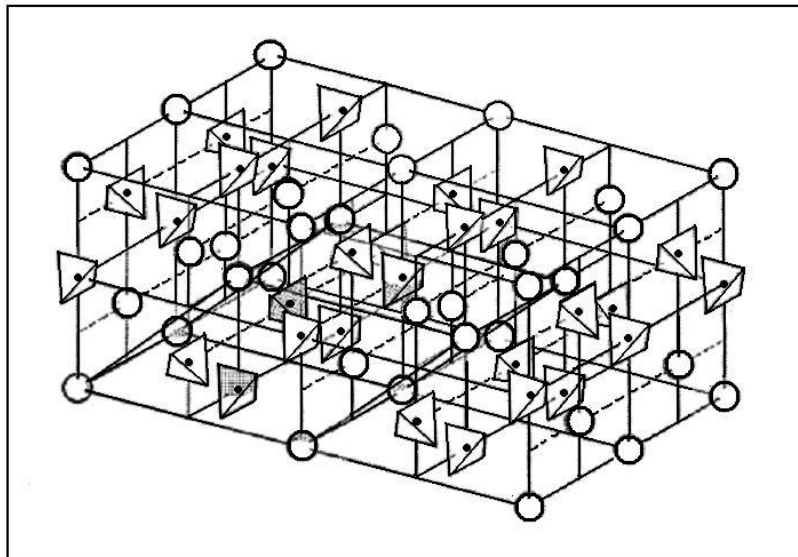


Figura 3.3: Representação da estrutura cristalina do YVO_4 [49].

Atualmente existem diversas técnicas de crescimento do monocrystal YVO_4 , como por exemplo, método de Czochralski, método de fluxo, solução a partir de sementes (TSSG) e crescimento via laser (LHPG) [50-57], entre outras. O Nd^{3+} é o dopante mais utilizado no cristal YVO_4 porque induz alto coeficiente de absorção óptica em 808nm com $A = 30\text{cm}^{-1}$ para 1% de dopante [58,59]. Para efeito de comparação o cristal de Nd-YAG dopado com 1,1% de Nd^{3+} tem $A = 9\text{cm}^{-1}$ em 809nm [60]. A

eficiência quântica de fluorescência $\eta_F = 0,93$ [59] é muito parecida com a do Nd-YAG que é $\eta_F = 0,95$ [61]. Estas duas características permitem que os lasers desenvolvidos com este material sejam extremamente compactos, eficientes e potentes. Vários estudos demonstram a viabilidade de lasers pulsados ou contínuos operando em $1,06\mu\text{m}$ e $1,34\mu\text{m}$ em altas potências [62-81]. Recentemente foi demonstrada a viabilidade do laser feito a partir deste material, que opera em $1,386\mu\text{m}$, com nível de eficiência muito alto em relação aos outros cristais tradicionais como o YAG [82]. Embora o YVO_4 seja um material muito estudado na área de desenvolvimento de lasers, uma revisão na literatura demonstra que suas propriedades termo-ópticas ainda não foram adequadamente estudadas. Por exemplo, existe divergência entre os dados do coeficiente de expansão térmica que é encontrado na literatura, com os valores $\alpha_A = 2,2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ e $\alpha_C = 8,4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ em [83], $\alpha_A = 4,43 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ e $\alpha_C = 11,37 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ em [84] e $\alpha_A = 3,1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ e $\alpha_C = 7,3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ em [85]. O coeficiente térmico do índice de refração no eixo óptico (dn_C/dT) na literatura é encontrado com os valores de $4,7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [78], $3,9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [85] e $3,0 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [86]. A condutividade térmica obtida na literatura tem os valores $k_{//A} = 0,051 \text{ W/cmK}$ e $k_{//C} = 0,0523 \text{ W/cmK}$ em [85] e $k_{//A} = 0,09 \text{ W/cmK}$ e $k_{//C} = 0,12 \text{ W/cmK}$ em [87]. Quanto ao calor específico encontramos na literatura o valor $0,44 \text{ J/gK}$ em 57°C na referencia [83] e $0,56 \text{ J/gK}$ em 27°C na referencia [87].

Nosso interesse no estudo deste material deve-se ao fato de ser um cristal amplamente utilizado na confecção de lasers de estado sólido e também por se tratar de um material que apresenta anisotropia em suas propriedades térmicas e ópticas. Além disso, sua estrutura tetragonal em temperatura ambiente com os parâmetros de rede $a = b = 0,712 \text{ nm}$ e $c = 0,628 \text{ nm}$ [53] resulta em alta birrefringência $\Delta n = n_e - n_o = 0,21$ no comprimento de onda de 532 nm [88]. Portanto, este monocristal é adequado para os objetivos deste trabalho que é utilizar a espectroscopia de lente térmica para determinar os valores dos parâmetros ópticos e térmicos em função da orientação cristalográfica e da temperatura, ou seja, avaliar a aplicabilidade da técnica em materiais anisotrópicos. A amostra de $\text{YVO}_4:\text{Nd}^{3+}$ utilizada neste trabalho foi fornecida pelo Prof. Dr. Tomaz Catunda do IFSC-USP, e suas dimensões são $3 \times 1 \times 3 \text{ mm}^3$ com uma concentração de 1 at.% de Nd_2O_3 .

3.2 Descrição do experimento de lente térmica

Os experimentos com a espectroscopia de lente térmica foram realizados com o arranjo experimental no modo descasado, mostrado na figura 3.4. Nesta figura, LE é o laser de excitação; LP é o laser de prova; M_i são espelhos; O é o obturador; L1 e L2 são lentes convergentes; A é a amostra; UA é a unidade de aquecimento; CT é o controlador de temperatura da unidade de aquecimento; F_i é um filtro que permite a passagem da luz do laser de prova; P é um orifício com aproximadamente 2 mm de diâmetro; F1 e F2 são fotodiodos; OD é o osciloscópio digital e PC é um microcomputador.

Os lasers utilizados foram:

- Argônio, Coherent modelo Innova 90 Plus com 6 Watts, utilizado como laser de excitação;
- He-Ne, Uniphase com 2mW, utilizado como laser de prova.

Utilizamos para os experimentos fotodiodos que possuem resposta linear para a variação de intensidade da luz e com tempo de resposta na escala de microssegundos. O osciloscópio utilizado foi da marca Hewlett-Packard, modelo 54615B, 500Mhz, equipado com memória para armazenamento de dados. O fotodiodo F1 foi utilizado como mecanismo de disparo para iniciar a aquisição dos dados a partir do início da formação da lente térmica.

A temperatura da amostra foi variada no intervalo entre 20°C e 420°C utilizando um controlador de temperatura LakeShore modelo 340, com resolução da ordem de 0,01°C. A abertura no centro da unidade de aquecimento permite a passagem dos dois feixes laser de modo que ambos estejam centralizados na amostra. As lentes L1 e L2 são montadas sobre transladores *XY* para permitir um perfeito alinhamento dos dois feixes. Todo sistema foi montado sobre uma mesa óptica com estabilização pneumática, 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 Pentium II 450MHz.

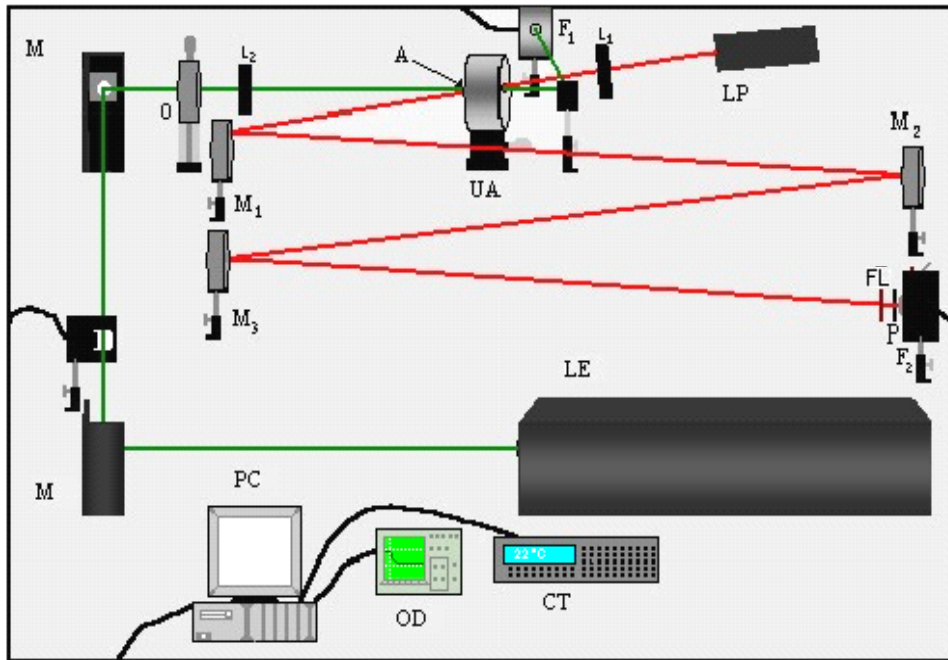


Figura 3.4: Configuração experimental de LT no modo descaído.

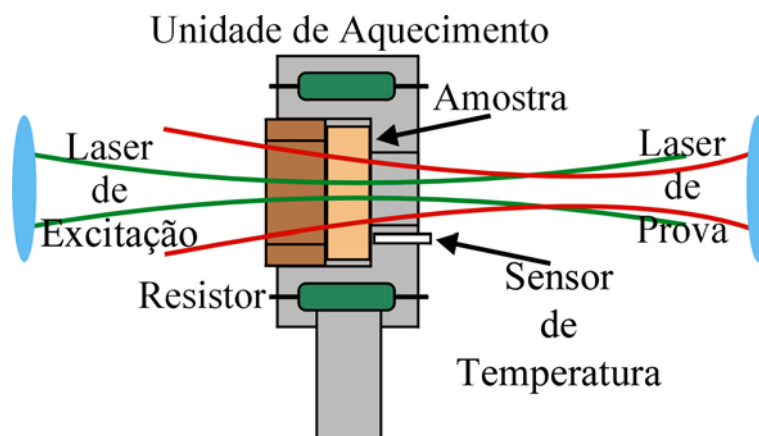


Figura 3.5: Unidade de aquecimento.

O sistema de aquisição utilizado foi uma placa de comunicação do tipo GPIB (Ziatec padrão IEEE488) comandada por instruções de código, executadas no ambiente gráfico Windows. O laser de prova, após passar pela amostra, foi desviado pelos espelhos M1-M2-M3 para o fotodiodo conectado ao sistema de aquisição de dados. Um diafragma com abertura de 2mm foi colocado sobre o fotodiodo possibilitando analisar somente o centro do feixe laser. O ângulo de inclinação do laser de prova na amostra foi aproximadamente 2° em relação ao feixe de excitação. Para impedir que a luz ambiente ou do laser de argônio contribuíssem para o sinal, um filtro com banda passante em 632,8nm, foi posicionado na frente do fotodiodo, F2.

Para os experimentos os seguintes passos são adotados: a amostra é posicionada na cintura do feixe do laser de excitação e a aproximadamente 10cm da cintura do feixe do laser de prova, conforme mostra a Figura 3.5. Em seguida, através do espelho M3 realizamos o alinhamento de modo que o centro do feixe do laser de prova passe pelo diafragma, que se encontra na abertura do fotodiodo F2. Maximiza-se então o sinal no detector, através do ajuste do espelho M3. Durante este processo o feixe do laser de excitação fica interrompido por um anteparo posicionado antes do espelho M. 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 L1 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 apresenta dS/dT negativo, o laser de prova torna-se mais divergente ao passar pela lente térmica da amostra e portanto o sinal no fotodiodo F2 apresenta uma redução; caso contrário, o feixe se torna 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 maximiza-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 transiente característica do tempo de formação da lente térmica é transferida para o computador. Um cuidado a ser tomado é 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 exatamente a região mais importante para o ajuste teórico dos dados obtidos. Nosso obturador é composto por cinco lâminas que se abrem radialmente, e assim, observamos que se o laser estiver centralizado, o referido atraso na geração do sinal pode ser significativamente minimizado.

Os feixes lasers de excitação e de prova utilizados neste trabalho são polarizados verticalmente. Como as amostras utilizadas neste trabalho apresentam anisotropia em suas propriedades ópticas e térmicas, os experimentos foram realizados posicionando-se o eixo da amostra contido no plano do cristal paralelo ao campo elétrico do feixe do laser. A amostra é posicionada em um suporte de alumínio e o contato com as bordas é feito com pasta térmica. O suporte contendo a amostra é colocado dentro da unidade de aquecimento conforme representado na figura 3.6, em que UA é a unidade de aquecimento, ST é o sensor de temperatura, RE são resistores, SM é o suporte móvel,

CA é a cavidade para a amostra e PF é o orifício para a passagem dos feixes. A troca do eixo da amostra acoplado ao campo elétrico do laser é realizada girando-se o suporte de alumínio, até alinhar o eixo desejado ao campo elétrico do laser, conforme representado na figura 3.7.

Na descrição das configurações experimentais utilizadas neste trabalho utilizamos para designar que a direção de propagação do feixe está ao longo do eixo A , a notação $S//A$, e para designar que o eixo C do cristal está paralelo ao campo elétrico do laser, a notação $E//C$.

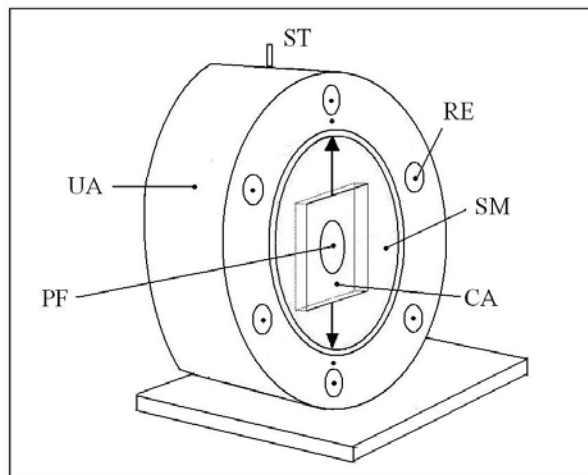


Figura 3.6: Unidade de aquecimento com suporte móvel para posicionamento do eixo da amostra em relação ao campo elétrico dos lasers de excitação e prova.

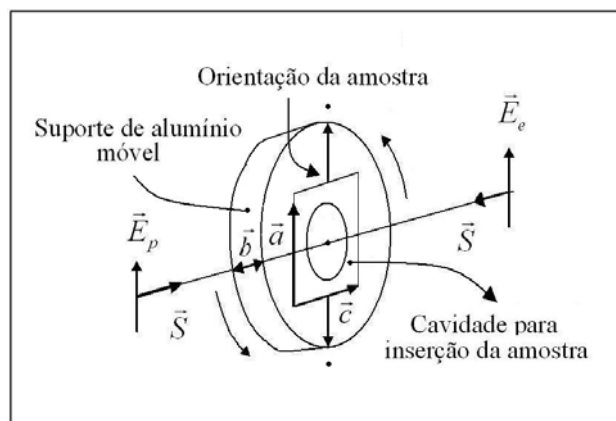


Figura 3.7: Suporte utilizado para alinhar o campo elétrico do laser com o eixo da amostra.

3.2.1 Determinação dos parâmetros geométricos do sistema

Uma vez obtida a curva do transiente de lente térmica, para ajuste dos dados com a equação (1.44) é necessário determinar os valores de m e V . Isto é, precisamos

determinar os parâmetros geométricos da configuração experimental adotada. Nesse procedimento, realizamos a medida da posição da cintura do feixe e do raio do mesmo a partir de um experimento independente, no qual um orifício de aproximadamente $25\mu\text{m}$ de diâmetro é colocado na frente de um fotodetector. Deste modo, monitoramos a intensidade do centro do feixe do laser em diferentes posições do orifício ao longo do eixo z , conforme está representado na figura 3.8.

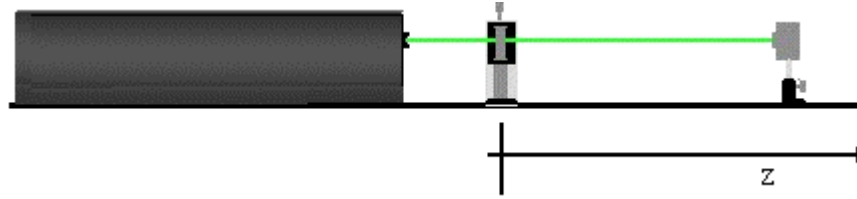


Figura 3.8: Montagem experimental para determinação dos parâmetros geométricos.

A intensidade de um feixe laser gaussiano TEM_{00} (modo fundamental) ao longo do eixo Z pode ser expressa por [89,90]:

$$I(r) = \frac{2P}{\pi\omega^2(Z)} \exp\left(-\frac{2r^2}{\omega^2(Z)}\right) \quad (3.1)$$

E para o raio do feixe na posição Z :

$$\omega^2(Z) = \omega_0^2 \left[1 + \left(\frac{Z}{Z_c} \right)^2 \right] \quad (3.2)$$

Nas equações anteriores, P é a potência do feixe laser, ω_0 é o raio na cintura ($Z = 0$) e r é a coordenada radial. Como o orifício tem diâmetro muito menor do que o do feixe laser, ele permite passar somente o centro do feixe. Assim, o detector descreve a mudança da intensidade do centro do feixe em função da posição ao longo do eixo Z . As figuras 3.9 e 3.10 mostram os perfis dos feixes dos lasers de prova e de excitação.

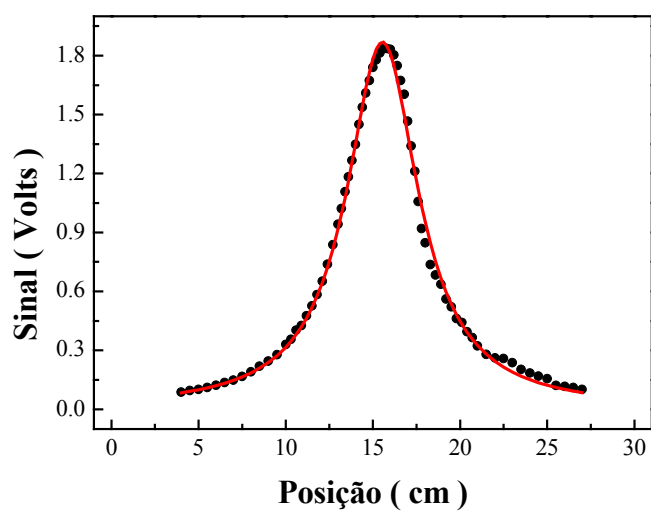


Figura 3.9: Perfil do laser de prova (He-Ne).

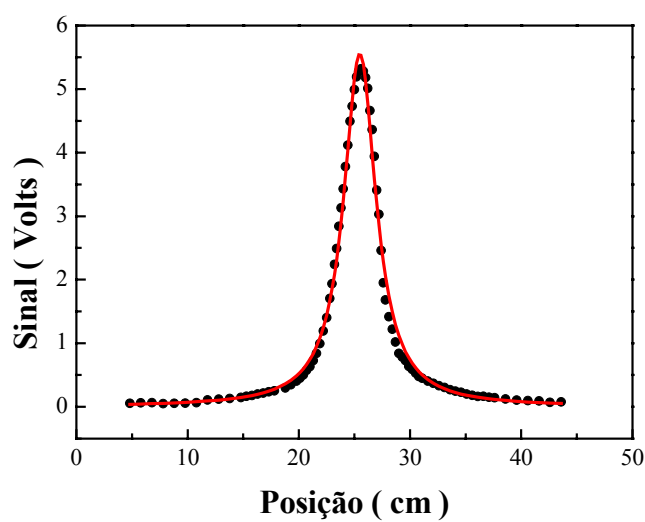


Figura 3.10: Perfil do laser de excitação (Ar⁺).

A potência no detector pode ser expressa como:

$$P_{\text{det}} = 2\pi \int_0^{\delta} I(r) dr \approx \frac{2P\delta^2}{\omega^2(Z)} \quad (3.3)$$

$$\delta^2 \ll \omega^2(Z) \quad (3.4)$$

em que δ é o raio do orifício.

Substituindo Z por $(Z-Z_0)$, as equações (3.2) e (3.3) podem ser escritas como:

$$\omega^2(Z - Z_0) = \omega_0^2 \left[1 + \left(\frac{Z - Z_0}{Z_c} \right)^2 \right] \quad (3.5)$$

$$P_{\text{det}} \approx \frac{2P\delta^2}{\omega^2(Z - Z_0)} \quad (3.6)$$

$$\delta^2 \ll \omega^2(Z - Z_0) \quad (3.7)$$

Substituindo a equação (3.5) em (3.6) temos:

$$P_{\text{det}}(Z - Z_0) \approx \frac{2P\delta^2}{\omega_0^2} \left[\frac{1}{1 + (Z - Z_0)^2 / Z_c^2} \right] \quad (3.8)$$

em que $(2P\delta^2 / \omega_0^2)$ é uma constante que depende do feixe do laser usado no experimento e da área de incidência no detector; Z_0 é a posição da cintura do feixe; ω_0 é o raio da cintura do feixe laser e Z_c é a distância confocal do laser devido à lente (colocada em $Z = 0$).

A equação (3.8) pode ser usada para realizarmos os ajustes dos dados experimentais obtidos ao longo do eixo Z . Essa equação fornece os valores de Z_0 , Z_c e $(2P\delta^2 / \omega_0^2)$.

Encontramos a distância confocal por:

$$Z_c = \frac{\pi\omega_0^2}{\lambda} \quad (3.9)$$

Assim, podemos determinar ω_0 (raio do feixe laser). Nas Figuras 3.9 e 3.10 temos o ajuste dos dados experimentais na medida da posição da cintura do laser de prova.

Utilizando o valor de Z_c encontrado pode-se então calcular os raios dos lasers na amostra utilizando para isso a equação (3.9) e também os valores de m e V .

Os valores dos perfis dos lasers e os parâmetros geométricos usados nos experimentos foram:

Tabela 3.1 – Parâmetros experimentais utilizados.

Potência do laser de prova na amostra	$\approx 1\text{mW}$
Raio do laser de excitação na amostra (ω_{0e})	$(4,9 \pm 0,1) \times 10^{-3} \text{ cm}$
Distância confocal do laser de excitação	$(1,5 \pm 0,1) \text{ cm}$
Distância confocal do laser de prova	$(2,7 \pm 0,1) \text{ cm}$
Raio do laser de prova na amostra (ω_{1p})	$(20,1 \pm 0,4) \times 10^{-3} \text{ cm}$
m	$(18,0 \pm 0,2)$
V	$(2,7 \pm 0,1)$
Comprimento de onda do laser de excitação	514,5nm
Comprimento de onda do laser de prova	632,8nm

3.3 Medidas complementares

3.3.1 Calor específico

A técnica calorimetria de relaxação térmica utilizada neste trabalho foi também montada em nosso laboratório. A figura 3.11 mostra o diagrama experimental utilizado.

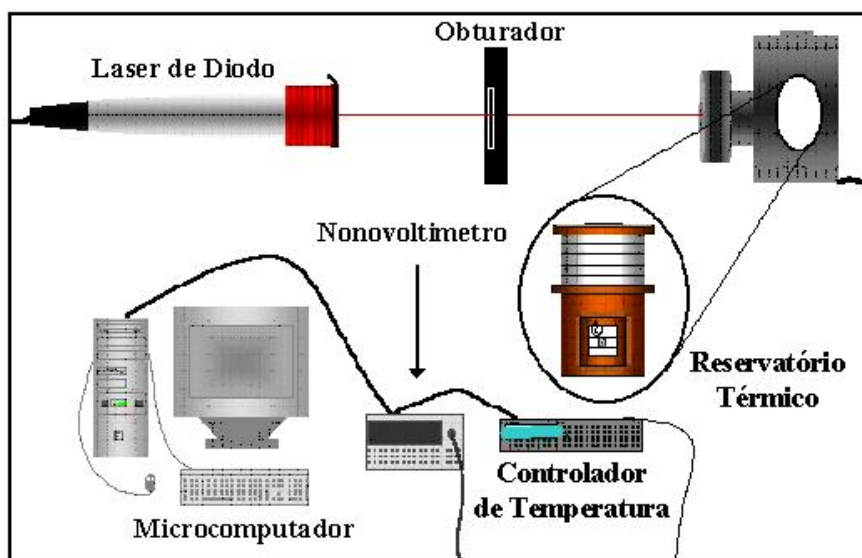


Figura 3.11: Montagem experimental da calorimetria de relaxação térmica.

O sistema consiste em um reservatório térmico de cobre que é vazado para permitir a passagem dos fios do termopar. Um substrato de prata é acoplado ao reservatório térmico por meio de fios de cobre, os quais são fixados usando-se tinta prata. Para obter-se uma melhor uniformidade da temperatura na amostra e no suporte foi utilizada uma blindagem térmica. Nesta blindagem foi feita uma abertura para permitir a passagem do feixe laser. Com este arranjo são minimizados os eventuais

efeitos de convecção térmica. Uma segunda blindagem, em aço inox, faz o isolamento externo. Finalmente, uma janela óptica localizada nesta blindagem permite a passagem do feixe laser.

A amostra foi fixada no substrato com o uso de pasta térmica, que permite um bom contato térmico e tem calor específico muito baixo. Para fornecer potência utilizamos um laser de diodo. A incidência desse feixe de luz no sistema (substrato-amostra) induz uma diferença de temperatura entre o substrato e o reservatório. Essa diferença é medida a partir de um termopar em configuração diferencial (substrato-reservatório), o qual foi ligado a um nanovoltímetro. Assim, ao se interromper o feixe laser, o nanovoltímetro registra a queda de temperatura do sistema em função do tempo. A curva de decréscimo do sinal é transferida para o microcomputador por meio da interface GPIB, para posterior análise. A variação de temperatura utilizada em cada medida foi da ordem de 0,4K, o que permite uma resolução entre duas temperaturas consecutivas de aproximadamente 0,5K. Para esses experimentos é necessário que a estabilidade seja da ordem de mK, o que pode ser obtido com o controlador de temperatura utilizado. Um ponto importante a ser ressaltado é que para essas medidas não é necessário que o sistema esteja em uma câmara de vácuo.

Modelo Teórico

Consideremos inicialmente o sistema (reservatório térmico + substrato) a uma temperatura inicial T_0 . Quando o calor é fornecido ao substrato como resultado da absorção da luz do laser, gera-se uma diferença de temperatura entre o substrato e o reservatório [91-94]. Uma fração dessa energia térmica será conduzida para o reservatório por meio dos fios que sustentam o substrato, assim como do ar e da radiação. Deste modo temos:

$$P_{abs} = C_s \frac{d\Delta T_{sr}}{dt} + k\Delta T_{sr} \quad (3.10)$$

em que:

P_{abs} é a potência total absorvida.

C_s é a capacidade térmica do sistema.

k é a condutância efetiva total do sistema (fios+ar+radiação).

ΔT_{sr} é a diferença de temperatura entre o substrato e o reservatório térmico.

A medida que o substrato absorve energia, ΔT_{sr} aumenta, e conseqüentemente, aumenta também a quantidade de energia conduzida até o reservatório. Depois de um intervalo de tempo da ordem de um minuto, o sistema entra no regime estacionário e toda a energia fornecida ao substrato é conduzida ao reservatório térmico. Nesta situação tem-se:

$$P_{abs} = k\Delta T_{sr\max} \quad (3.11)$$

No instante em que se interrompe o feixe do laser, a energia acumulada ($C_s\Delta T_{sr}$) do substrato é transferida para o reservatório térmico. Assim, tem-se:

$$C_s \frac{d\Delta T_{sr}}{dt} + k\Delta T_{sr} = 0 \quad (3.12)$$

À medida que o calor é transferido para o reservatório térmico, a diferença de temperatura diminui. De acordo com a solução da equação (3.12), tem-se que:

$$\Delta T_{sr} = \Delta T_{sr\max} \exp\left(-\frac{t}{\tau_s}\right) \quad (3.13)$$

em que o tempo de relaxação é:

$$\tau_s = \frac{C_s}{k} \quad (3.14)$$

Conhecendo a potência absorvida pelo substrato e medindo-se a diferença de temperatura máxima, $\Delta T_{sr\max}$, obtém-se a condutância térmica (k), via equação (3.11). Ajustando-se a curva de decaimento $\Delta T_{sr}(t)$ versus t , determina-se o valor de τ_s . Assim utilizando-se as equações (3.11) e (3.14) pode-se determinar a capacidade térmica (C_s) do substrato, como:

$$C_s = \tau_s k = \frac{\tau_s P_{abs}}{\Delta T_{sr\max}(sr)} \quad (3.15)$$

Ao fixar-se a amostra no substrato (com pasta térmica), a capacidade térmica do sistema e o tempo de relaxação aumentarão. A partir do ajuste da curva de decréscimo da temperatura, determina-se os parâmetros ΔT_s e τ_s . Deste modo, medindo-se o sistema sem amostra (apenas com o substrato) e com a amostra (substrato+amostra) é possível determinar o calor específico da amostra da seguinte forma:

$$c_p = \frac{C_{sistema} - C_s}{m_{amostra}} = \frac{1}{m_{amostra}} \left(\frac{P \tau_{sistema}}{\Delta T_{sistema}} - \frac{P \tau_s}{\Delta T_s} \right) \quad (3.16)$$

Como exemplo da utilização do método, a figura 3.12 mostra duas curvas que representam o decaimento da temperatura para o substrato e para o substrato com uma amostra de alumínio.

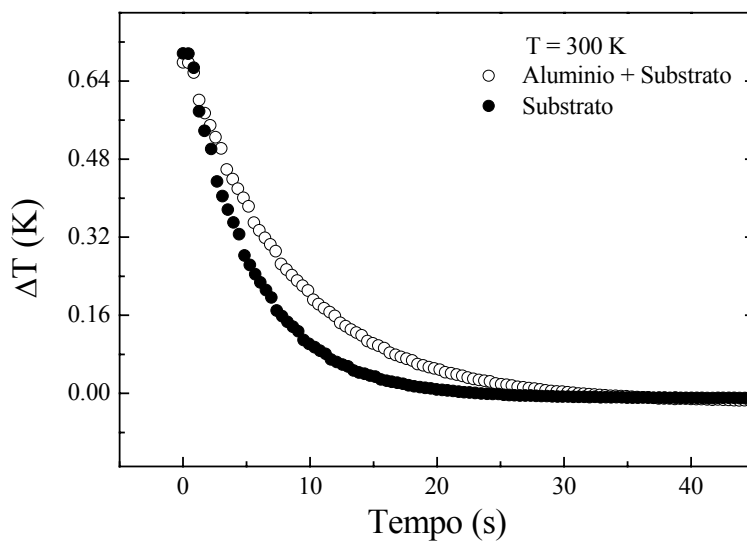


Figura 3.12: Transiente térmico para o substrato e para amostra+substrato.

Antes de realizar os experimentos de calor específico, deve-se calibrar o sistema para saber o valor da potência do laser que chega ao substrato. Para isto, faz-se um conjunto de duas aquisições, a de um transiente para o substrato sem amostra e outro para o substrato com uma amostra padrão. Feito isto, determina-se o valor de ΔT

(variação da temperatura) e τ (tempo de relaxação térmica) para os dois casos. Uma vez conhecidos os valores de ΔT e τ para estas duas situações, os valores de ΔT e τ da amostra podem ser determinados. Como a amostra utilizada para calibração da potência é uma amostra padrão, o valor da capacidade calorífica é conhecido e os valores de ΔT e τ já foram determinados anteriormente, portanto, o valor da potência do laser que chega ao substrato é obtido pela equação (3.15).

3.3.2 Interferometria óptica

Na interferometria óptica, um feixe laser de He-Ne de 3mW é polarizado em uma determinada direção e expandido por uma lente de comprimento focal de 10cm para em seguida incidir quase que perpendicularmente na superfície da amostra. A presença do polarizador na montagem permite a escolha da orientação do campo elétrico do feixe do laser em relação ao eixo da amostra sem a necessidade de movimenta-la. Então as reflexões da primeira e da segunda interface são expandidas por uma segunda lente, e ajustadas de modo a produzir franjas de interferência na posição em que se encontra o detector, conforme mostrado na figura 3.13. Em nossa montagem o controlador de temperatura da marca LakeShore modelo 340 permite variar a temperatura do forno entre ambiente e 450°C, com taxas de aquecimento variando de 0,2°C a 10°C/minuto. O sinal é monitorado utilizando-se um microvôltemetro e transferido para um microcomputador por meio de uma placa tipo GPIB.

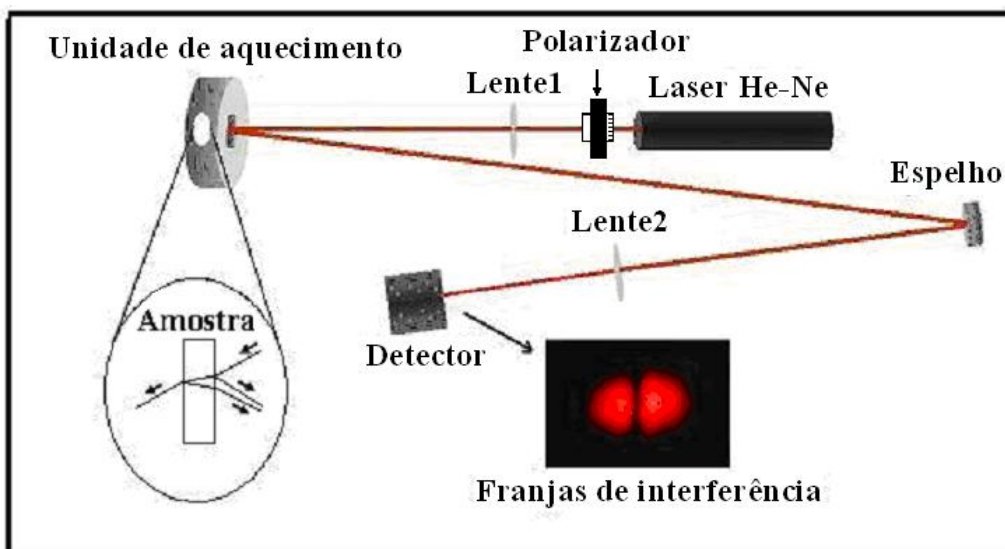


Figura 3.13: Representação da interferometria óptica.

Modelo teórico

A diferença de caminho óptico entre os dois feixes refletidos na primeira e na segunda interface da amostra é dada por [95]:

$$\Delta S = 2nL \quad (3.17)$$

Têm-se máximos de interferência quando esta diferença de caminho óptico é igual a um número inteiro de comprimentos de onda, ou seja:

$$\Delta S = 2nL = \lambda m \quad \text{ou} \quad \frac{\Delta S}{2} = nL = \frac{\lambda}{2} m \quad (3.18)$$

Diferenciando (3.18) em relação a temperatura e dividindo toda a equação por $2L$ tem-se:

$$\frac{1}{2L} \left(\frac{d}{dT} \Delta S \right) = \left(\frac{dn}{dT} \right) + n\alpha = \frac{\lambda}{2L} \left(\frac{dm}{dT} \right) \quad (3.19)$$

em que $\frac{dL}{dT} = \alpha L$, sendo L a espessura e α é o coeficiente de expansão térmica da amostra.

Desta forma tem-se então que:

$$\left(\frac{dS}{dT} \right)_{IO} = \left(\frac{dn}{dT} \right) + n\alpha = \frac{\lambda}{2L} \left(\frac{dm}{dT} \right) \quad (3.20)$$

$$\text{com } \frac{1}{2L} \left(\frac{d}{dT} \Delta S \right) = \left(\frac{dS}{dT} \right)_{IO}$$

O subscrito IO diferencia dS/dT obtido a partir da interferometria óptica daquele obtida a partir da lente térmica.

Portanto, pode-se escrever a variação de caminho óptico da amostra como:

$$\left(\frac{dS}{dT}\right)_{IO} = \frac{\lambda}{2L} \left(\frac{dm}{dT}\right) \quad (3.21)$$

na qual λ é o comprimento de onda do laser utilizado, L é a espessura da amostra e dm é o número de franjas que passam pelo detector no intervalo de temperatura dT . Esta é a equação a ser utilizada para o ajuste dos dados experimentais.

No caso de amostra com anisotropia no coeficiente térmico do caminho óptico deve-se escrever (3.20) na forma:

$$\left(\frac{dS}{dT}\right)_{IO(ij)} = \left(\frac{dn}{dT}\right)_i + n_i \alpha_j = \frac{\lambda}{2L} \left(\frac{dm}{dT}\right) \quad (3.22)$$

sendo $i \neq j = 1, 2, 3$ os eixos A, B e C do cristal respectivamente.

A figura 3.14(a) mostra um interferograma obtido na montagem de interferometria óptica. Em 3.14(b) tem-se mínimos de interferência em função da temperatura. A derivada da curva 3.14(b) multiplicada pela constante $(\lambda/2L)$ fornece o coeficiente térmico do caminho óptico na técnica de interferometria óptica.

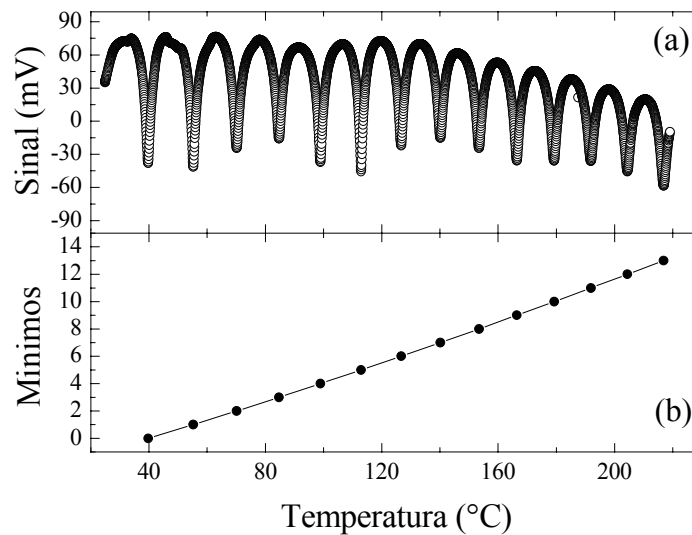


Figura 3.14: (a) Interferograma do $\text{YVO}_4:\text{Nd}^{3+}$ com $E//C$ e $S//B$ e (b) mínimos de interferência em função da temperatura.

3.4 Referências

- [01] Sun, D., Yu, X., Gu, Q., Cryst. Res. Technol. **34** 1255 (1999).
- [02] Nye, J. R., “Physical Properties of Crystals”, Ed. Clarendon Press, Oxford, (1985).
- [03] Panosova, D., Panos, S., Ferroelectrics **320** 59 (2005).
- [04] Novotny, J., Brezina, B., Zelinka, J., Cryst. Res. Technol. **39** 1089 (2004).
- [05] Muralidharam, L., Mohankumar, R., Ushasree, P. M., Jayavel, R., Ramasamy, P., Journal of Crystal Growth **234** 545 (2002).
- [06] Saxena, A., Gupta, V., Sreenivas, K., Journal of Crystal Growth **263** 192 (2004).
- [07] Prokopova, L., Novotny, J., Micka, Z., Malina, V., Cryst. Res. Technol. **36** 1189 (2001).
- [08] Lines, M. E., Glass, A., M., “Principles and Applications of Ferroelectrics and related Materials”, Ed. Clarendon Press, Oxford, (1977).
- [09] Lijewski, S., Goslar, J., Hoffmann, S. K., J. Phys.: Condens. Matter **18** 6159 (2006).
- [10] Hoshino, S., Okaya, Y., Pepinsky, R., Phys. Rev. **115** 323 (1959).
- [11] Hoshino, S., Mitsui, T., Jona, F., Pepinsky, R., Phys. Rev. **107** 1255 (1957).
- [12] Chynoweth, A. G., Phys. Rev. **117** 1235 (1959).
- [13] Batra, A. K., Mohan, D. A., Lal, R. B., Materials Letters **57** 3943 (2003).
- [14] Shi, W., Wang, M., Sun, X., Gu, Q. T., Zhuo, H. S., Fang, C. S., Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials **40** 293 (2000).
- [15] Muralidharam, L., Mohankumar, R., Dhanasekaran, R., Tirupathi, T. H., Jayavel, R., Ramasamy, P., Materials Letters **57** 3291 (2003).
- [16] Aravazhy, S., Jayavel, R., Subramanian, C., Materials Research Bulletins **32** 1503 (1997).
- [17] Arunmozhi, G., Gomes, E. de M., Ribeiro, J. L., Physica B **325** 26 (2000).
- [18] Arunmozhi, G., Jayavel, R., Subramanian, C., Materials Letters **33** 251 (1998).
- [19] Meera, K., Muralidharam, L., Tripathi, A., K., Dhanasekaran, R., Ramasamy, P., Journal of Crystal Growth **260** 414 (2004).
- [20] Mihaylova, E., J. Phys. Chem. Solids **59** 141 (1998).
- [21] Tsujimi, Y., Matsui, T., Furuta, H., Yagi, T., Phys. Rev. B **59** 28 (1999).
- [22] Ganesan, S., Acta Cryst. **15** 81 (1962).
- [23] Ehses, K-H, Ferroelectrics **25** 577 (1980).

- [24] Andriyevskii, B. V., Mishchishin, O. Ya., Kuriyak, V. Yu., Romanyuk, N. N., *Crystallography Reports* **44** 475 (1999).
- [25] Myshchysyn, O., Andriyevsky, B., Romanyuk, M., *Condensed Matter Physics* **2 3(19)** 509 (1999).
- [26] Girnyk, I. S., Kushnir, O. S., Shopa, R. Y., *Ferroelectrics* **317** 75 (2005).
- [27] Yamaguchi, T., Nakatani, N., Kikuta, T., Kurihama, T., Mitsui, T., Seimiya, Y., Yoshizawa, S., Shimizu, F., Takashige, M., *Ferroelectrics* **337** 69 (2006).
- [28] Glass, A. M., *J. Appl. Phys.* **40** 4699 (1969).
- [29] Neurogoankar, R. R., Kalisher, M. H., Lim, T. C., Staples, E. J., Keester, K. L., *Mater. Res. Bull.* **15** 1235 (1980).
- [30] Neurogoankar, R. R., Cory, W. K., Oliver, J. R., *Ferroelectrics* **51** 3 (1983).
- [31] Fisher, B., Cronin-Golomb, M., White, J. O., Yariv, A., Neurogoankar, R. R., *Appl. Phys. Lett.* **40** 863 (1982).
- [32] Salamon, G., Miller, M. J., Clark III, W. W., Wood, G. L., Sharp, E. J., *Opt. Commun.* **59** 417 (1986).
- [33] Neurogoankar, R. R., Cory, W. K., *J. Opt. Soc. Am. B* **3** 274 (1986).
- [34] Abrahams, S. C., Jamieson, P. B., Bernstein, J. L., *J. Chem. Phys.* **54** 2355 (1971).
- [35] Zhu, Y. Y., Fu, J. S., Xiao, R. F., Wong, G. K. L., *Appl. Phys. Lett.* **73** 768 (1997).
- [36] Kawai, S., Ogawa, T., Lee, H. S., DeMattei, R. C., Feigelson, R. S., *Appl. Phys. Lett.* **73** 768 (1998).
- [37] Venturini, E. L., Spencer, E. G., Lenzo, P. V., Ballman, A. A., *J. Appl. Phys.* **39** 343 (1968).
- [38] Lehnen, P., Kleemann, W., Woike, Th., Pankrath, R., *Eur. Phys. J. B* **14** 633 (2000).
- [39] Ewbank, M. D., Neurgaonkar, R. R., Cory, W. K., *J. Appl. Phys.* **62** 374 (1987).
- [40] Bhalla, A. S., Guo, R., Cross, L. E., Burns, G., Dacol, F. H., Neurogoankar, R. R., *Phys. Rev. B* **36** 2030 (1987).
- [41] Aggarwal, R. L., Ripin, D. J., Ochoa, J. R., Fan, T. Y., *J. Appl. Phys.* **98** 103514 (2005).
- [42] Jewell, J. M., Aggarwal, I. D., *J. Non-Cryst. Solids* **142** 260 (1992).
- [43] Abbate, G., Attanasio, A., Bernine, U., Ragozzino, E., Somma, F., *J. Phys. D: Appl. Phys.* **9** 1945 (1976).
- [44] Qadri, S. B., Bellotti, J. A., Ganzarella, A., Wu, D. H., *Appl. Phys. Lett.* **86** 251914 (2005).

- [45] Qadri, S. B., Bellotti, J. A., Ganzarella, A., Wieting, T., Wu, D. H., Appl. Phys. Lett. **89** 222911 (2006).
- [46] Ramirez, M. O., Romero, J. J., Molina, P., Bausa, L. E., Appl. Phys. B **81** 827 (2005).
- [47] Van Uitert, L. G., Linares, R. C., Soden, R. R., Ballman, J. Chem. Phys. **36** 702 (1962).
- [48] O'Connor, J. R., Appl. Phys. Lett. **9** 407 (1966).
- [49] Miller, S. A., Caspers, H. H., Rast, H. E., Phys. Rev. **168** 964 (1967).
- [50] Erdei, S., Jim, B. M., Ainger, F. W., J. Cryst. Growth **174** 328 (1997).
- [51] Ermeneux, F. S., Goutaudier, C., Moncorge, R., Cohen-Adad, M, T., Bettinelli, M., Cavalli, E., Optical Materials **13** 193 (1999).
- [52] Shonai, T., Higuchi, M., Kodaira, K., Materials Research Bulletin **35** 225 (2000).
- [53] Huang, C-H., Chen, J-C., Hu, C., J. Cryst. Growth **211** 237 (2000).
- [54] Reyes Ardila, D., de Camargo, A. S. S., Andreetta, J. P., Nunes, L. A. O., J. Cryst. Growth **233** 253 (2001).
- [55] Hur, M. G., Yang, W. S., Suh, S. J., Ivanov, M. A., Kochurikhin, V. V., Yoon, D. H., J. Cryst. Growth **237-239** 745 (2002).
- [56] Zhang, S., Wu, X., Yan, X., Ni, D., Song, Y., J. Cryst. Growth **247** 428 (2003).
- [57] Wu, S., Wang, G., Xiea, J., J. Cryst. Growth **266** 496 (2004).
- [58] Mukhopadhyay, P. K., George, J., Ranganathan, K., Sharma, S. K., Nathan, T. P. S., Optics & Laser Technology **34** 253 (2002).
- [59] Sato, Y., Taira, T., IEEE – J. of Selected Topics in Quantum Electronics, **11** 613 (2005).
- [60] Pfistner, C., Weber, R., Weber, H. P., Merazzi, S., Gruber, R., IEEE-J. Quant. Electron. **30** 1605 (1994).
- [61] Andrade, A. A., Lima, S. M., Pilla, V., Sampaio, J. A., Catunda, T., Baesso, M. L., Rev. Sci. Instrum. **74** 857 (2003).
- [62] Chen, Y. F., Lan, Y. P., Appl. Phys. B **74** 415 (2002).
- [63] Di Lieto, A., Minguzzi, P., Pirastu, A., Sanguinetti, S., Magni, V., Appl. Phys. B **75** 463 (2002).
- [64] Minassian, A., Thompson, B., Damzen, M. J., Appl. Phys. B **76** 341 (2003).
- [65] Agnesi, A., Dell'acqua, S., Appl. Phys. B **76** 351 (2003).
- [66] Mukhopadhyay, P. K., Alsous, M. B., Ranganathan, K., Sharma, S. K., Gupta, P. K., George, J., Nathan, T. P. S., Appl. Phys. B **79** 713 (2004).

- [67] Fan, Y-X., He, J-L., Wang, Y-G., Liu, S., Wang, H-T., Ma, X-Y., Appl. Phys. Lett. **86** 101103 (2005).
- [68] Di Lieto, A., Minguzzi, P., Pirastu, A., Magni, V., IEEE – J. Quantum Electronics **39** 903 (2003).
- [69] Chen, Y. F., Huang, T. M., Wang, C. L., Lee, L. J., Wang, S. C., Optics Communications **152** 319 (1998).
- [70] Chen, Y. F., Lee, L. J., Huang, T. M., Wang, C. L., Optics Communications **163** 198 (1999).
- [71] Sennaroglu, A., Optics Communications **164** 191 (1999).
- [72] Li, C., Song, J., Shen, D., Xu, J., Ueda, K., Optics Communications **186** 245 (2000).
- [73] Damzen, M. J., Trew, M., Rosas, E., Crofts, G. J., Optics Communications **196** 237 (2001).
- [74] Garcia-Lopez, J. H., Aboites, V., Kir'yanov, A. V., Damzen, M. J., Minassian, A., Optics Communications **218** 155 (2003).
- [75] Shi, P., Li, D., Zhang, H., Wang, Y., Du, K., Optics Communications **229** 349 (2004).
- [76] Minassian, A., Danzen, M. J., Optics Communications **230** 191 (2004).
- [77] Minassian, A., Thompson, B., Danzen, M. J., Optics Communications **245** 295 (2005).
- [78] Yang, J., Liu, J., He, J., Optik **115** 538 (2004).
- [79] Pavel, N., Taira, T., Furuhashi, M., Optics & Laser Technology **30** 275 (1998).
- [80] Zhang, H., Chao, M., Gao, M., Zhang, L., Yao, J., Optics & Laser Technology **35** 445 (2003).
- [81] Liu, J., Yang, J., He, J., Optics & Laser Technology **35** 431 (2003).
- [82] Zhou, R., Zhang, B., Ding, X., Cai, Z., Wen, W., Wang, P., Yao, J., Optics Express **13** 5818 (2005).
- [83] Zhang, H. J., Zhu, L., Meng, X. L., Yang, Z. H., Wang, C. Q., Yu, W. T., Chow, Y. T., Lu, M. K., Crystal Research and Technology **34** 1011 (1999).
- [84] Peng, X., Asundi, A., Chen, Y., Xiong, Z., Appl. Optics **40** 1396 (2001).
- [85] Bermudez G., J. C., Pinto-Robledo, V. J., Kir'yanov, A. V., Damzen. M. J., Optics Communications **210** 75 (2002).
- [86] Mukhopadhyay, P. K., George, J., Ranganathan, K., Sharma, S. K., Nathan, T. P. S., Optics & Laser Technology **34** 253 (2002).
- [87] Sato, Y., Taira, T., Optics Express **14** 10528 (2006).

- [88] Xia, H. R., Meng, X. L., Guo, M., Zhu, L., Zhang, H. J., Wang, J. Y., *J. Appl. Phys.* **88** 5134 (2000).
- [89] Koechner, W., “Springer Series in Optical Sciences, Solid-State Laser Engineering”, 4th Ed. (1996).
- [90] Sigman, A. E., “Introduction to Lasers and Masers”, 2nd Ed., McGraw-Hill, New York, (1971).
- [91] Bachmann, R., DiSalvo, F. J., Geballe, T. H., Greene, R. L., Howard, R. E., King, C. N., Kirsh, H. C., Lee, K. N., Schwall, R. E., Thomas, H. U., Zubek, R. B., *Rev. Sci. Instrum.* **43** 205 (1972).
- [92] Hatta, I., *Rev. Sci. Instrum.* **50** 292 (1979).
- [93] Azechi, L. S., da Costa, R. F., Medina, A. N., e Gandra, F. C. G., *Revista de Física Aplicada e Instrumentação* **10** 70 (1995).
- [94] Medina, A. N., Caldeira, A. M. F., Bento, A. C., Baesso, M. L., Sampaio, J. A., Catunda, T., Gandra, F. G., *J of Non-Cryst. Solids* **304** 299 (2002).
- [95] Fan, T. Y., Daneu, J. L., *Applied optics* **37** 1635 (1998).

Capítulo 4

Resultados e discussão

4.1 Resultados das amostras TGS:Cr³⁺ na temperatura ambiente

A primeira tentativa de experimento de lente térmica na amostra de TGS pura foi realizada com uma potência para o laser de excitação de 2 Watts, focalizado em uma área de $5 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2$. No entanto, o baixo coeficiente de absorção óptica desta amostra em 514,5nm, da ordem de 10^{-5} cm^{-1} , impediu a obtenção do sinal.

O próximo passo foi realizar os experimentos em uma amostra dopada com íons de Cr³⁺. O espectro de absorção óptica desta amostra dopada foi obtido via espectroscopia fotoacústica, conforme mostra a Figura 4.1. A banda de absorção centrada na região de 280 nm, de acordo com a literatura, é atribuída aos íons de Cr³⁺ na estrutura do cristal [01].

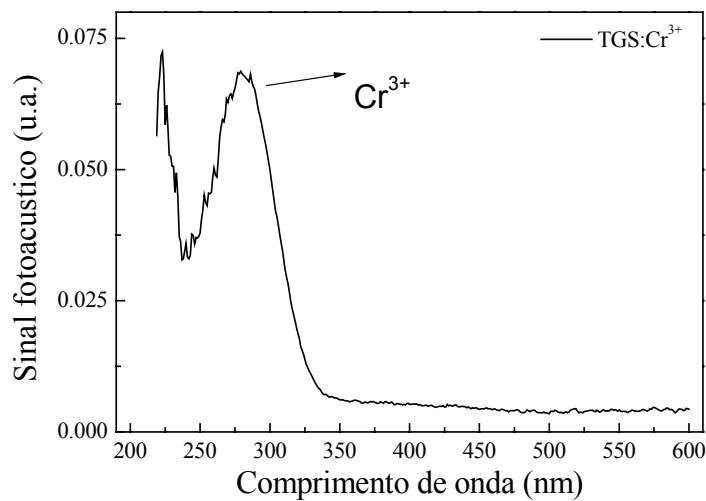


Figura 4.1: Espectro de absorção óptica do TGS dopado com cromo.

Embora a absorção dos íons Cr³⁺ ocorra na região de 300 nm, com este processo de dopagem o sinal de lente térmica pôde ser induzido mesmo para potências de excitação inferiores a 100 mW. Portanto, os resultados apresentados a seguir foram obtidos em medidas realizadas nas amostras dopadas com cromo.

Os experimentos foram então realizados nos monocristais de TGS dopados com Cr³⁺, monocristais que tem estrutura monoclínica com anisotropia nas suas propriedades

ópticas e térmicas. Como o modelo de lente térmica foi desenvolvido para materiais isotrópicos, realizamos as medidas com o campo elétrico dos feixes dos lasers de prova e de excitação, que são polarizados e paralelos entre si, orientados nas direções dos eixos do cristal, de acordo com o descrito na seção 3.2. Portanto, quando nos referimos à configuração $\mathbf{E} // \mathbf{B}$ e $\mathbf{S} // \mathbf{A}$, significa que os campos elétricos dos lasers estão polarizados na direção paralela ao eixo \mathbf{B} do cristal, e que a direção de propagação dos mesmos é ao longo do eixo \mathbf{A} . A figura 4.2 mostra um esquema de duas orientações, ilustrando dois possíveis planos de incidência dos feixes. Estas são as orientações dos eixos para as medidas na primeira das duas amostras estudadas, amostra TGS:Cr³⁺-(1). Esta amostra tem a dimensão de 2x4x4 mm³ para os eixos \mathbf{A} , \mathbf{B} e \mathbf{C} , respectivamente e \mathbf{S} é o vetor propagação.

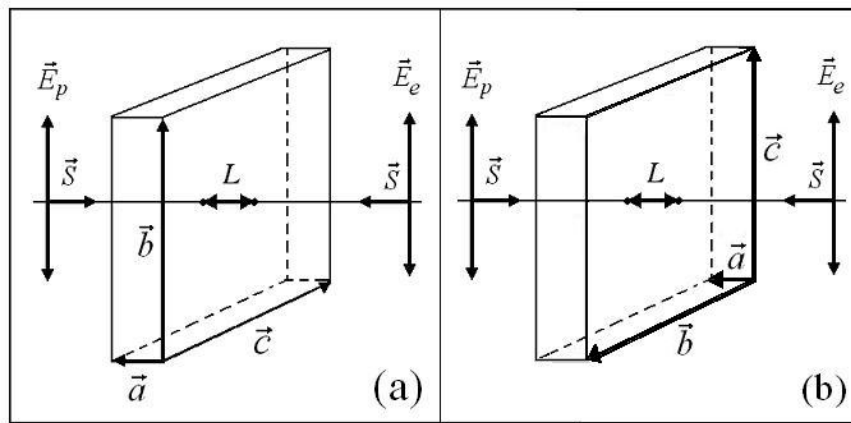


Figura 4.2: Posicionamento da amostra do cristal TGS:Cr³⁺-(1) em relação à orientação do campo elétrico dos feixes dos lasers de excitação e de prova (a) com $\mathbf{E} // \mathbf{B}$ e $\mathbf{S} // \mathbf{A}$ e (b) com $\mathbf{E} // \mathbf{C}$ e $\mathbf{S} // \mathbf{A}$.

O monocristal TGS:Cr³⁺-(2) é uma outra amostra do cristal de TGS:Cr³⁺ que foi cortada de modo a se obter os eixos \mathbf{A} e \mathbf{B} no plano de incidência dos feixes, e com a direção de propagação dos mesmos ao longo do eixo \mathbf{C} . A dimensão desta amostra é de 4x5x1,6 mm³ para os eixos \mathbf{A} , \mathbf{B} e \mathbf{C} , respectivamente. Com estas duas amostras foi possível realizar as medidas de lente térmica com os campos elétricos dos feixes orientados em cada um dos três eixos do cristal, em experimentos independentes. É importante ressaltar que o ângulo entre os eixos \mathbf{A} e \mathbf{C} é de aproximadamente 110°, o que significa que a propagação dos feixes lasers ao longo de \mathbf{C} não é exatamente paralela a este eixo, mas orientada de um ângulo em torno de 20° em relação a \mathbf{C} .

Nas Figuras 4.3 e 4.4 estão representados os transientes de lente térmica das amostras TGS:Cr³⁺-(1) e TGS:Cr³⁺-(2), respectivamente, obtidos na temperatura ambiente.

O transiente 4.3(a) foi obtido na configuração $E//B$ e $S//A$ com potência de 81mW, o da figura 4.3(b) na configuração $E//C$ e $S//A$ com potência de 73mW, o da figura 4.4(a) na configuração $E//A$ e $S//C$ com potência de 28mW e o da figura 4.4(b) na configuração $E//B$ e $S//C$ com potência de 162mW. Na amostra TGS:Cr³⁺-(1) os transientes mostram que o coeficiente térmico do caminho óptico $(dS/dT)_{LT}$ é negativo para o campo elétrico nos dois eixos, enquanto que em TGS:Cr³⁺-(2) $(dS/dT)_{LT}$ é negativo com E no eixo B e positivo com E no eixo A . Em todos os transientes das Figuras 4.3 e 4.4 as curvas sólidas representam o ajuste realizado com a equação (1.44), a partir do qual são obtidos os parâmetros experimentais da espectroscopia de lente térmica, θ e t_c . A partir dos valores de t_c , a difusividade térmica é obtida pela equação (1.14), $D = (\omega_e^2 / 4t_c)$. A tabela 1.1 mostra os dados obtidos com o experimento de lente térmica nas quatro configurações utilizadas. A tabela mostra ainda o valor experimental do calor específico determinado via calorimetria de relaxação térmica, a densidade obtida da literatura e a condutividade térmica que foi calculada a partir da equação (1.12) $k = D\rho C_p$, utilizando estes dados. Para efeito de comparação, a tabela mostra os resultados da difusividade térmica [02] e do calor específico da amostra de TGS pura [03] obtidos da literatura, além dos valores da condutividade térmica para o TGS dopado com Lu, da na referência [04]. O alto grau de espalhamento de luz deste cristal impediu a determinação precisa do coeficiente de absorção óptica.

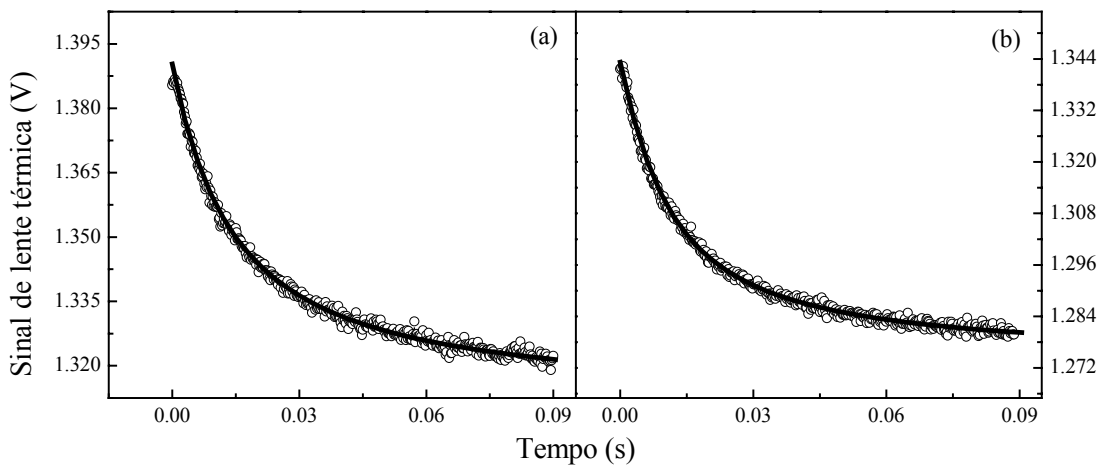
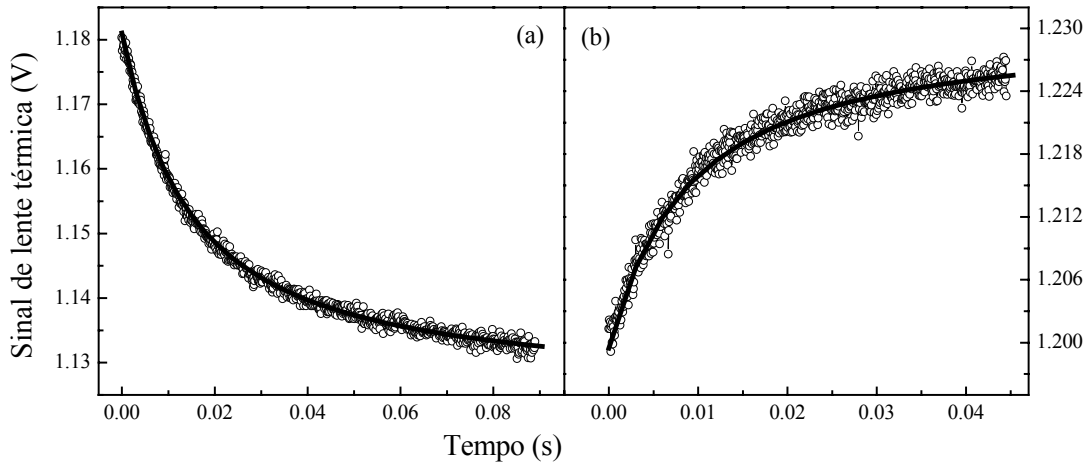


Figura 4.3: Transientes da amostra TGS:Cr³⁺-(1) obtidos nas configurações (a) com $E//B$ e $S//A$ e potência de 81mW e (b) com $E//C$ e $S//A$ e potência de 73mW.



Fig

ura 4.4: Transientes da amostra TGS:Cr³⁺-(2) obtidos nas configurações (a) com $E//B$ e $S//C$ e potência de 28mW e (b) com $E//A$ e $S//C$ e potência de 162mW. Aqui C não é perpendicular à A .

Tabela 1.1: Propriedades ópticas e térmicas do monocristal TGS:Cr³⁺ obtidos na temperatura ambiente

	TGS:Cr ³⁺ -(1) $E//B$ e $S//A$ *	TGS:Cr ³⁺ -(1) $E//C$ e $S//A$ *	TGS:Cr ³⁺ -(2) $E//B$ e $S//C$ *	TGS:Cr ³⁺ -(2) $E//A$ e $S//C$ *
θ / PL (Wcm) ⁻¹	(5,1 ± 0,2)	(3,2 ± 0,1)	(14,4 ± 0,6)	(-1,7 ± 0,1)
t_c (s)	(12,4 ± 0,5) · 10 ⁻³	(1,8 ± 0,1) · 10 ⁻³	(12,2 ± 0,5) · 10 ⁻³	(9,6 ± 0,4) · 10 ⁻³
D (cm ² /s)	(2,1 ± 0,2) · 10 ⁻³	(3,3 ± 0,3) · 10 ⁻³	(2,1 ± 0,2) · 10 ⁻³	(3,5 ± 0,3) · 10 ⁻³
D (cm ² /s) ^a	2,7 · 10 ⁻³	2,5 · 10 ⁻³	2,7 · 10 ⁻³	3,4 · 10 ⁻³
C_p (J/gK)	(1,48 ± 0,06)	(1,48 ± 0,06)	(1,48 ± 0,06)	(1,48 ± 0,06)
C_p (J/gK) ^b	1,86	1,86	1,86	1,86
ρ (g/cm ³) ^d	(1,69)	(1,69)	(1,69)	(1,69)
k (W/cmK)	(5,2 ± 0,6) · 10 ⁻³	(8,3 ± 0,9) · 10 ⁻³	(5,3 ± 0,6) · 10 ⁻³	(8,9 ± 0,9) · 10 ⁻³
k (W/cmK) ^c	19,2 · 10 ⁻³	33,4 · 10 ⁻³	19,2 · 10 ⁻²	—

* Como o ângulo entre os eixos A e C no TGS é 110°, a expansão da amostra não é paralela aos eixos A ou C , mas orientada em um ângulo de 20° em relação a estes.

^a TGS puro Ref. [02]

^b TGS puro Ref. [03]

^c TGS dopado com 4,5% de Lu Ref. [04]

^d TGS puro Ref. [05]

O par de resultados da difusividade térmica de $2,1 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ e de $3,3 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ para as orientações $E//B$ e $S//A$ e $E//C$ e $S//A$, assim como o de $2,1 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ e de $3,5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ para as orientações $E//B$ e $S//C$ e $E//A$ e $S//C$ indicam que o procedimento de se girar o cristal em relação à orientação do campo elétrico dos lasers resultou, nas duas

amostras, na obtenção da difusividade térmica para a referida orientação do campo elétrico. É importante lembrar que a lente térmica é gerada a partir da difusão de calor na direção radial do feixe laser, ou seja, perpendicular à direção de propagação do feixe laser. Assim, em cada configuração para a orientação dos dois lasers em relação à amostra, esperava-se obter um valor efetivo para os valores da difusividade térmica referentes aos dois eixos do monocristal contidos no plano de incidência do feixe. Em outras palavras, a rotação da amostra no plano perpendicular ao feixe não deveria mudar o resultado experimental deste parâmetro. No entanto, conforme mencionado, os resultados mostram que a anisotropia desta propriedade é obtida ao se girar a amostra. Para eliminar equívocos experimentais, dois novos testes foram realizados. No primeiro, com a amostra na configuração TGS:Cr³⁺-(1), foram realizadas medidas para três orientações, a saber, $E//B$ e $S//A$; $E//45^\circ$ e $S//A$; $E//C$ e $S//A$. Os transientes para as três orientações estão mostrados na Fig. 4.5. Nota-se a confirmação de que ao girar o cristal a forma do transiente muda, com conseqüente alteração nos valores do parâmetro t_c , já que visualmente as curvas mostram que o intervalo de tempo necessário para atingir o estado estacionário varia para cada orientação. Os resultados ajustados e mostrados na tabela 1.2 mostram que o valor da difusividade térmica para o ângulo $E//45^\circ$ e $S//A$ é intermediário em relação aqueles dos outros dois eixos.

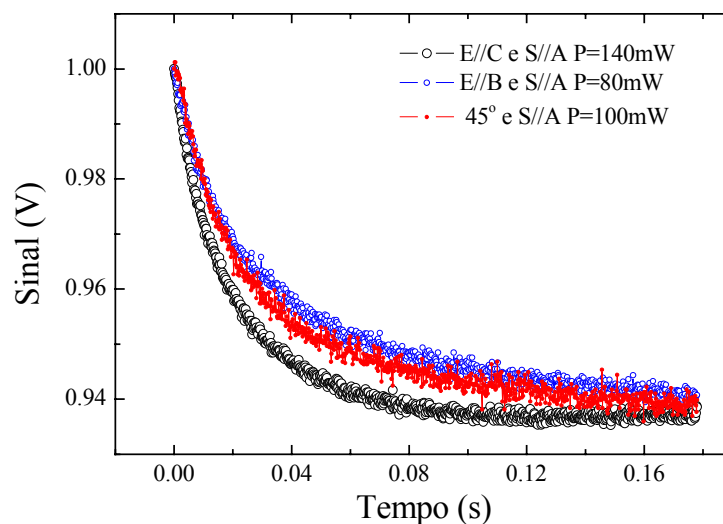


Figura 4.5. Transientes de lente térmica para três orientações diferentes do cristal TGS:Cr³⁺-(1) nas direções $E//B$ e $S//A$; $E//45^\circ$ e $S//A$; $E//C$ e $S//A$.

Tabela 1.2: Valores de θ/PL e da difusividade térmica para três orientações do campo elétrico E dos feixes em relação aos eixos do cristal TGS:Cr³⁺ - (1)

	TGS:Cr ³⁺ 1 $E//B$ e $S//A$	TGS:Cr ³⁺ 1 $E//45^\circ$ e $S//A$	TGS:Cr ³⁺ 1 $E//C$ e $S//A$
θ/PL (Wcm) ⁻¹	(6,0±0,4)	(5,0±0,3)	(3,5±0,2)
D (cm ² /s)	(2,1±0,2)·10 ⁻³	(2,6±0,2)·10 ⁻³	(3,4±0,3)·10 ⁻³

Um segundo teste foi realizado com uma amostra de TGS dopada com Fe³⁺. Neste caso, as medidas foram realizadas em oito ângulos diferentes. Não foi possível identificar os planos de orientação deste cristal pela técnica de Raios-X, portanto, esta medida só foi realizada para obtermos uma maior evidência sobre a influência da rotação do cristal em relação à polarização do feixe em termos dos valores da difusividade térmica. Os resultados mostrados na Figura 4.6 reforçam mais uma vez que a difusividade térmica obtida com a lente térmica reflete a orientação do campo elétrico dos lasers em relação aos planos do cristal.

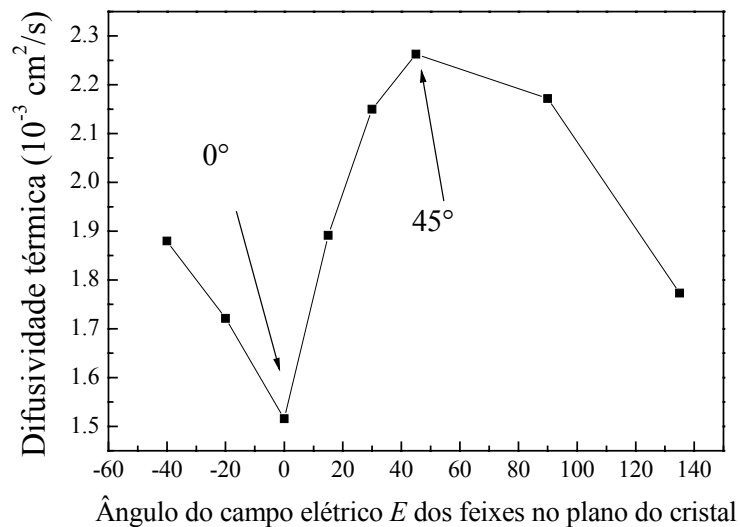


Figura 4.6: Difusividade térmica em função do ângulo entre o campo elétrico E dos feixes lasers e os eixos do cristal de TGS:Fe³⁺. Não foi possível identificar os eixos deste cristal.

Portanto, estes resultados indicam que o transiente da lente térmica parece ser governado pela difusividade térmica na direção da polarização dos feixes. Se por um lado se trata de um resultado muito útil porque permite a obtenção da anisotropia da amostra diretamente a partir da medida, por outro desperta a atenção para a necessidade de mudança

no desenvolvimento do modelo teórico da lente térmica para contemplar estes efeitos de orientação já na solução da equação de difusão de calor que gera o perfil de temperatura na amostra. Tendo como base as evidências experimentais apresentadas, adotaremos neste trabalho que os parâmetros medidos (D e θ/PL) são governados pela direção de polarização dos dois feixes lasers. A partir de agora, as nomenclaturas desses parâmetros serão rotuladas com as respectivas orientações.

Uma vez considerado que a difusividade térmica medida se refere àquela na direção do campo elétrico dos lasers, os resultados mostrados na tabela 1.1 mostram que ao se comparar os dados deste trabalho para a amostra de TGS dopada com Cr^{3+} com aqueles do TGS puro da referência 02, nota-se que o valor medido de D para a direção $E//C$ e $S//A$ é maior do que o valor para a direção $E//B$ e $S//C$, ao contrário do que ocorre para a amostra pura. Este aumento significativo do valor de $D_{//C}$ ao longo do eixo C (para a amostra com Cr^{3+}), também foi observado anteriormente para o TGS dopado com Lu [04]. Para esta comparação utilizamos os dados da condutividade térmica desta amostra mostrados na tabela 1.1, que mostra um valor bem maior para este parâmetro na direção C em relação ao eixo B . Uma possível explicação para este resultado pode ser obtida se considerarmos que os íons de Cr^{3+} formam ligação covalente com a estrutura do cristal, conforme mostrado no Capítulo 3, e assim podem reduzir o espaçamento interatômico. O espaçamento interatômico ao longo do eixo C pode ser mais sensível à presença deste íon porque o coeficiente de expansão térmica da amostra pura nesta direção na temperatura ambiente é positivo e da ordem de 10^{-4} [06], ao contrário do que ocorre para este parâmetro nas outras direções do cristal, ao longo dos eixos A e B , que são negativos e menores. Como consequência, a difusividade térmica pode aumentar na direção C para as amostras dopadas se comparadas com o TGS puro, conforme observado em nossas medidas.

O calor específico do TGS puro descrito na referência [03] é 25% maior do que o do TGS: Cr^{3+} obtido neste trabalho, e ainda, o valor da condutividade térmica do TGS:Lu da referência [04] é aproximadamente 4 vezes maior do que o nosso valor mostrado na tabela 1.1 para os eixos B e C do monocristal dopado com Cr^{3+} .

Finalmente, para analisar o comportamento de θ/PL utilizaremos a equação do parâmetro θ descrita no capítulo 1:

$$\theta = -\frac{P_e A_e l_0}{k \lambda_p} \left(\frac{dS}{dT} \right)_{LT}$$

Assim, como adotado para os resultados da difusividade térmica, consideraremos os parâmetros A_e , k e $(dS/dT)_{LT}$ como anisotrópicos. Os parâmetros A_e e k que contribuem para os valores de θ/PL são aqueles nas direções do campo elétrico dos feixes nas respectivas medidas. No entanto, o parâmetro $(dS/dT)_{LT}$ demanda uma análise mais detalhada. Para tanto, seja a equação para $(dS/dT)_{LT}$ medido com a lente térmica em um meio isotrópico:

$$\left(\frac{ds}{dT} \right)_{LT} = \frac{dn}{dT} + \alpha(n-1)(1+\nu) + \frac{1}{4} n^3 Y \alpha (q_{\parallel} + q_{\perp}) \quad (4.1)$$

Em que ν é o coeficiente de Poisson (se um corpo sofrer uma dilatação será produzido na direção perpendicular ao alongamento uma contração transversal. Se tomarmos a razão entre o alongamento relativo $\Delta l/l$ e a contração transversal $\Delta d/d$ têm-se o coeficiente de Poisson ν), Y é o módulo de Young e q_{\parallel} e q_{\perp} são os coeficientes de stress óptico na direção paralela e perpendicular à propagação do feixe, respectivamente. O termo da direita da equação (4.1) pode ser desprezado quando a amostra tem formato de um disco, ou seja, quando a espessura é menor do que o seu diâmetro. Como esta condição é obedecida para as amostras utilizadas nas medidas de lente térmica, significa que podemos reescrever esta equação como:

$$\left(\frac{ds}{dT} \right)_{LT} = \frac{dn}{dT} + \alpha(n-1)(1+\nu) \quad (4.2)$$

Ao considerar a anisotropia o parâmetro $(dS/dT)_{LT}$ fica escrito como:

$$\left(\frac{dS}{dT} \right)_{LT} = \left(\frac{dn}{dT} \right)_{\parallel E} + \alpha_{\parallel S} (n_{\parallel E} - 1)(1+\nu) \quad (4.3)$$

E o parâmetro (θ/P) :

$$\left(\frac{\theta}{P}\right)_{ij} = \frac{A_{//E}L}{k_{//E}\lambda_p} \phi \left(\left(\frac{dn}{dT}\right)_{//E} + \alpha_{//S}(n_{//E} - 1)(1 + \nu) \right) \quad (4.4)$$

Com o índice $//E$ representando (dn/dT) na direção de polarização do feixe (i) e $//S$ o coeficiente de expansão térmica na direção paralela à propagação do feixe (j).

Portanto, $(\theta/PL)_{ij}$ ser positivo ou negativo, conforme mostra a tabela 1.1, dependerá do sinal de $(dS/dT)_{LT}$, que depende da combinação dos valores dos parâmetros (dn/dT) e α . Esta análise será feita com mais detalhes na próxima secção a partir dos resultados em função da temperatura.

4.2 Resultados das amostras TGS:Cr³⁺ em função da temperatura

Os experimentos de lente térmica em função da temperatura foram realizados no intervalo entre 25°C e 65°C, assim como o da calorimetria de relaxação térmica para a determinação do calor específico. Neste intervalo o cristal de TGS apresenta uma transição de fase na região de 50°C, dependendo se a amostra é pura ou dopada [07-09]. Nesta transição o cristal passa do estado ferroelétrico para o estado paraelétrico. No TGS puro a temperatura desta transição é 49°C [07-10]. Não encontramos na literatura informações sobre as propriedades ópticas e térmicas como condutividade térmica, coeficiente térmico do índice de refração e coeficiente de expansão térmica do TGS dopado. No entanto, para o TGS puro estas grandezas físicas já foram determinadas por diferentes métodos [02,04,06,10-14], e serão utilizadas na análise dos nossos resultados.

A figura 4.7 mostra o comportamento do parâmetro $(\theta/P)_{BA}$ em função da temperatura da amostra TGS:Cr³⁺-(1) na configuração $E//B$ e $S//A$. A temperatura da transição de fase para esta amostra na configuração $E//B$ e $S//A$, obtida a partir da referida figura, é em 44,8°C. Nesta região o parâmetro $(\theta/P)_{BA}$ aumenta de $0,51W^{-1}$ na região do mínimo para aproximadamente $1,35W^{-1}$ no entorno do final da transição. O erro é $\pm 6\%$ em todo o intervalo da medida.

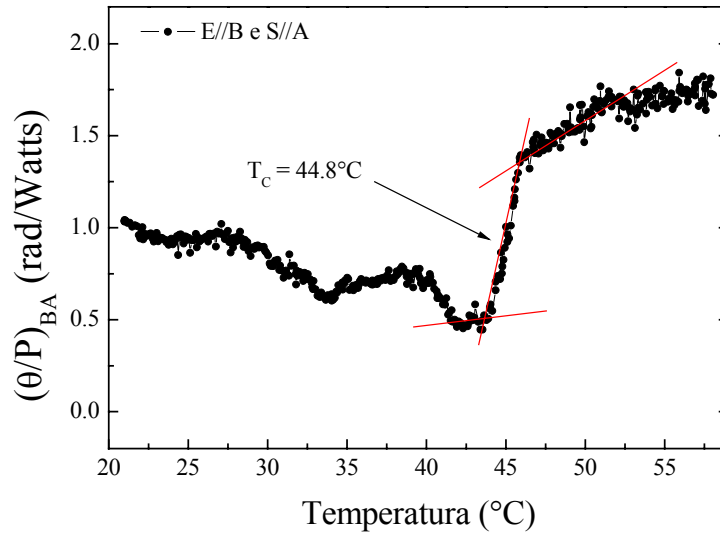


Figura 4.7: $(\theta/P)_{BA}(T)$ da amostra de TGS:Cr³⁺-(1) na configuração *E//B* e *S//A*. O erro é de $\pm 6\%$.

A figura 4.8 mostra o comportamento da difusividade térmica em função da temperatura desta amostra na configuração *E//B* e *S//A*, a partir da qual a temperatura da transição é obtida em torno de 45°C , conforme mostrado na figura. Na região pré-transição a difusividade térmica tem uma mudança de tendência de diminuir com T , e aumenta até atingir um máximo, para em seguida diminuir de $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ para $1,4 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ no final da transição. Na verdade, esta variação em $D_{//B}(T)$ na região da transição não era esperada e ocorreu em função do ângulo de alinhamento do campo elétrico utilizado estar orientado a cerca de 20° do eixo *B*, conforme veremos mais adiante. Isto ocorreu em função da dificuldade para orientar os eixos. Como veremos, e ainda de acordo com a literatura [02], este eixo é o único deste monocristal que não mostra variação em $D(T)$ na região da transição. O erro é da ordem de $\pm 8\%$ em todo intervalo da medida.

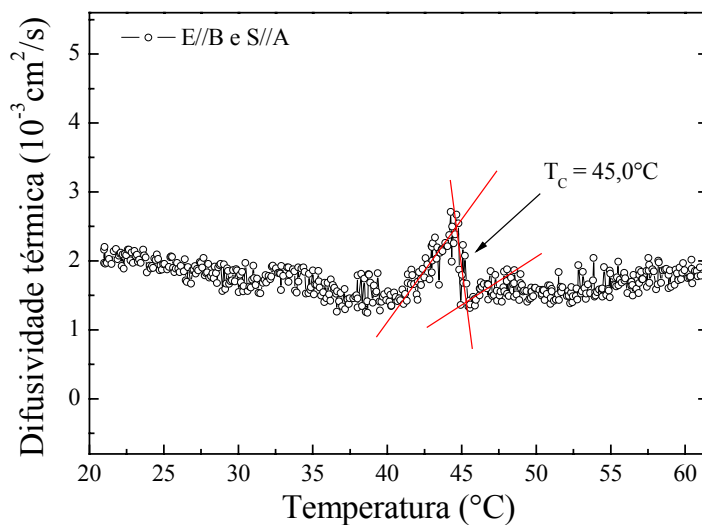


Figura 4.8: $D_{//B}(T)$ da amostra TGS:Cr³⁺-(1) na configuração $E//B$ e $S//A$.

A figura 4.9 mostra o comportamento do parâmetro $(\theta/P)_{CA}$ em função da temperatura desta mesma amostra TGS:Cr³⁺-(1) na configuração $E//C$ e $S//A$. A transição de fase foi observada em 45,9°C, em que $(\theta/P)_{CA}$ varia de 0,37W⁻¹ até 1,38W⁻¹, no final da transição. O erro é $\pm 6\%$ em todo o intervalo da medida.

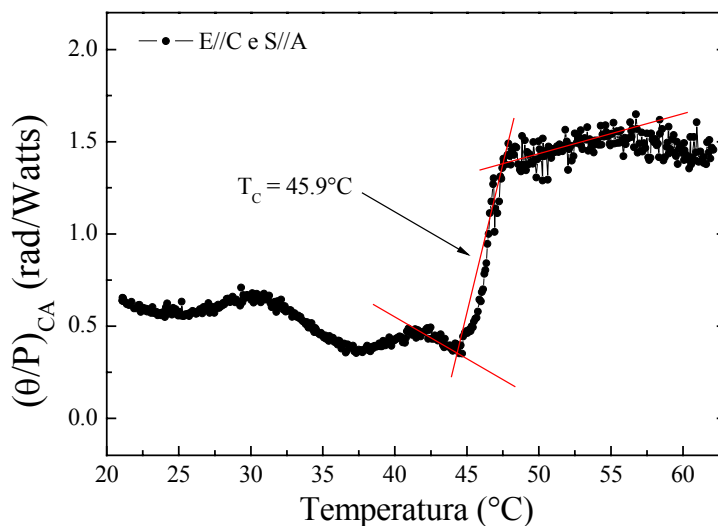


Figura 4.9: $(\theta/P)_{CA}(T)$ da amostra TGS:Cr³⁺-(1) na configuração $E//C$ e $S//A$. A barra de erro da medida é $\pm 6\%$ em todo o intervalo.

A figura 4.10 mostra o comportamento da difusividade térmica da amostra TGS:Cr³⁺-(1) na configuração $E//C$ e $S//A$. Nesta orientação, este parâmetro tem uma tendência de aumento monotônico até aproximadamente 44°C, para em seguida atingir um mínimo, com a transição ocorrendo em 45,7 °C. Após a transição, os valores de $D_{//C}$ têm uma tendência de queda aproximadamente linear. O erro é $\pm 8\%$ em todo o intervalo da medida.

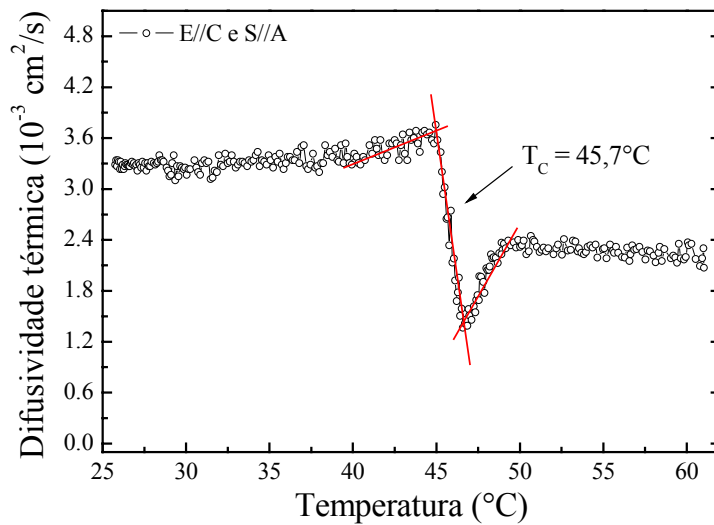


Figura 4.10: Valores de $D_{//C}(T)$ da amostra TGS:Cr³⁺-(1) na configuração $E//C$ e $S//A$.

A figura 4.11 mostra o comportamento do parâmetro $(\theta/P)_{AC}(T)$ da amostra TGS:Cr³⁺-(2) na configuração $E//A$ e $S//C$. Nesta amostra o acoplamento dos eixos do cristal com o campo elétrico dos lasers foi facilitado pela birrefringência. Quando o campo do laser estava exatamente no meio dos dois eixos, dois feixes emergiam da amostra com aproximadamente a mesma intensidade. Portanto, para acoplar o eixo com o campo bastou girar a amostra até zerar um dos feixes. A amostra foi orientada também por meio de medida de difração de Raios-X, mas o alinhamento seria mais difícil não fora a birrefringência produzida pelo cristal. Nesta configuração com $E//A$ o coeficiente térmico do caminho óptico é positivo, ao contrário de quando temos $E//B$ em que $(dS/dT)_{LT(BC)}$ é negativo, do mesmo modo como ocorreu para as duas configurações para a amostra

TGS:Cr³⁺-(1). Novamente, nota-se uma variação significativa de $(\theta/P)_{AC}(T)$ na região de transição. O erro é $\pm 6\%$ em todo o intervalo da medida.

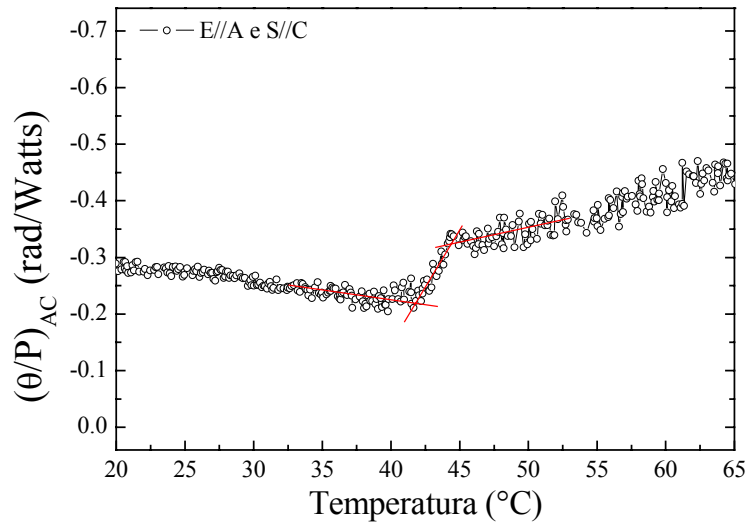


Figura 4.11: $(\theta/P)_{AC}(T)$ para a amostra TGS:Cr³⁺-(2) na configuração *E//A* e *S//C*.

A figura 4.12 mostra a difusividade térmica em função da temperatura para esta configuração *E//A* e *S//C*, em que a transição ocorre em 45°C. O erro é $\pm 8\%$ em todo o intervalo da medida.

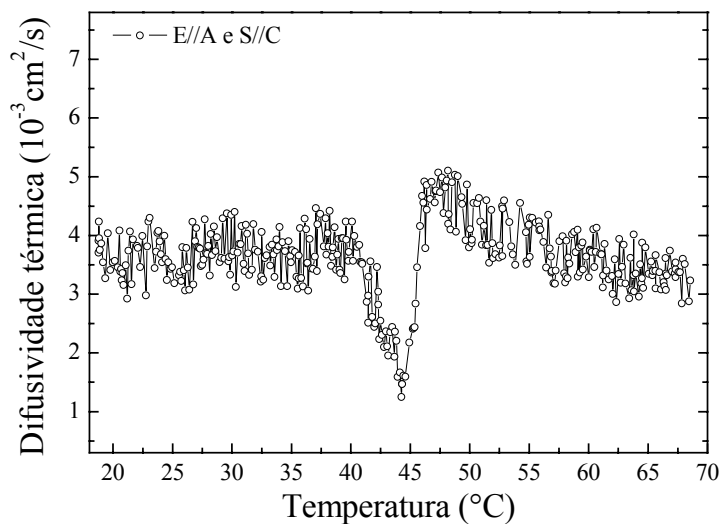


Figura 4.12: Valores de $D_{//A}(T)$ da amostra TGS:Cr³⁺-(2) na configuração *E//A* e *S//C*.

A figura 4.13 mostra o parâmetro $(\theta/P)_{BC}$ em função da temperatura na configuração $E//B$ e $S//C$. Observa-se que o coeficiente térmico do caminho óptico inverteu de sinal, em relação à medida feita com $E//A$, uma vez que aqui $(\theta/P)_{BC}$ é positivo. Nesta configuração $(dS/dT)_{LT(BC)}$ é negativo em todo o intervalo de temperatura. O valor do parâmetro $(\theta/P)_{BC}$ também é muito maior nesta configuração em relação a $E//B$, aproximadamente 8 vezes. É importante lembrar que esta orientação coincide com a direção de polarização do cristal. Mais uma vez, a transição é observada na região de 45 °C. O erro é $\pm 6\%$ em todo o intervalo da medida.

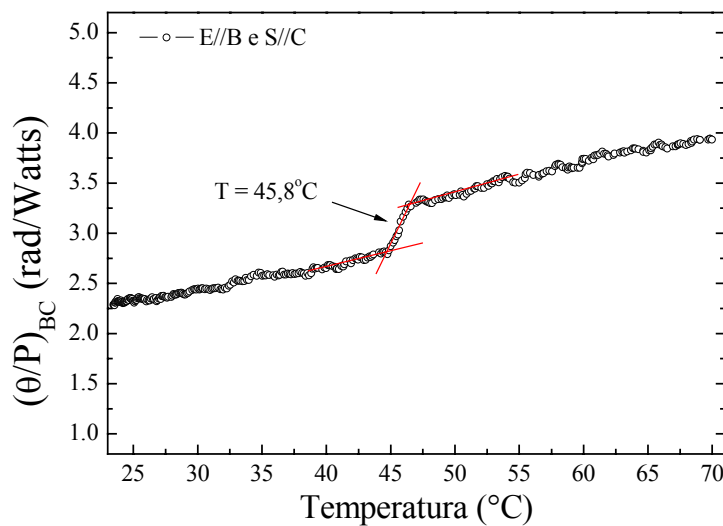


Figura 4.13: $(\theta/P)_{BC}(T)$ da amostra TGS:Cr³⁺-(2) na configuração $E//B$ e $S//C$.

A figura 4.14 mostra a difusividade térmica do TGS:Cr³⁺-(2) na configuração $E//B$ e $S//C$. Nesta configuração não há mudança aparente na difusividade térmica na transição de fase. Conforme descrito anteriormente, este comportamento também foi observado por Tsujimi [02] na amostra de TGS não dopada. O comportamento de $D_{//B}(T)$ com a temperatura é semelhante ao da figura 4.8 para $E//B$ e $S//A$, exceto pela não ocorrência de mudanças na transição. Como mencionado anteriormente, nesta configuração o acoplamento do eixo da amostra com o campo elétrico do laser, foi facilitado pela birrefringência. O erro é $\pm 8\%$ em todo o intervalo da medida.

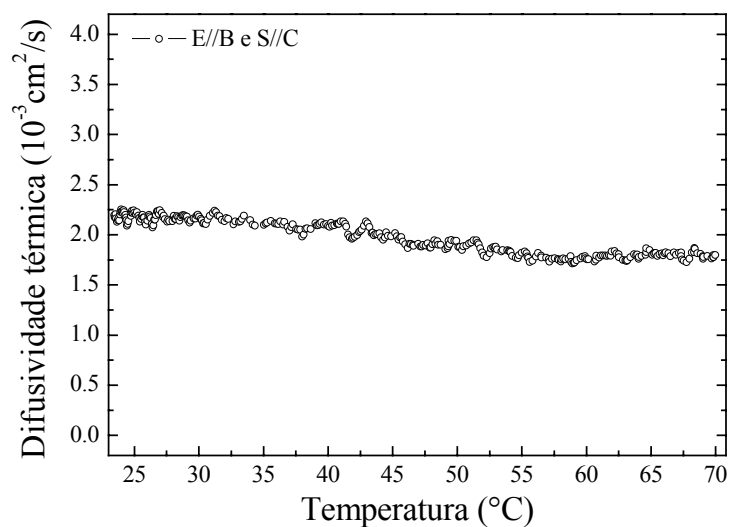


Figura 4.14: Valores de $D_{//B}(T)$ da amostra TGS:Cr³⁺-(2) na configuração **E//B** e **S//C**.

Para efeito de comparação, a figura 4.15 apresenta os dados da difusividade térmica do TGS puro em função da temperatura, obtidos por Tsujimi [02]. Neste trabalho foram obtidas as difusividades térmicas nos eixos **A**, **B** e **C**. Nota-se que, embora seja para a amostra dopada, nossos resultados têm o mesmo comportamento com a temperatura da amostra de TGS não dopada.

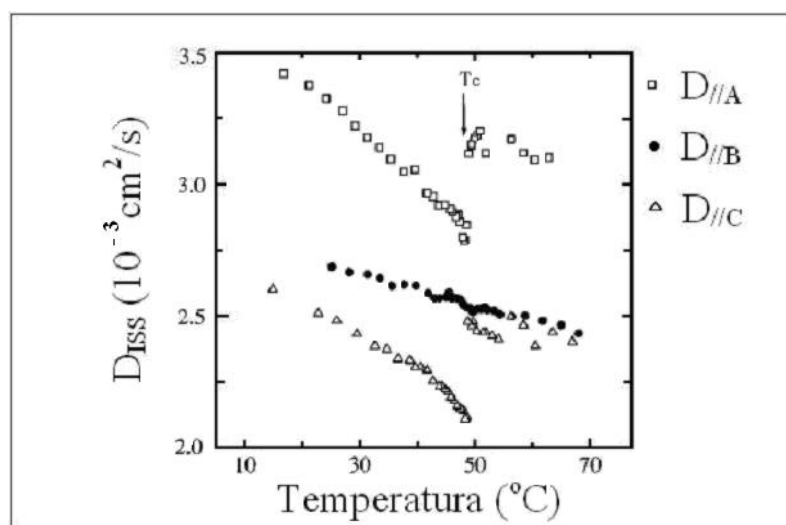


Figura 4.15: Difusividade térmica do TGS puro obtida por Tsujimi [02].

A figura 4.16 mostra os resultados em função da temperatura das medidas do calor específico do TGS não dopado e dopado com Cr^{3+} , obtidos neste trabalho. A barra de erro é de $\pm 4\%$ em todo o intervalo de temperatura. Na amostra não dopada a transição ocorre em $48,2^\circ\text{C}$ e na dopada com Cr^{3+} em $46,9^\circ\text{C}$. As figuras 4.17 e 4.18 mostram os dados digitalizados do calor específico do TGS não dopado obtidos da literatura. Em temperatura ambiente obtivemos o valor $C_p = 1,5\text{J/gK}$ para o TGS não dopado, enquanto que na literatura os valores são $C_p = 1,9\text{J/gK}$ [03] e $C_p = 0,97\text{J/gK}$ [15].

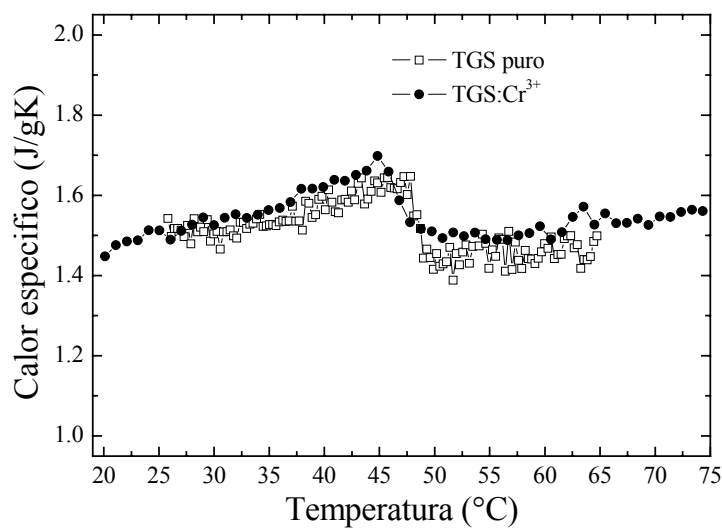


Figura 4.16: Calor específico em função da temperatura do TGS puro e TGS: Cr^{3+} , medidos neste trabalho.

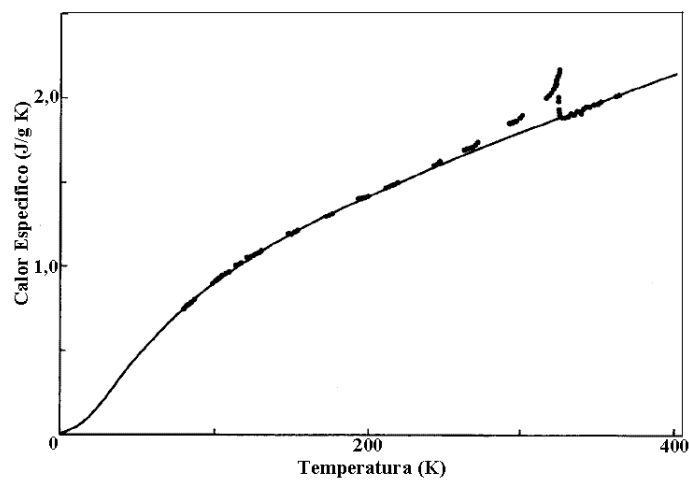


Figura 4.17: Calor específico do TGS não dopado obtido da referência [03].

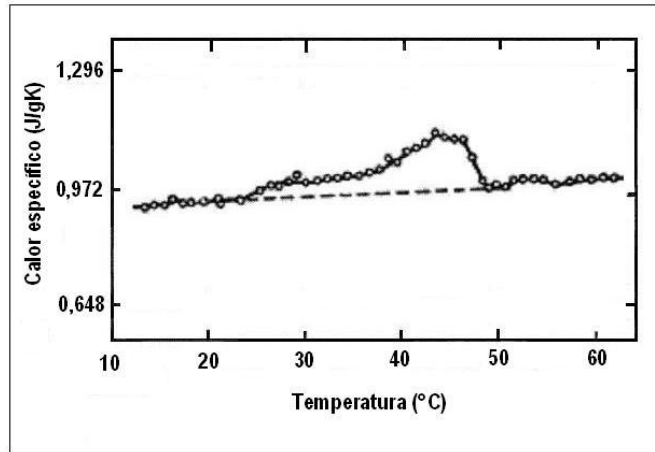


Figura 4.18: Calor específico do TGS não dopado obtido da literatura [15].

Utilizando os resultados obtidos para a difusividade térmica e o calor específico do TGS:Cr³⁺, juntamente com a densidade obtida na literatura, calculamos a condutividade térmica em função da temperatura do TGS dopado com Cr³⁺, conforme mostra a figura 4.19. A barra de erro é da ordem de ±12% em todo o intervalo de temperatura.

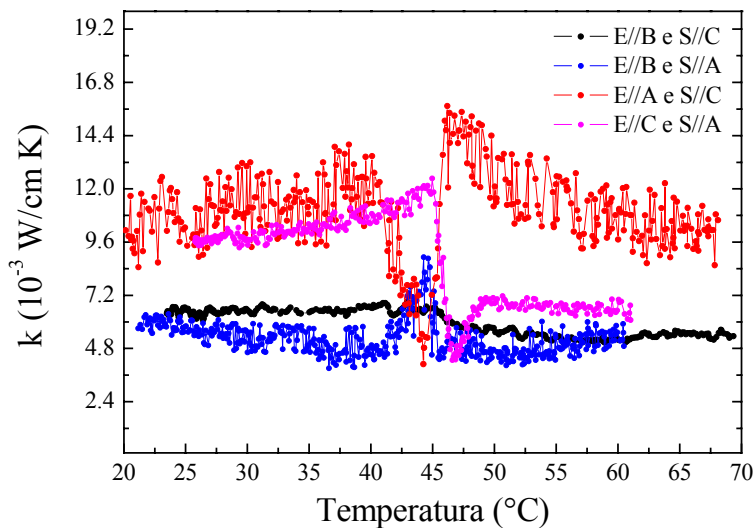


Figura 4.19: Condutividade térmica do TGS:Cr³⁺ para as configurações estudadas.

Nota-se que o comportamento de $k(T)$ é muito parecido com os de $D(T)$, haja vista que as variações no calor específico são pequenas. Os valores de $k(T)$ serão importantes para a análise de $\theta/PL(T)$, como veremos a seguir.

Para uma análise mais detalhada destes resultados utilizamos a equação $(dS/dT)_{LT} = (dn/dT)_{||E} + \alpha(n_{||E} - 1)(1 + \nu)$, e a partir dos dados da condutividade térmica e de $(\theta\lambda_p k/PL)(T)$ determinamos o comportamento de $A\phi(dS/dT)_{LT}$ em função da temperatura para todas as orientações estudadas, como segue:

a. para $E//A$ e $S//C$

Neste caso tem-se $(dS/dT)_{LT(AC)}$, que significa escrever este parâmetro como:

$$(dS/dT)_{LT(AC)} = (n_A - 1)(1 + \nu)\alpha_C + (dn_A/dT)$$

A figura 4.20 mostra que $A_{||A}\phi(dS/dT)_{LT(AC)} > 0$ em todo intervalo de temperatura, uma vez que o coeficiente de absorção óptica $A_{||A}$ não deve variar com T , e ainda não inverte de sinal.

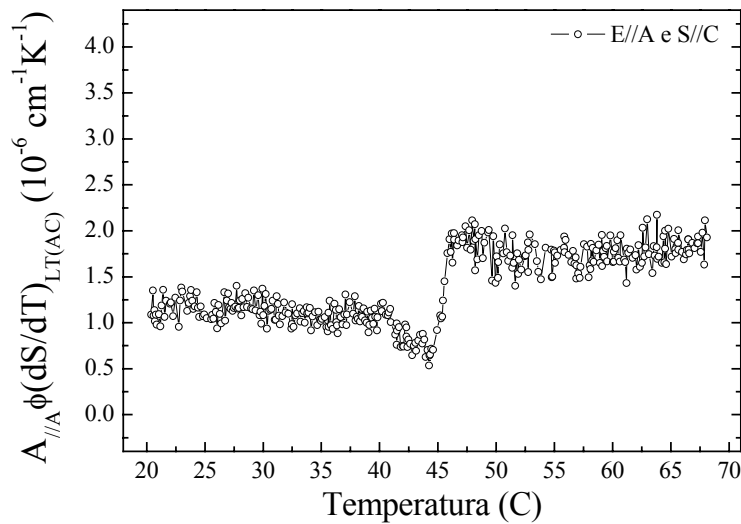


Figura 4.20: $A_{||A}\phi(dS/dT)_{LT(AC)}(T)$ para a orientação $E//A$ e $S//C$.

Portanto, sabendo que $n_A = 1,5$ e que $\nu = 0,3$, resulta que o termo $(n_A - 1)(1 + \nu)\alpha_C \approx 0,65\alpha_C$.

Para auxiliar na análise utilizamos os dados do coeficiente de expansão térmica para o TGS não dopado determinados recentemente por Yamaguchi [06], como mostra a Figura 4.21.

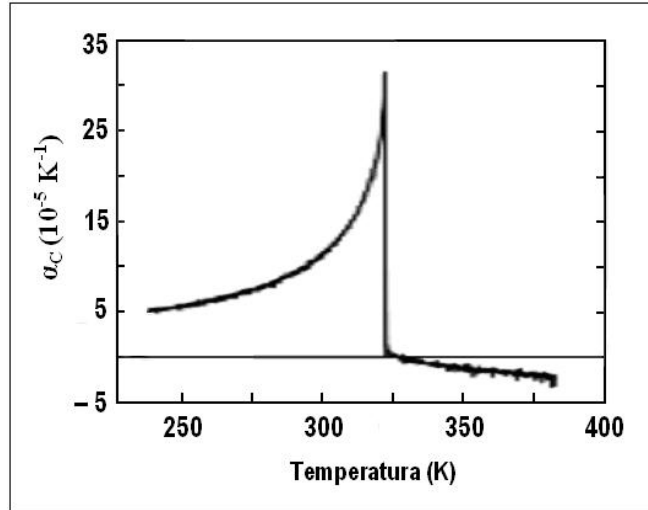


Figura 4.21: Coeficiente de expansão térmica na direção C para o TGS não dopado [06].

O valor do termo $(n_A - 1)(1 + \nu)\alpha_C \approx 0,65\alpha_C$ que compõem $(dS/dT)_{LT(AC)}$ no pico da transição (T_C) é aproximadamente três vezes maior do que o valor em temperatura ambiente, e é positivo em todo o intervalo abaixo de T_C (Fig. 4.21). Neste caso se o outro termo que compõe $(dS/dT)_{LT(AC)}$, o (dn_A/dT) , for positivo, então entre temperatura ambiente e T_C deveríamos ter um aumento em $A_{//A}\phi(dS/dT)_{LT(AC)}$. Como o valor de $A_{//A}\phi(dS/dT)_{LT(AC)}$ decresce neste intervalo de temperatura (Fig. 4.20), então:

$$(dn_A/dT) < 0$$

Acima de T_C , conforme mostra a figura 4.21, tem-se que $(n_A - 1)(1 + \nu)\alpha_C \approx 0,65\alpha_C < 0$. Como para temperaturas acima de T_C $A_{//A}\phi(dS/dT)_{LT(AC)}$ da lente térmica continua sendo positivo, significa que obrigatoriamente $(dn_A/dT) > 0$ e também que $(dn_A/dT) \gg |0,65\alpha_C|$. Isto implica que os dados de lente térmica mostram que deve haver inversão em (dn_A/dT) ao passar por T_C .

Em comparação com técnicas interferométricas, este resultado é relevante porque dá a garantia de não haver equívoco em relação ao sinal de $(dS/dT)_{LT(AC)}$ ser positivo. Para que fosse negativo, o transiente deveria mudar de convergente para divergente, o que não ocorreu durante as medidas realizadas nesta configuração.

b. para $E//B$ e $S//C$

A partir do mesmo procedimento adotado na análise do item a, tem-se neste caso $(dS/dT)_{LT(BC)}$, que significa este parâmetro ser escrito como:

$$(dS/dT)_{BC} = (n_B - 1)(1 + \nu)\alpha_C + (dn_B/dT)$$

A figura 4.22 mostra que $A_{//B}\phi(dS/dT)_{LT(BC)} < 0$ em todo intervalo de temperatura.

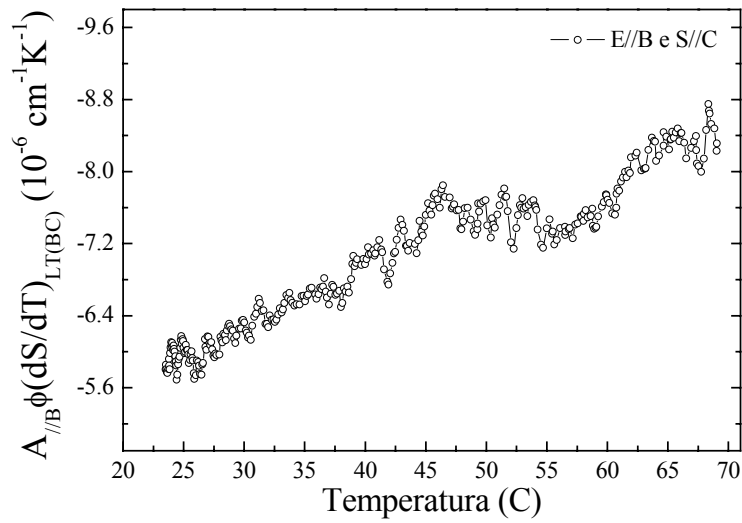


Figura 4.22: $A_{//B}\phi(dS/dT)_{LT(BC)}(T)$ para a orientação $E//B$ e $S//C$.

Sabendo que $n_B = 1,5$ e que $\nu = 0,3$, resulta que $(n_B - 1)(1 + \nu)\alpha_C \approx 0,65\alpha_C$.

Assim, com α_C positivo (Fig. 4.21) para as temperaturas abaixo de T_C , tem-se $(n_B - 1)(1 + \nu)\alpha_C \approx 0,65\alpha_C > 0$. Uma vez que o sinal de $A_{//B}\phi(dS/dT)_{LT(BC)}$ é negativo

(Fig. 4.22), então $(dn_B/dT) < 0$ e ainda $|(dn_B/dT)| \gg 0,65\alpha_C$. Para a região acima de T_C , tem-se que $(n_B - 1)(1 + \nu)\alpha_C \approx 0,65\alpha_C < 0$. Logo, como $A_{//B}\phi(dS/dT)_{LT(BC)}$ da medida continua negativo acima de T_C , e o termo $0,65\alpha_C$ sendo pequeno e negativo, provavelmente resulta em $(dn_B/dT) < 0$.

c. para $E//B$ e $S//A$

Neste caso, o eixo de propagação dos feixes é na direção A . Portanto, tem-se $(dS/dT)_{LT(BA)} = (n_B - 1)(1 + \nu)\alpha_A + (dn_B/dT)$.

A Figura 4.23 mostra que $A_{//B}\phi(dS/dT)_{LT(BA)}$ é negativo em todo intervalo de temperatura medido.

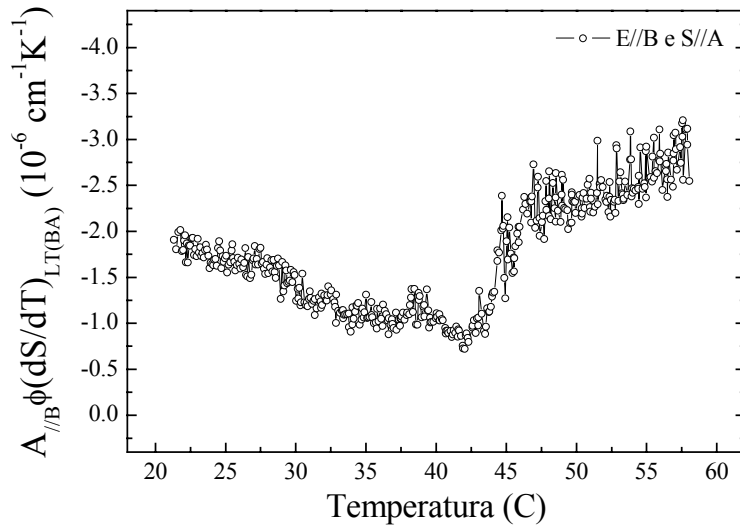


Figura 4.23: $A_{//B}\phi(dS/dT)_{LT(BA)}(T)$ para a orientação $E//B$ e $S//A$.

Nesta orientação é necessário utilizar os valores do coeficiente de expansão térmica ao longo do eixo A . Os resultados da referência [06] estão mostrados na Figura 4.24.

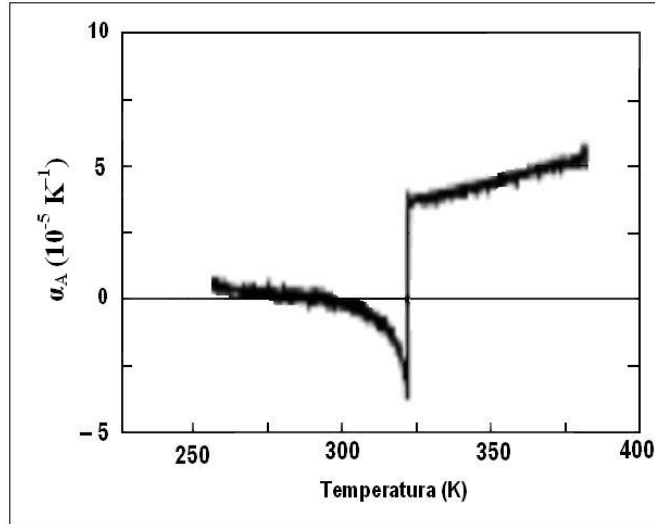


Figura 4.24: Coeficiente de expansão térmica na direção A para o TGS não dopado [06].

A partir da figura 4.24 nota-se que abaixo de T_C $(n_B - 1)(1 + \nu)\alpha_A \approx 0,65\alpha_A < 0$. Como o valor do termo acima é pequeno, devemos ter também $(dn_B/dT) < 0$, consistente com o que se observa na Figura 4.22.

Acima de T_C tem-se $(n_B - 1)(1 + \nu)\alpha_A \approx 0,65\alpha_A > 0$. Como o sinal de $A_{//B}\phi(dS/dT)_{LT(BA)}$ da LT continua negativo, devemos ter $(dn_B/dT) < 0$ e ainda $|(dn_B/dT)| \gg 0,65\alpha_A$, que concorda com a análise feita para a região acima de T_C na Figura 4.22.

d. para $E//C$ e $S//A$

Nesta configuração o eixo de propagação dos feixes também é na direção A . Portanto, tem-se $(dS/dT)_{LT(CA)} = (n_C - 1)(1 + \nu)\alpha_A + (dn_C/dT)$

A Figura 4.25 mostra que $A_{//C}\phi(dS/dT)_{LT(CA)}$ também é negativo em todo intervalo de temperatura medido.

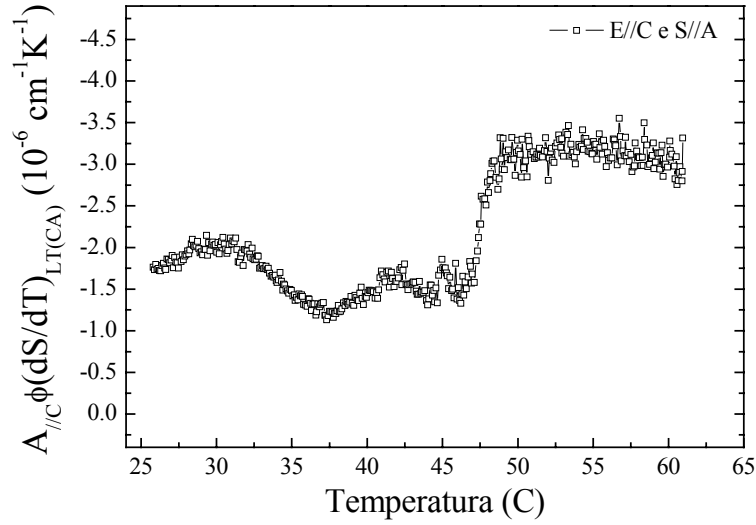


Figura 4.25: $A_{//C} \phi(dS/dT)_{LT(CA)}(T)$ para a orientação $E//C$ e $S//A$.

Novamente utilizaremos os valores do coeficiente de expansão térmica na direção A , mostrado na Figura 4.24, para avaliar o comportamento de $A_{//C} \phi(dS/dT)_{LT(CA)}$. Nota-se que abaixo de T_C tem-se: $(n_C - 1)(1 + \nu)\alpha_A \approx 0,65\alpha_A < 0$. Como o valor do termo acima é pequeno, devemos ter também: $(dn_C/dT) < 0$. Acima de T_C temos: $(n_C - 1)(1 + \nu)\alpha_A \approx 0,65\alpha_A > 0$.

Logo, como os valores medidos, Figura 4.25, continuam sendo negativo nas regiões de altas temperaturas, devemos ter $(dn_C/dT) < 0$ e $|(dn_C/dT)| \gg 0,65\alpha_A$.

Estes resultados apresentados nos itens a, b, c e d mostraram que os dados de lente térmica, ou seja, $(\theta/PL)_{ij}(T)$ na transição dependem das variações abruptas que ocorrem no comportamento da condutividade térmica, do parâmetro (dn/dT) e especialmente do coeficiente de expansão térmica.

4.3 Resultados para a amostra de SBN:Nd³⁺ na temperatura ambiente

Conforme descrito no capítulo 3, o monocristal SBN tem estrutura uniaxial com dimensões 3x3x2,65 mm³ nos eixos *A*, *B* e *C*, respectivamente. A anisotropia nas propriedades ocorre quando se compara os eixos *A* e *B* com *C*, ou seja, as propriedades dos eixos *A* e *B* são isotrópicas. Os experimentos foram realizados com os feixes lasers se propagando ao longo dos eixos *B* (*S//B*) ou *C* (*S//C*) e com o campo elétrico dos feixes dos lasers paralelos aos eixos *A* (*E//A*) ou *C* (*E//C*).

4.3.1 Configuração *E//A* e *S//C*

A figura 4.26 mostra o transiente de lente térmica obtido em temperatura ambiente e com potência de excitação de 160mW na configuração *E//A* e *S//C*. A curva sólida representa o ajuste realizado via equação (1.44), resultando em $(\theta)_{AC} = (-5,7 \pm 0,2) \cdot 10^{-2}$ rad e $t_C = (9,1 \pm 0,4) \cdot 10^{-3}$ s. A difusividade térmica obtida com a relação (1.14), utilizando-se $\omega_E = (117 \pm 4) \cdot 10^{-4}$ cm, foi $D_{//A} = (3,8 \pm 0,3) \cdot 10^{-3}$ cm²/s. Este valor é aproximadamente 50% menor do que aquele para este parâmetro ao longo do eixo *A* no monocristal de SBN52 não dopado, que é de $D_{//A} = 6,7 \cdot 10^{-3}$ cm²/s [16]. A nosso ver esta diferença é muito grande para ser atribuída ao fato de nossa amostra ser dopada com Nd³⁺. Voltaremos nessa análise mais adiante na apresentação das medidas em função da temperatura.

O valor do calor específico medido neste trabalho foi de $C_p = (0,46 \pm 0,02)$ J/gK. Este resultado está em bom acordo com aqueles dos monocristais não dopados SBN52, $C_p = 0,47$ J/gK, e SBN67, $C_p = 0,48$ J/gK, medidos na referencia [16] e ainda com $C_p = 0,44$ J/gK para o SBN61 dopado com Ce [17]. Utilizando o valor do calor específico medido e a densidade de $\rho = 5,4$ g/cm³ [17] na relação (1.12) $k = D\rho C_p$, a condutividade térmica na configuração *E//A* e *S//C* foi calculada, obtendo-se $k_{//A} = (9 \pm 1) \cdot 10^{-3}$ W/cmK. Como reflexo do valor da difusividade térmica, a condutividade térmica no eixo *A*

calculada também é 50% menor do que aquela para o SBN52 não dopado, determinado na referência [16] como sendo $k_{//A} = 17,1 \cdot 10^{-3} \text{ W/cmK}$.

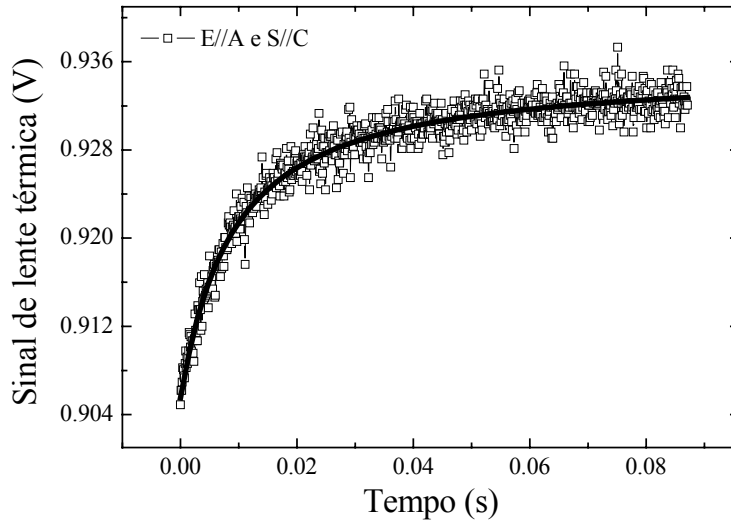


Fig. 4.26: Sinal de lente térmica em temperatura ambiente para o monocristal SBN:Nd³⁺ com $E//A$ e $S//C$.

O coeficiente de absorção óptica desta amostra em 514nm foi medido via transmissão de luz como sendo $A_{//A} = (2,8 \pm 0,2) \cdot 10^{-1} \text{ cm}^{-1}$ e a eficiência quântica de fluorescência $\eta_F = 0,9$ [18]. Utilizando estes valores na equação (1.46) o coeficiente térmico do caminho óptico medido pela lente térmica foi calculado, resultando em $(dS/dT)_{LT(AC)} = (5 \pm 1) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. A partir da medida com a interferometria óptica obtivemos o $(dS/dT)_{IO(AC)} = (8,1 \pm 0,4) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

Estes parâmetros $(dS/dT)_{LT}$ e $(dS/dT)_{IO}$ diferem entre si pela ocorrência de dilatação ou contração adicional da amostra ao longo da linha de calor gerada pelo laser, no caso da lente térmica. Isto não acontece nas medidas com a interferometria óptica porque o aquecimento neste caso é realizado pelo forno e, portanto, é homogêneo. A Fig. 4.27 ilustra os dois casos.

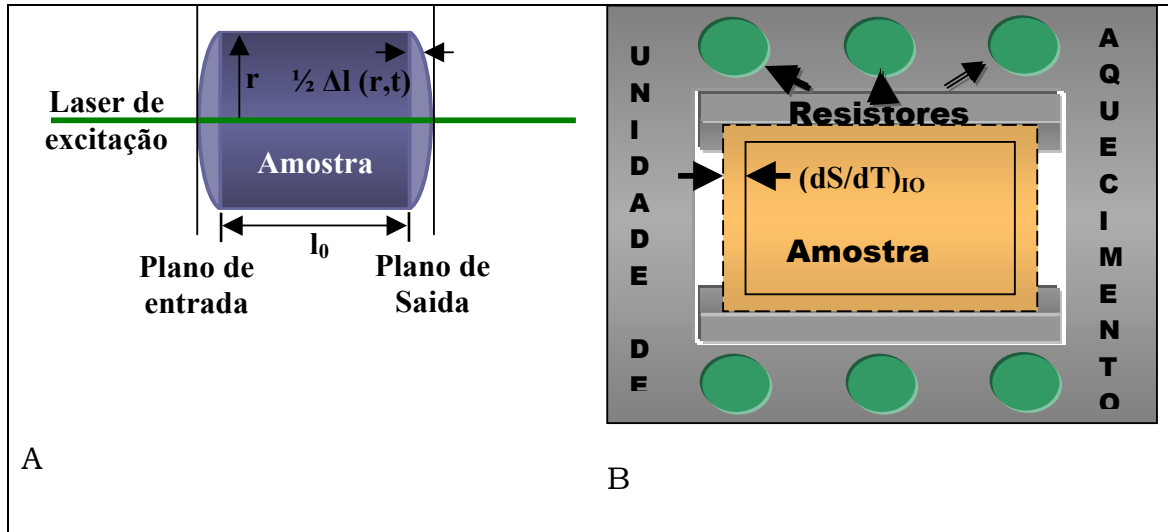


Fig. 4.27. Comparação entre $(dS/dT)_{LT}$ e $(dS/dT)_{IO}$. A) lente térmica, aquecimento via laser como uma linha de calor; B) interferometria óptica, aquecimento homogêneo.

A relação entre estes dois parâmetros pode ser obtida considerando-se que:

O $(dS/dT)_{LT}$ da lente térmica pode ser escrito como [19,20]:

$$(dS/dT)_{LT} = (dn/dT) + \alpha(n-1)(1+\nu) + n^3 Y \alpha (q_{\parallel} + q_{\perp}) / 4$$

Enquanto que $(dS/dT)_{IO}$ é:

$$(dS/dT)_{IO} = n\alpha + (dn/dT)$$

Logo, chamando $\Delta q = (1/4)n^3 Y \alpha (q_{\parallel} + q_{\perp})$ tem-se:

$$(dS/dT)_{IO} - (dS/dT)_{LT} + \Delta q = \alpha [1 + \nu(1-n)] \quad (4.5)$$

Conhecendo os valores experimentais de $(dS/dT)_{LT}$ e de $(dS/dT)_{IO}$, pode-se calcular o coeficiente de expansão térmica via equação:

$$\alpha = \left(\left(\frac{dS}{dT} \right)_{IO} - \left(\frac{dS}{dT} \right)_{LT} + \Delta q \right) / [1 - \nu(n-1)] \quad (4.6)$$

Utilizando o valor de $n_A = 2,31$ [21,22], $\nu = 0,25$ e desprezando Δq que geralmente representa menos de 7% do valor total de $(dS/dT)_{LT}$, calculamos $\alpha_C = (5 \pm 1) \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$. Com este valor de α_C e com o valor de $(dS/dT)_{IO(AC)}$ pudemos calcular via equação (3.22) o $(dn/dT)_A = (-2,2 \pm 0,5) \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ do SBN61.

4.3.2 Configuração E//A e S//B

A figura 4.28 mostra o transiente de lente térmica em temperatura ambiente e na configuração **E//A** e **S//B**. Obteve-se $(\theta)_{AB} = (-4,6 \pm 0,2) \cdot 10^{-2} \text{rad}$ e $t_C = (9,2 \pm 0,4) \cdot 10^{-3} \text{s}$. A potência de excitação utilizada foi 67mW. A difusividade térmica obtida foi $D_{//A} = (3,7 \pm 0,3) \cdot 10^{-3} \text{cm}^2/\text{s}$, que é praticamente igual ao obtido na configuração **E//A** e **S//C**. Isto já era esperado já que, como vimos para o TGS:Cr³⁺, a direção do campo elétrico do feixe é, também neste caso, paralelo ao eixo **A**. Utilizando os valores de C_p e ρ da seção 4.1.1, a condutividade térmica foi calculada como $k_{//A} = (9 \pm 1) \cdot 10^{-3} \text{W/cmK}$.

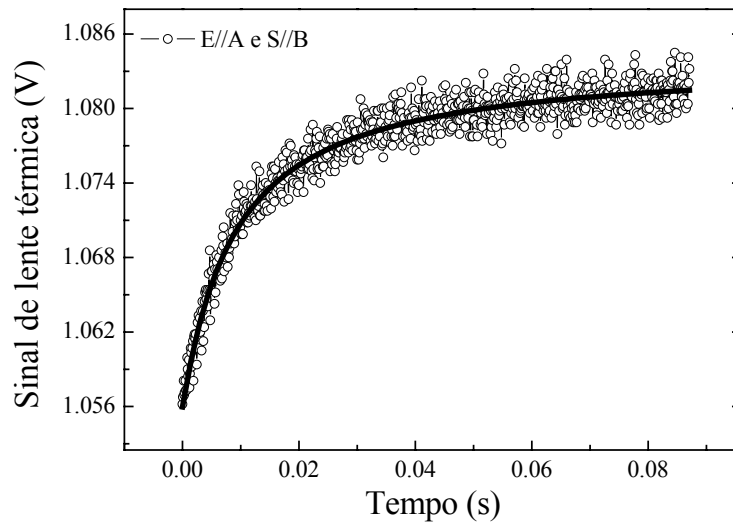


Figura 4.28: Sinal de lente térmica do SBN:Nd³⁺ na configuração **E//A** e **S//B** em temperatura ambiente.

4.3.3 Configuração $E//C$ e $S//B$

A figura 4.29 mostra o transiente de lente térmica do SBN na configuração $E//C$ e $S//B$ com potência de excitação de 12mW. Obteve-se aqui $(\theta)_{CB} = (-6,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-2}$ rad e $t_C = (9,4 \pm 0,4) \cdot 10^{-3}$ s. A difusividade térmica com $E//C$ e $S//B$ foi $D_{//C} = (3,6 \pm 0,3) \cdot 10^{-3}$ cm²/s, que é mais uma vez aproximadamente 50% do valor de $D_{//C} = 6,6 \cdot 10^{-3}$ cm²/s [16] do SBN52 puro e do SBN67 $D_{//C} = 6,8 \cdot 10^{-3}$ cm²/s. Este valor é praticamente igual àquele da configuração $E//A$, demonstrando que a anisotropia na difusividade térmica deste monocristal deve ser muito pequena. Isto já foi observado na referência [16], que demonstrou haver uma diferença entre os valores da difusividade térmica paralela e perpendicular de aproximadamente 4%. A condutividade térmica calculada na configuração $E//C$ e $S//B$, usando os valores de C_p e ρ da seção 4.1.1, foi $k_{//C} = (9 \pm 1) \cdot 10^{-3}$ W/cmK que é também aproximadamente 50% menor do que $k_{//C} = 16,6 \cdot 10^{-3}$ W/cmK encontrado na referencia [16] para o SBN52 puro. A tabela 4.3 mostra um resumo das propriedades ópticas e térmicas do monocristal SBN61 dopado com Nd³⁺ apresentadas nas seções 4.3.1.1 a 4.3.1.3. Os resultados obtidos nas seções 4.3.1.1, 4.3.1.2 e 4.3.1.3 demonstram que as diferenças nos valores dos parâmetros $(\theta/P)_{ij}$ nas três configurações experimentais utilizadas são determinadas pelos termos $(dS/dT)_{LT}$, A e ϕ .

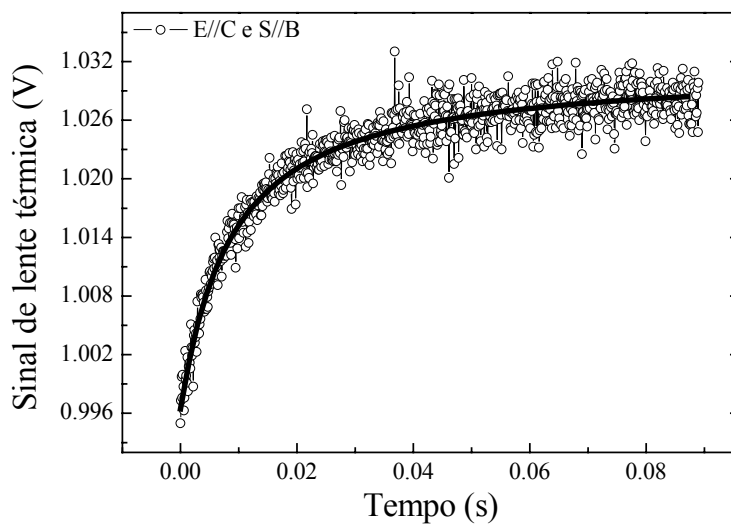


Figura 4.29: Transiente de lente térmica na configuração $E//C$ e $S//B$.

Tabela 4.3: Propriedades óticas e térmicas do SBN dopado com Nd^{3+} em função da polarização dos feixes de prova e excitação em temperatura ambiente.

	<i>E//A e S//C</i>	<i>E//A e S//B</i>	<i>E//C e S//B</i>
$\theta / PL(\text{Wcm})^{-1}$	$(-1,3 \pm 0,1)$	$(-2,3 \pm 0,1)$	$(-16,6 \pm 0,8)$
t_c (s)	$(9,1 \pm 0,4) \cdot 10^{-3}$	$(9,2 \pm 0,4) \cdot 10^{-3}$	$(9,4 \pm 0,4) \cdot 10^{-3}$
D (cm^2/s)	$(3,8 \pm 0,3) \cdot 10^{-3}$	$(3,7 \pm 0,3) \cdot 10^{-3}$	$(3,6 \pm 0,3) \cdot 10^{-3}$
C_p (J/gK)	$(0,46 \pm 0,02)$	$(0,46 \pm 0,02)$	$(0,46 \pm 0,02)$
ρ (g/cm^3)	5,4	5,4	5,4
k (W/cmK)	$(9 \pm 1) \cdot 10^{-3}$	$(9 \pm 1) \cdot 10^{-3}$	$(9 \pm 1) \cdot 10^{-3}$
A (cm^{-1})	$(28 \pm 2) \cdot 10^{-2}$	$(28 \pm 2) \cdot 10^{-2}$	$(33 \pm 3) \cdot 10^{-2}$
η_F (%) *	0,9	0,9	0,9
α_c (K^{-1})	$(5 \pm 1) \cdot 10^{-6}$	—	—
$(dn/dT)_A$ (K^{-1})	$(-2,2 \pm 0,5) \cdot 10^{-6}$	—	—
$(dS/dT)_{LT}$ (K^{-1})	$(5 \pm 1) \cdot 10^{-6}$	—	—
$(dS/dT)_{IO}$ (K^{-1})	$(8,1 \pm 0,4) \cdot 10^{-6}$	$(44 \pm 2) \cdot 10^{-6}$	$(273 \pm 15) \cdot 10^{-6}$

*Ref. [18]

4.3.4 Resultados do SBN em função da temperatura

O monocristal SBN é um cristal que apresenta efeito fotorrefrativo. Em um material fotorrefrativo o padrão de iluminação pode ser convertido em padrão de índice de refração. Uma dada iluminação não homogênea excita os portadores de carga na banda de condução ou de valência, e estes portadores de carga migram originando uma corrente. Como a taxa de excitação nas regiões não iluminadas (escuras) do cristal é muito menor do que na região iluminada, as cargas se acumulam nas partes escuras. Nesta situação criam-se campos de carga no espaço que modulam o índice de refração via efeito eletro-óptico [23,24]. Em nossos experimentos observamos que o feixe de prova ao passar pela amostra $\text{SBN}:\text{Nd}^{3+}$ em temperatura ambiente sofria uma convergência induzida pelo cristal. Notamos que esta

convergência aumentava conforme se aumentava o raio do feixe de prova na amostra, ou seja, com o aumento da distância da amostra em relação ao foco do feixe.

Para investigar este efeito realizamos uma medida da intensidade transmitida do laser de prova em função da temperatura para dois diâmetros diferentes do referido feixe na amostra. A figura 4.30 mostra estes resultados, que evidenciam a mencionada convergência induzida. A configuração usada foi a $E//A$ e $S//C$, ou seja, com a propagação do feixe ao longo do eixo C . Este experimento é realizado como se a amostra fosse isotrópica.

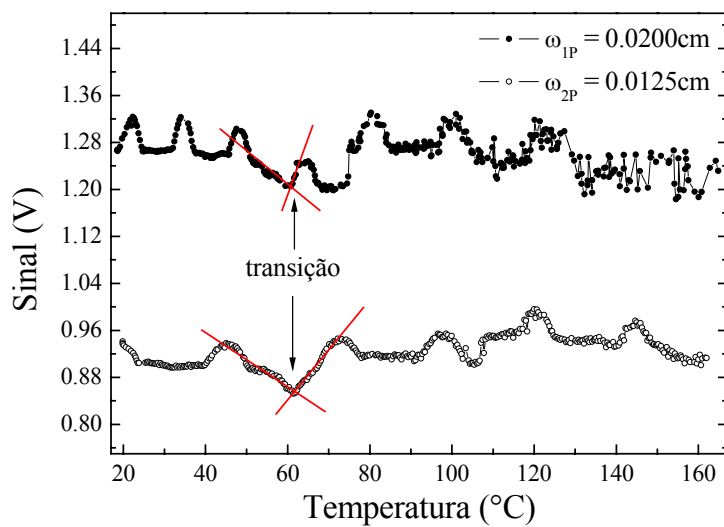


Fig. 4.30: Intensidade do sinal do feixe de prova sem lente térmica em função da temperatura e do raio do feixe na configuração $E//A$ e $S//C$.

Observamos também que quando o monocristal $SBN:Nd^{3+}$ é aquecido, ocorre uma divergência do feixe de prova com o aumento da temperatura, conforme mostra a figura 4.31. Nota-se que a máxima divergência ocorre na transição de fase de ferroelétrica para paraelétrica, em aproximadamente $61^\circ C$. A partir da figura 4.31 nota-se que esta divergência é muito intensa para $E//C$ e que quando $E//A$ esse efeito embora menos intenso ainda é bem definido. Ao passo que na configuração $E//A$ e $S//C$ este efeito é quase nulo. Para a região de temperatura muito acima da transição de fase, a divergência desaparece.

Este efeito de divergência induzida em função da temperatura foi observado recentemente no SBN e atribuído à forte variação do coeficiente eletro-óptico r_{33} do SBN que varia de $224 pm/V$ em temperatura ambiente para $1200 pm/V$ na temperatura da

transição de fase [25]. Esta divergência induzida em função da temperatura está relacionada à mudança no índice de refração, dada pela expressão:

$$\Delta n = (n^3 r E_i) / 2$$

em que r é o coeficiente eletro-óptico e E_i é o campo elétrico interno causado pela distribuição espacial dos portadores de carga induzidos pela luz.

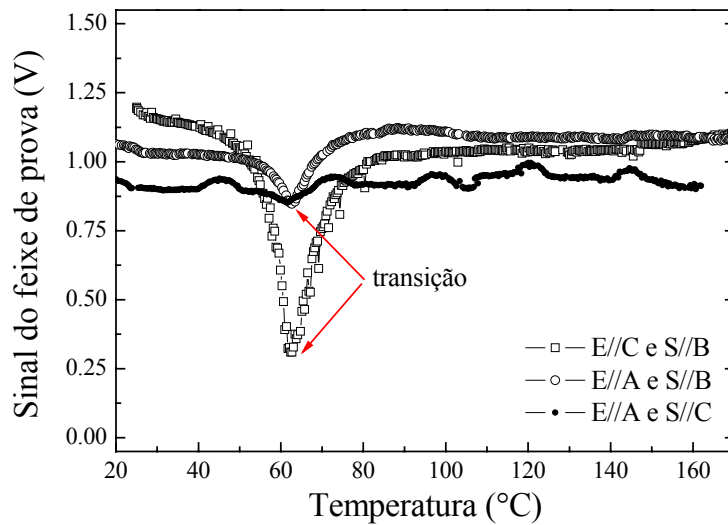


Figura 4.31: Intensidade do feixe de prova sem lente térmica em função da temperatura.

Para que se tenha uma estimativa da intensidade desta convergência induzida, o sinal do feixe de prova no detector sem a amostra era de aproximadamente um Volt. A potência do feixe do laser de prova é fixa e de aproximadamente 1mW, flutuando muito pouco em função do tempo. Como o índice de refração do SBN é $n_1 \approx n_3 = 2,3$, aproximadamente 20% do feixe deve ser refletido. Assim, com a presença da amostra deveríamos ter um sinal no detector de aproximadamente 800mV, desconsiderando-se a contribuição da absorção óptica. No entanto, nota-se na figura 4.32 que para $\omega_p = 0,0125$ cm o sinal do feixe de prova na configuração $E//C$ e $S//B$ é aproximadamente 30% maior do que o esperado e para $\omega_p = 0,0200$ cm o sinal dobrou em relação ao esperado.

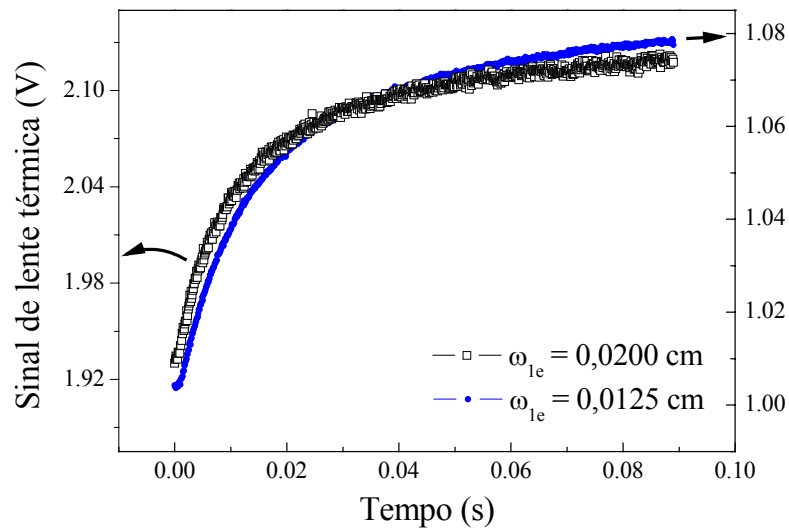


Figura 4.32: Convergência induzida no feixe de prova pela amostra SBN:Nd³⁺ para diferentes raios do feixe de prova na configuração *E//C* e *S//B*.

Escolhida a posição com menor efeito fotorrefrativo, os experimentos com a espectroscopia de lente térmica no cristal SBN:Nd³⁺ foram realizados em função da temperatura e para diferentes configurações para a polarização dos feixes de prova e de excitação.

A figura 4.33 mostra o comportamento do parâmetro $(\theta/P)_{AC}$ na configuração *E//A* e *S//C*. Com uma variação de aproximadamente duas vezes no pico da transição de fase em relação ao valor da temperatura ambiente, este parâmetro revela a temperatura da transição de fase, que é 61°C. Em 160°C, o valor de $(\theta/P)_{AC}$ é um terço daquele na temperatura ambiente, tendendo a zero para a região de temperatura mais elevada, conforme mostra a figura 4.33. O erro é $\pm 6\%$ em todo o intervalo da medida.

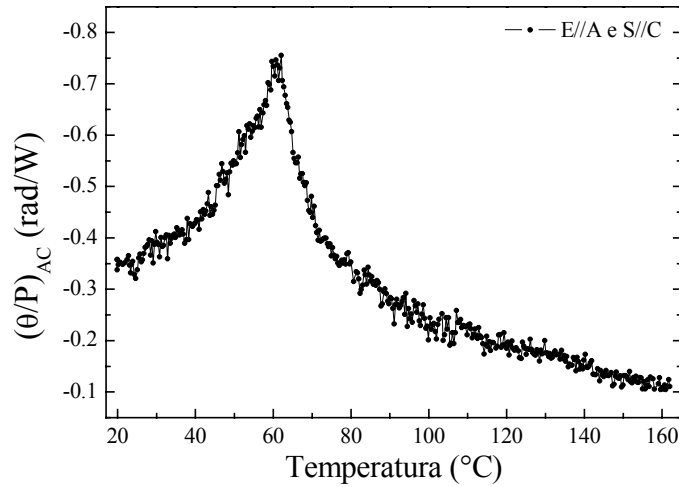


Figura 4.33 $(\theta/P)_{LT(AC)}(T)$ na configuração $E//A$ e $S//C$ em função da temperatura.

A figura 4.34 mostra a difusividade térmica $D_{//A}(T)$ obtida para a configuração $E//A$ e $S//C$ do SBN61:Nd³⁺. Ao contrário do que foi observado em $(\theta/P)_{LT(AC)}$, não há mudança na difusividade térmica na região da transição de fase, que ocorre em 61°C. O valor de $D_{//A}$ em 160°C é o dobro daquele obtido na temperatura ambiente. O SBN52 não dopado apresenta uma variação de apenas 20% para este parâmetro no mesmo intervalo de temperatura, conforme descrito na referência [16]. O erro é $\pm 8\%$ em todo o intervalo da medida.

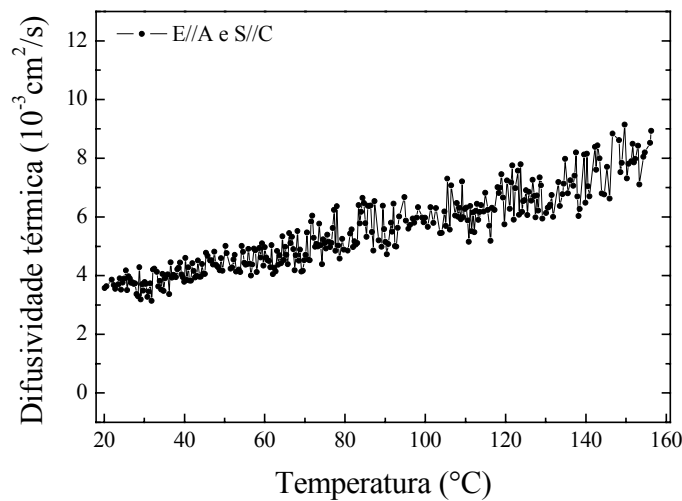


Figura 4.34: $D_{//A}(T)$ para o SBN61:Nd³⁺ na configuração $E//A$ e $S//C$.

A Figura 4.35 mostra o resultado de θ/P em função da temperatura na configuração $E//A$ e $S//B$, em que foram realizadas duas medidas independentes, uma durante o aquecimento e a outra no resfriamento da amostra. A temperatura da transição de fase durante o aquecimento ocorreu em 61°C , e no resfriamento houve um deslocamento para 70°C , revelando a ocorrência de histerese. O valor máximo de $\theta/P(T)$ que ocorre na transição durante o aquecimento é aproximadamente 30% maior do que aquele do resfriamento. Na transição θ/P é novamente o dobro daquele na temperatura ambiente, com um decréscimo acentuado na região de temperatura acima de 60°C . É importante lembrar que nesta configuração há contribuição do efeito foto-refrativo sobre o valor do parâmetro θ/P , uma vez que neste caso o coeficiente eletro-óptico é $r_{13} = 55\text{pm/V}$ [25]. O erro é $\pm 6\%$ em todo o intervalo da medida.

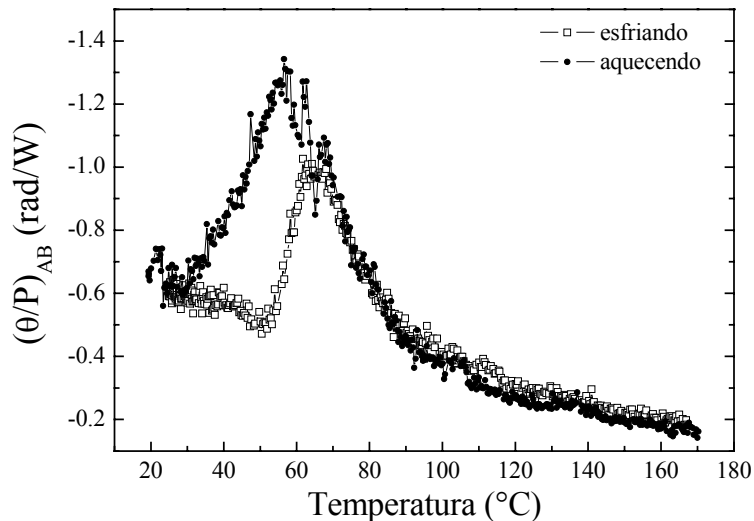


Figura 4.35: $(\theta/P)_{AB}(T)$ na configuração $E//A$ e $S//B$.

A figura 4.36 mostra o resultado da medida da difusividade térmica na configuração $E//A$ e $S//B$, também obtida nos dois sentidos, de aquecimento e de resfriamento da amostra. Assim como ocorreu anteriormente para a configuração $E//A$ e $S//C$, não houve mudança no comportamento desse parâmetro na região em torno 61°C . Como na configuração $E//A$ e $S//C$ a difusividade térmica dobra de valor em 160°C em relação ao seu valor na temperatura ambiente. Há também uma pequena diferença no comportamento

da difusividade térmica no aquecimento em relação ao resfriamento como pode ser observado na referida figura. O erro é $\pm 8\%$ em todo o intervalo da medida.

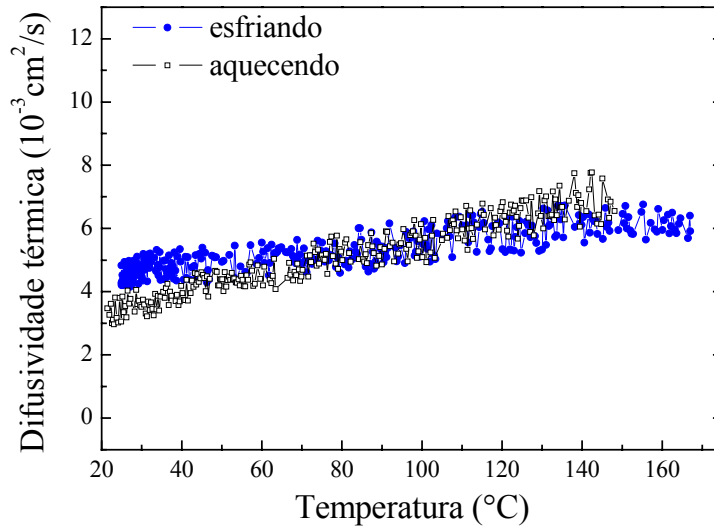


Figura 4.36: $D_{//A}(T)$ na configuração $E//A$ e $S//B$.

As curvas da figura 4.37 mostram o resultado de $(\theta/P)_{CB}$ em função da temperatura na configuração $E//C$ e $S//B$. Nesta configuração foram realizadas três medidas em seqüência, aquecendo-se a amostra, depois resfriando e em seguida aquecendo novamente. O intervalo entre o final de uma medida e o início da outra foi de aproximadamente 20 minutos, tempo necessário para realizar o alinhamento dos feixes. Devido à grande diminuição na intensidade do feixe de prova causada pelo efeito da divergência induzida, que é mais intenso nesta configuração, não foi possível obter a temperatura da transição com precisão, mas nota-se que ela ocorre em torno de 61°C . Na temperatura ambiente, tanto na medida realizada resfriando-se a amostra quanto no segundo aquecimento, $(\theta/P)_{CB}$ é aproximadamente a metade do valor obtido no primeiro aquecimento. Nesta configuração, com $E//C$ e $S//B$, o monocristal SBN tem o coeficiente eletro-óptico $r_{13} = 224\text{pm/V}$ [25], e, portanto nesta condição deve haver uma forte influência do efeito foto-refrativo no valor do parâmetro θ/P . O erro é $\pm 6\%$ em todo o intervalo da medida.

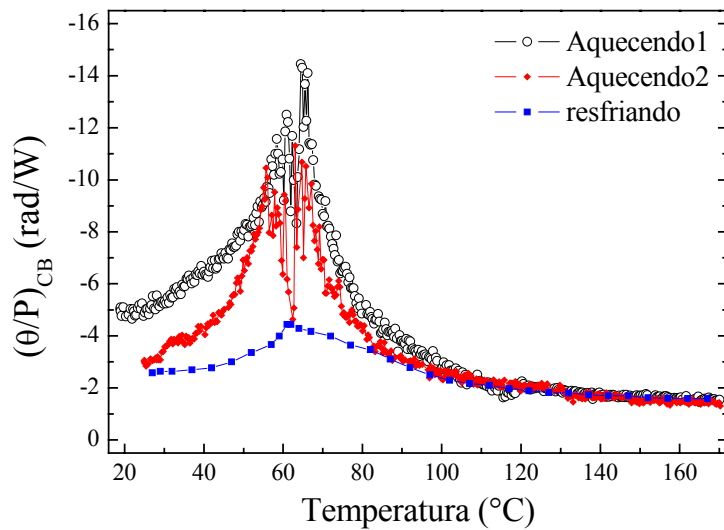


Figura 4.37: $(\theta/P)_{CB}(T)$ na configuração $E//C$ e $S//B$ para três diferentes rampas de aquecimento.

A figura 4.38 mostra o comportamento da difusividade térmica em função da temperatura nesta configuração $E//C$ e $S//B$. Nota-se que durante o resfriamento a difusividade térmica tem uma redução de 25% em seu valor. Na medida realizada aquecendo a amostra, a difusividade térmica em 170°C é 50% maior do que o valor em ambiente. Na amostra de SBN52 [16] pura o aumento no valor de $D_{//C}$ neste mesmo intervalo de temperatura é de apenas 20%. O erro é $\pm 8\%$ em todo o intervalo da medida.

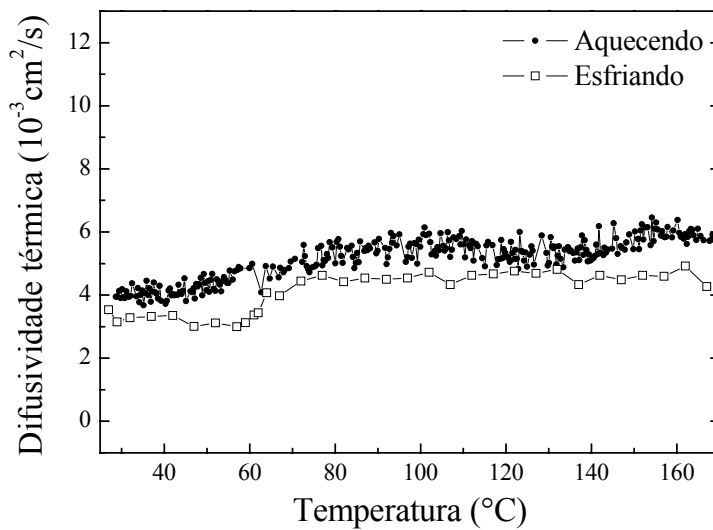


Figura 4.38: $D_{//C}(T)$ na configuração $E//C$ e $S//B$.

A figura 4.39 mostra os resultados do calor específico do SBN61:Nd³⁺ em função da temperatura, na qual observa-se um aumento de 16% no valor em 300°C em relação ao da temperatura ambiente. Tanto o SBN52 quanto o SBN67 apresenta um aumento de 15% no valor do calor específico em 220°C em relação à temperatura ambiente [16]. No valor máximo da transição de fase o calor específico é 5% maior. No SBN52 e SBN67 esta diferença é de 14% e 10%, respectivamente [16]. O erro é ± 4% em todo o intervalo da medida.

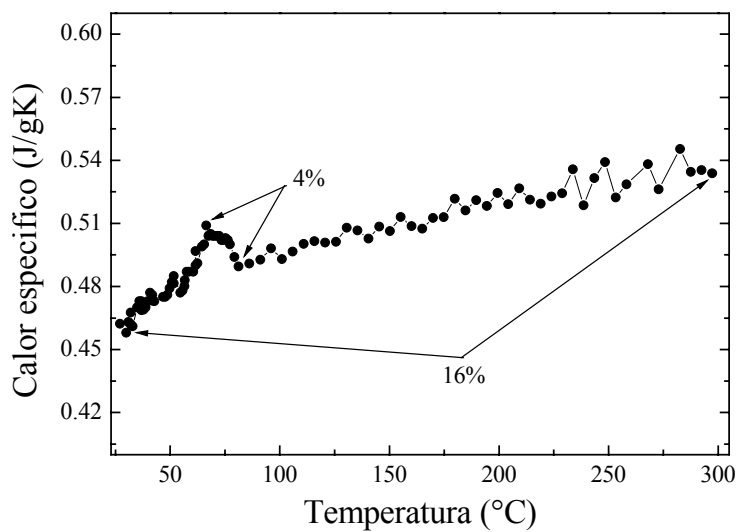


Figura 4.39: Calor específico do SBN:Nd³⁺ em função da temperatura.

A partir dos resultados da difusividade térmica e do calor específico em função da temperatura, calculamos a condutividade térmica nas duas configurações principais utilizadas na obtenção da difusividade térmica. A figura 4.40 mostra a condutividade térmica calculada a partir dos valores da difusividade térmica média obtidas com *E//A*, *S//B* e *S//C*, uma vez que os valores nos dois eixos são muito próximos. O aumento da condutividade térmica entre 20°C e 160°C mostrado na figura 4.40, é de aproximadamente 110%. Esta variação é muito maior que a do SBN52 puro que varia apenas 40% no mesmo intervalo de temperatura [16]. O erro é ± 12% em todo o intervalo da medida.

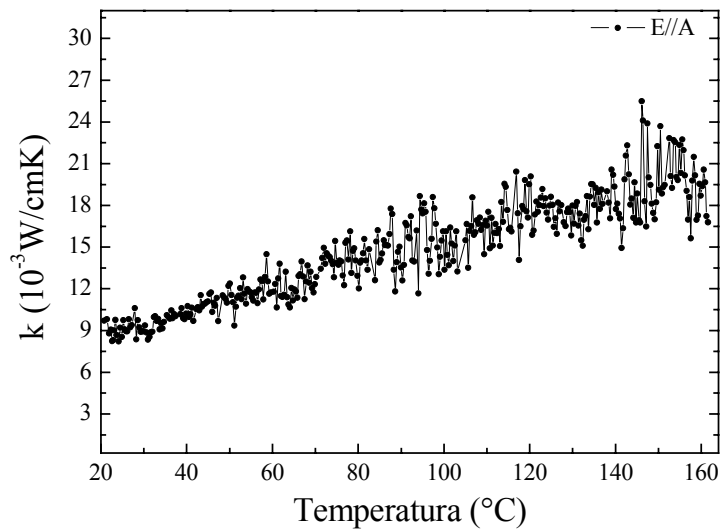


Figura 4.40: Condutividade térmica $k_{//A}(T)$ do SBN61:Nd³⁺ com $E//A$.

A figura 4.41 mostra a condutividade térmica calculada com os valores da difusividade térmica obtidos na configuração $E//C$ e $S//B$. O aumento no valor da condutividade térmica entre 20°C e 160°C é de aproximadamente 70%, enquanto que no SBN52 puro [16] o aumento no mesmo intervalo de temperatura é de apenas 30%. O erro é $\pm 12\%$ em todo o intervalo da medida.

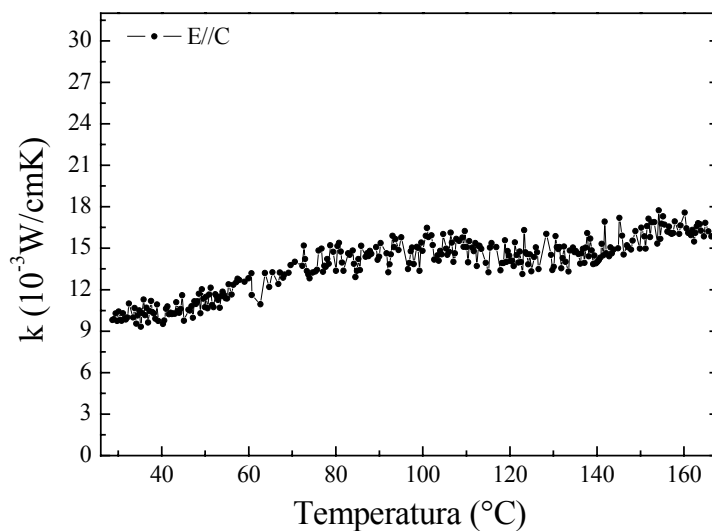


Figura 4.41: Condutividade térmica $k_{//C}$ do SBN61:Nd³⁺ com $E//C$.

A figura 4.42 mostra uma comparação entre os valores da condutividade térmica obtidos nas configurações $E//A$ e $E//C$, medidos neste trabalho. Como no caso do SNB52 puro, que a anisotropia da condutividade térmica se acentua após a transição de fase [16], em nossos resultados esta diferença só aparece nas temperaturas acima de 120°C . A barra de erro é de $\pm 12\%$ em todo o intervalo da medida.

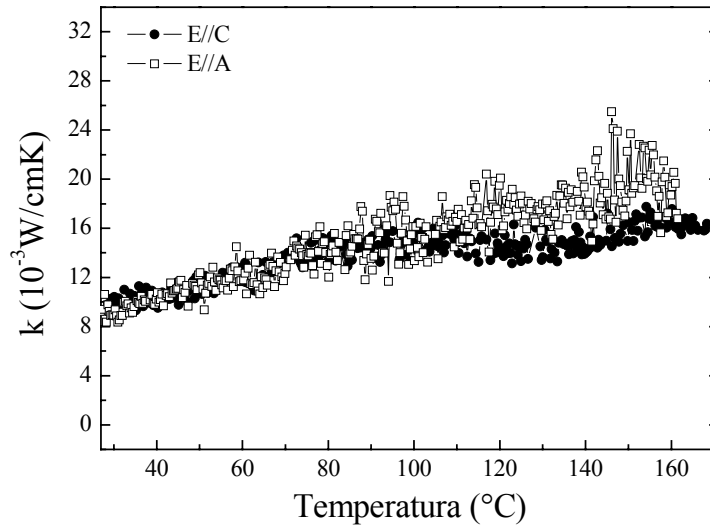


Figura 4.42: Condutividade térmica $k_{//A}$ e $k_{//C}$ obtidas nas configurações $E//A$ e $E//C$.

A figura 4.43 mostra o resultado da medida do coeficiente térmico do caminho óptico em função da temperatura na configuração $E//A$ e $S//C$ realizado via interferometria óptica, conforme descrito na seção 3.3.2. Foram realizadas duas medidas distintas, a primeira aumentando-se a temperatura, e depois abaixando. Observa-se que ocorre histerese. A transição de fase ocorre em aproximadamente 61°C , quando a temperatura é aumentada, e em aproximadamente 56°C , na descida, além de ocorrer inversão no sinal de $(dS/dT)_{IO(AC)}$ acima de 89°C . Este é um fato relevante porque não houve esta inversão no sinal de lente térmica nesta configuração. Isto ocorre porque na temperatura em que $(dS/dT)_{IO(AC)}$ é zero, temos da equação (3.22) que $(dn/dT)_A = -2,3\alpha_C$. O coeficiente térmico do caminho óptico da lente térmica na configuração $E//A$ e $S//C$ é dado pela equação (1.21):

$$(dS/dT)_{LT(AC)} = (n_A - 1) \cdot (1 + \nu) \cdot \alpha_C + (dn/dT)_A + \Delta q$$

Sendo $\nu = 0,25$, $n_A = 2,3$, e desprezando-se Δq , para que não haja inversão de $(dS/dT)_{LT(AC)}$, $(dn/dT)_A$ deve ser o termo positivo e α_C o termo negativo. Como observamos que de 90°C até 170°C o $(dS/dT)_{LT(AC)}$ é positivo e que $(dS/dT)_{IO(AC)}$ é negativo, neste intervalo tem-se $(dn/dT)_A > 0$ e $\alpha_C < 0$, com ambos variando suavemente no intervalo. O erro é $\pm 5\%$ em todo o intervalo da medida.

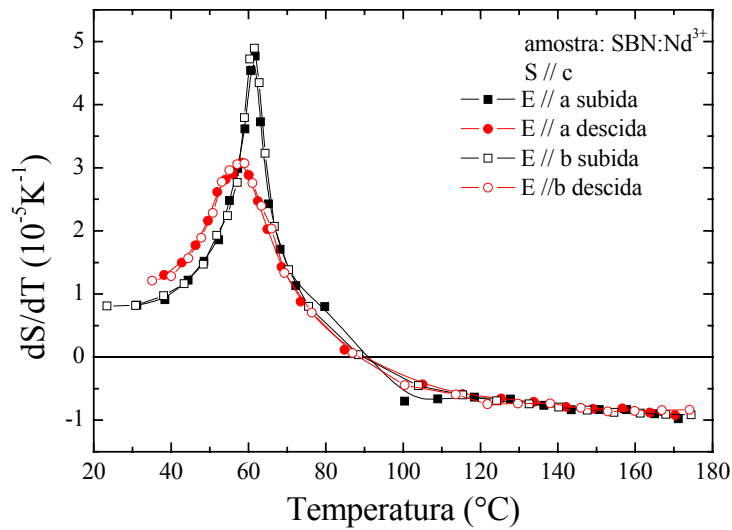


Figura 4.43: Valores de $(dS/dT)_{IO(AC)}(T)$ e $(dS/dT)_{IO(BC)}(T)$ medidos com a interferometria óptica.

A figura 4.44 mostra o coeficiente térmico do caminho óptico obtido na interferometria, na configuração $E//A$ e $S//B$. A temperatura de transição de fase no aquecimento foi $64,1^\circ\text{C}$, enquanto que no resfriamento houve um deslocamento para $58,3^\circ\text{C}$. No experimento de lente térmica as temperaturas de transição no aquecimento e no resfriamento foram $57,5^\circ\text{C}$ e $65,9^\circ\text{C}$, respectivamente. O erro é $\pm 5\%$ em todo o intervalo da medida.

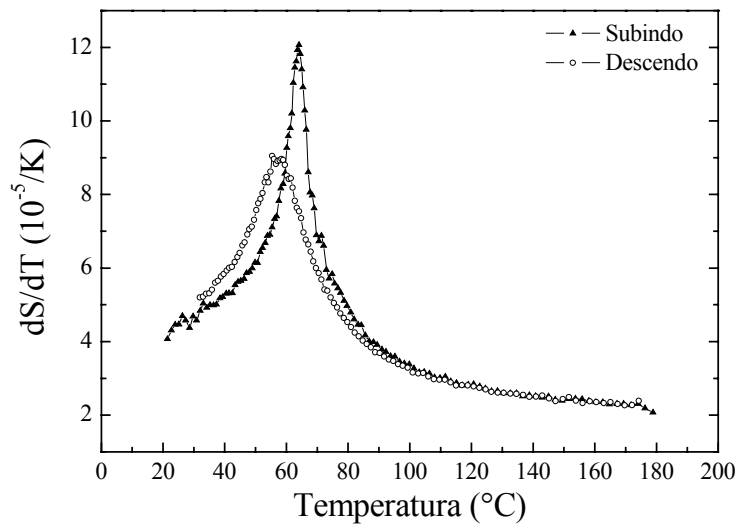


Figura 4.44: Valores de $(dS/dT)_{IO(AB)}$ medidos com a interferometria óptica.

A figura 4.45 mostra o resultado da medida de $(dS/dT)_{IO(CB)}$ na configuração $E//C$ e $S//B$ em função da temperatura. Durante o aquecimento a transição de fase ocorreu em $63,2^\circ\text{C}$ e no resfriamento em $57,5^\circ\text{C}$. O erro é $\pm 5\%$ em todo o intervalo da medida.

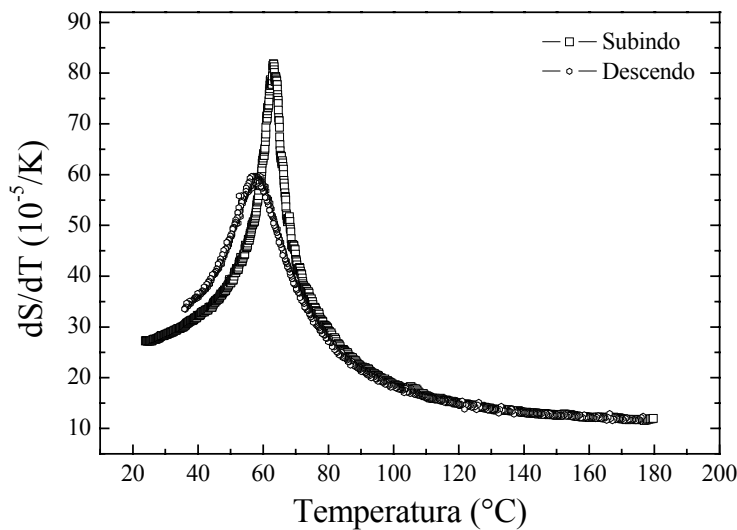


Figura 4.45: Valores de $(dS/dT)_{IO(CB)}$ medidos com a interferometria óptica.

Dos resultados obtidos para o cristal SBN:Nd^{3+} chega-se a conclusão de que a diferença no parâmetro θ/P nas três configurações experimentais é determinada

essencialmente pelo coeficiente térmico do caminho óptico e pela absorção óptica, uma vez que a condutividade térmica pode ser considerada de mesmo valor nas três configurações.

4.4.1 Resultados da amostra $\text{YVO}_4:\text{Nd}^{3+}$ em temperatura ambiente

As primeiras tentativas de realizar os experimentos de LT no monocristal YVO_4 foram feitas com o cristal tendo suas faces aproximadamente paralelas entre si. Nesta condição a diferença de espessura entre dois lados da amostra era $2\mu\text{m}$. Este cristal tem altos valores para os índices de refração em $632,8\text{nm}$, $n_o = 1,993$ e $n_e = 2,215$ [26], e sua condutividade térmica também é relativamente alta $k = 0,05\text{W/cmK}$ [27], que é aproximadamente a metade do valor da condutividade térmica do cristal de YAG, que é $k = 0,13\text{W/cmK}$ [28]. Para a realização dos experimentos de LT a amostra foi fixada em um suporte de alumínio e o contato térmico entre suas bordas e o suporte foi feito com pasta térmica. Este procedimento garante o escoamento do calor gerado na amostra devido à absorção de radiação do feixe de excitação, pois as bordas do cristal estão totalmente em contato com a superfície do suporte de alumínio que tem condutividade térmica maior do que a do cristal. O acoplamento amostra/suporte está representado na figura 4.46 e é necessário para medidas em amostras com condutividade térmica alta, como neste cristal. Neste caso o contato amostra/suporte permite que o calor gerado na amostra escoe para o suporte e não seja acumulado na amostra, o que poderia ocasionar franjas de interferência, conforme descrito na referência [29].

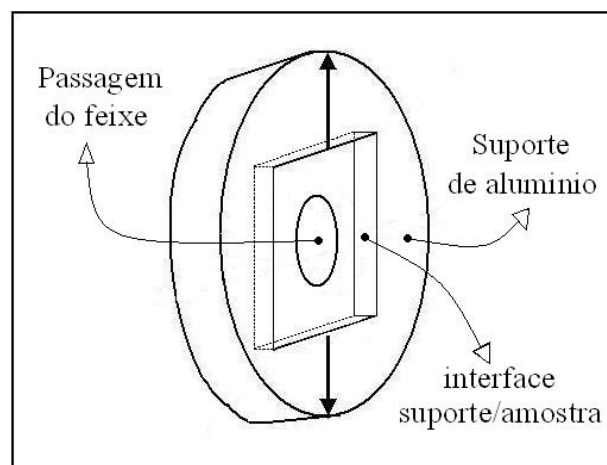


Figura 4.46: Suporte utilizado para cristal YVO_4 .

A figura 4.47 mostra os dois transientes de LT nas configurações (a) $E//A$ e $S//B$ e (b) com $E//C$ e $S//B$. Na condição em que a amostra tem as faces paralelas entre si, a interferência entre o feixe transmitido e o transmitido após reflexão no interior da amostra, modifica o comportamento temporal do sinal que ao invés de atingir o regime estacionário aumenta ou decai no regime de tempo longo, conforme representado na figura 4.47(c). A curva contínua foi simulada para prever o comportamento do sinal.

Isto ocorre devido à interferência entre o feixe transmitido diretamente através da amostra que tem aproximadamente 74% da intensidade incidente, e o feixe transmitido após ser refletido dentro da amostra. Este segundo feixe transmitido tem aproximadamente 1,5% da intensidade inicial no caso do YVO_4 . Quando a amostra tem faces paralelas os centros destes feixes transmitidos coincidem na posição do detector utilizado para monitorar o sinal de LT. Neste caso, mesmo que o segundo feixe tenha baixa intensidade, o leve aquecimento produzido pela geração de calor altera o caminho óptico, produzindo franja de interferência sobreposta ao sinal de LT.

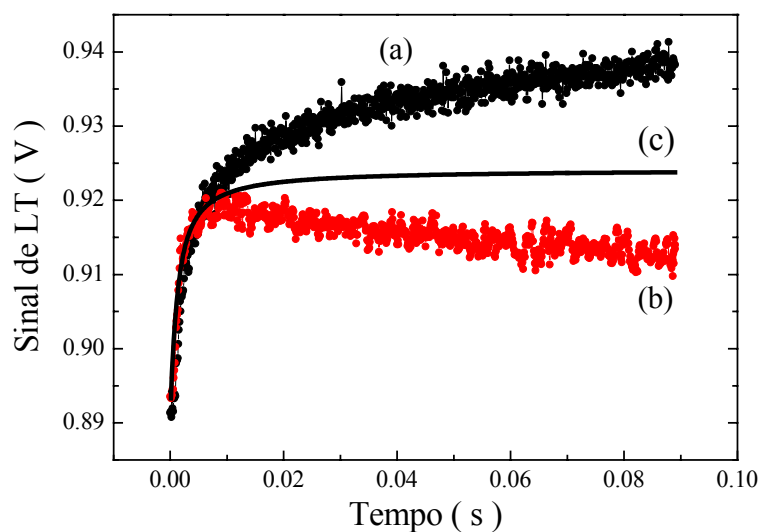


Figura 4.47: Transientes de LT realizados na amostra com faces paralelas entre si.

Na seqüência dos experimentos a amostra foi polida de modo a retirar o paralelismo entre as faces. Após este polimento a diferença de espessura entre os dois lados opostos da amostra ficou sendo aproximadamente $7\mu\text{m}$. Nesta condição os transientes de LT apresentam o comportamento esperado, conforme mostra a figura 4.48.

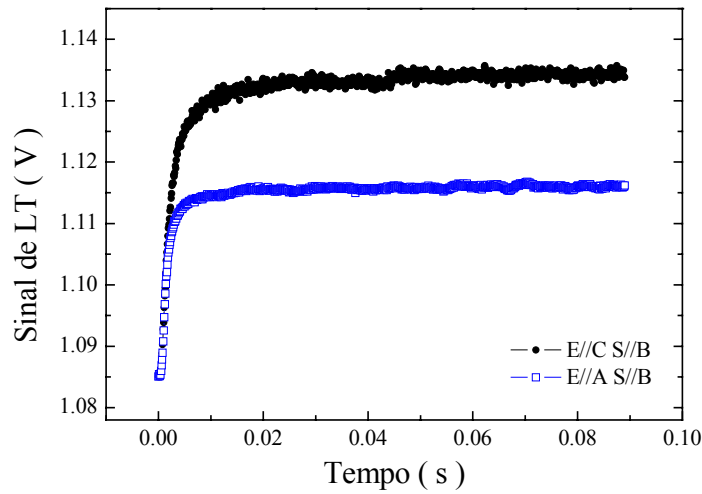


Figura 4.48: Transientes de LT obtidos quando as faces da amostra não são paralelas.

O procedimento adotado de retirar o paralelismo entre as faces da amostra permitiu a realização dos experimentos de LT. Isto pode ser verificado na figura 4.49(a) e 4.49(b), na qual os transientes realizados com a amostra tendo as faces paralelas e não paralelas são mostrados. O intervalo de tempo de aquisição dos transientes na figura 4.49 é de 900ms, que é 20 vezes maior do que o intervalo de tempo de aquisição utilizado nos experimentos de lente térmica, que foi de 45ms. Após o polimento que retirou o paralelismo entre as faces do cristal, mesmo para intervalos de tempo muito longos no transiente, aproximadamente 1s, o sinal de lente térmica se mantém estável.

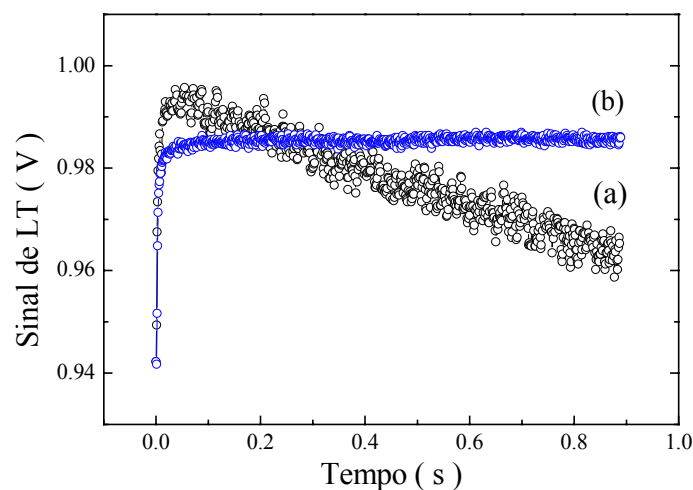


Figura 4.49: Transientes na amostra de YVO_4 no intervalo de tempo de 900ms: (a) amostra com faces paralelas e (b) com faces não paralelas.

Portanto, como os transientes de LT são obtidos em no máximo 45ms, no caso do YVO_4 , os procedimentos adotados permitem a realização dos experimentos e os ajuste dos dados pode ser feito com a equação (1.44) do modelo teórico da LT.

A amostra de $\text{YVO}_4:\text{Nd}^{3+}$ utilizada neste trabalho tem dimensões $3 \times 1 \times 3 \text{ mm}^3$ e a propagação do feixe de excitação e de prova foi ao longo do eixo B ($S//B$). Conseqüentemente as medidas de lente térmica e interferometria óptica foram realizadas com o campo elétrico dos lasers de excitação e prova paralelos aos eixos A ($E//A$) e C ($E//C$), separadamente. Mediu-se também o calor específico do $\text{YVO}_4:\text{Nd}^{3+}$.

A figura 4.50 mostra o transiente de lente térmica na configuração $E//A$ e $S//B$, no qual a linha sólida representa o ajuste com a equação (1.44). A potência de excitação utilizada foi 430mW. O ajuste forneceu os valores $(\theta)_{AB} = (-7,2 \pm 0,3) \cdot 10^{-2} \text{ rad}$ e $t_c = (99 \pm 4) \cdot 10^{-5} \text{ s}$. Com o valor de $\omega_E = (117 \pm 4) \cdot 10^{-4} \text{ cm}$, a difusividade térmica obtida via relação (1.14) foi $D_{//A} = (35 \pm 3) \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$. Com o valor medido do calor específico $C_p = (0,55 \pm 0,02) \text{ J/gK}$ e da densidade volumétrica $\rho = 4,22 \text{ g/cm}^3$ [30], a condutividade térmica na configuração $E//A$ e $S//B$ foi calculada, resultando em $k_{//A} = (80 \pm 10) \cdot 10^{-3} \text{ W/cmK}$.

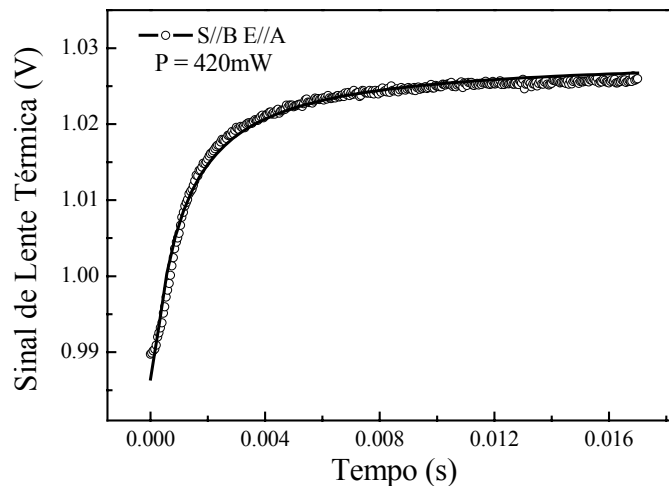


Figura 4.50: Transiente em temperatura ambiente na configuração $E//A$ e $S//B$.

O valor da condutividade térmica medido nesta configuração é aproximadamente 55% maior do que o obtido na referência [30] para os eixos A e C , sendo ao longo do eixo

A $k_{//A} = 51 \cdot 10^{-3} \text{ W/cmK}$ e ao longo do eixo C $k_{//C} = 52,3 \cdot 10^{-3} \text{ W/cmK}$ [30]. No entanto, está em bom acordo com o resultado $k_{//A} = 90 \cdot 10^{-3} \text{ W/cmK}$ da referência [31]. O calor específico encontrado na literatura é $C_p = 0,51 \text{ J/gK}$ em 57°C [30] e $C_p = 0,55 \text{ J/gK}$ em 27°C [31].

A eficiência quântica de fluorescência do YVO_4 é $\eta_F = 0,93$ [32], o comprimento de onda médio de emissão $\langle \lambda_E \rangle = 1032 \text{ nm}$ [33] e o coeficiente de absorção óptica $A = 0,91 \text{ cm}^{-1}$. Utilizando estes valores na equação (1.46) calculamos $(dS/dT)_{LT(AB)} = (18 \pm 5) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. O valor do coeficiente térmico do caminho óptico em temperatura ambiente obtido na interferometria óptica foi $(dS/dT)_{IO(AB)} = (20 \pm 1) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Utilizando a equação (4.6):

$$\alpha = \left[\left(\frac{dS}{dT} \right)_{IO} - \left(\frac{dS}{dT} \right)_{LT} + \Delta q \right] / [1 - \nu(n-1)]$$

que representa a diferença entre o coeficiente térmico do caminho óptico na interferometria e lente térmica com os valores de $n_A = 1,993$ [34], $\Delta q = 1,1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [35] e $\nu = 0,33$ [36,37], calculamos o valor de $\alpha_B = \alpha_A = (5 \pm 1) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Na literatura encontramos valores muito diferentes para o coeficiente de expansão térmica do YVO_4 , como por exemplo, $\alpha_A = 2,2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ e $\alpha_C = 8,4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ em [30], $\alpha_A = 4,43 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ e $\alpha_C = 11,4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ em [34] e $\alpha_A = 3,10 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ e $\alpha_C = 7,3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ em [36]. O valor obtido para α_A neste trabalho concorda muito bem com o da referência [34]. Utilizando o valor de α_A obtido neste trabalho na equação (3.21) juntamente com o valor de $(dS/dT)_{IO(AB)}$, calculamos $(dn/dT)_A = (11 \pm 3) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ que é 40% maior que o valor da literatura para o eixo A $(dn/dT)_A = 8,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [34,36].

A figura 4.51 mostra o transiente de lente térmica na configuração $E//C$ e $S//B$ em que a potência de excitação foi 350 mW . O ajuste com a equação (1.44) forneceu os parâmetros $(\theta)_{BC} = (-4,6 \pm 0,2) \cdot 10^{-2} \text{ rad}$ e $t_C = (100 \pm 4) \cdot 10^{-5} \text{ s}$.

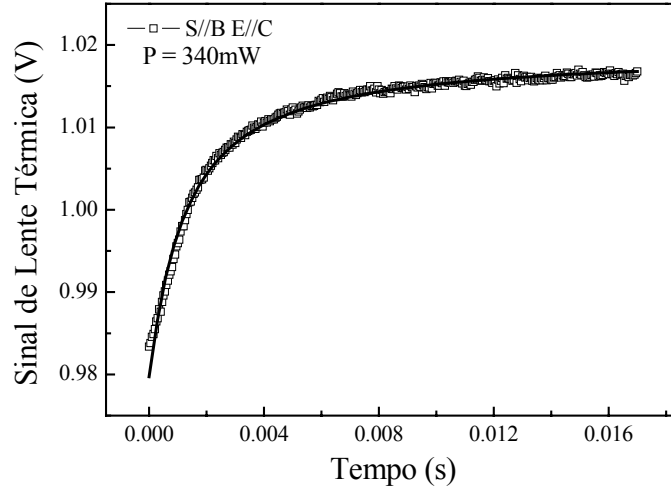


Figura 4.51: Transiente em temperatura ambiente na configuração $E//C$ e $S//B$.

A difusividade térmica calculada via equação (1.14) com $\omega_E = (113 \pm 3) \cdot 10^{-4}$ cm foi $D_{//C} = (32 \pm 3) \cdot 10^{-3}$ cm²/s. Com o valor medido do calor específico $C_p = (0,55 \pm 0,02)$ J/gK e da densidade $\rho = 4,22$ g/cm³ [30], a condutividade térmica calculada foi $k_{//C} = (75 \pm 9) \cdot 10^{-3}$ W/cmK, que é 50% maior que a encontrada na literatura ao longo do eixo C que é de $k_{//C} = 52,3 \cdot 10^{-3}$ W/cmK [30], porém 60% menor do que o valor $k_{//C} = 12,0 \cdot 10^{-2}$ W/cmK da referência [31]. Utilizando os valores $\eta_F = 0,93$, $k = (75 \pm 9) \cdot 10^{-3}$ W/cmK, $\langle \lambda_E \rangle = 1032$ nm, $A = 0,91$ cm⁻¹ na equação (1.46) calculamos $(dS/dT)_{LT(CB)} = (13 \pm 4) \cdot 10^{-6}$ K⁻¹. O valor do coeficiente térmico do caminho óptico em temperatura ambiente obtido na interferometria óptica foi $(dS/dT)_{IO(CB)} = (15 \pm 1) \cdot 10^{-6}$ K⁻¹. Utilizando a equação (4.6) com os valores de $n_C = 2,215$ [33], $\Delta q = 1,1 \cdot 10^{-6}$ K⁻¹ [35] e $\nu = 0,33$ [36,37], calculamos o valor de $\alpha_B = \alpha_A = (5 \pm 1) \cdot 10^{-6}$ K⁻¹. Utilizando o valor de α_A obtido nesta configuração na equação (1.1) juntamente com o valor de $(dS/dT)_{IO(CA)}$, calculamos $(dn/dT)_A = (5 \pm 1) \cdot 10^{-6}$ K⁻¹ que está em bom acordo com o valor da literatura $(dn/dT)_C = 4,7 \cdot 10^{-6}$ K⁻¹ [38].

Na tabela 4.4 estão representados os valores dos parâmetros ópticos e térmicos em temperatura ambiente para o YVO_4 obtidos neste trabalho com as três técnicas utilizadas, juntamente com alguns dados obtidos na literatura para melhor compreensão.

Tabela 4.4: Propriedades ópticas e térmicas do cristal YVO_4 dopado com Nd^{3+} .

Propriedades do $\text{YVO}_4:\text{Nd}$	Configuração $E//A$ e $S//B$	Configuração $E//C$ e $S//B$
$\theta / PL (\text{Wcm})^{-1}$	$(-1,7 \pm 0,1)$	$(-1,3 \pm 0,1)$
t_c (s)	$(99 \pm 4) \cdot 10^{-5}$	$(100 \pm 4) \cdot 10^{-5}$
D (cm^2/s)	$(35 \pm 3) \cdot 10^{-3}$	$(32 \pm 3) \cdot 10^{-3}$
C_p (J/gK)	$(0,55 \pm 0,02)$	$(0,55 \pm 0,02)$
ρ (g/cm^3) ^a	4,22	4,22
k (W/cmK)	$(80 \pm 10) \cdot 10^{-3}$	$(75 \pm 9) \cdot 10^{-3}$
A (cm^{-1})	0,91	0,91
η_R ^b	0,93	0,93
$(dS/dT)_{LT}$ (K^{-1})	$(18 \pm 5) \cdot 10^{-6}$	$(13 \pm 4) \cdot 10^{-6}$
$(dS/dT)_{IO}$ (K^{-1})	$(20 \pm 1) \cdot 10^{-6}$	$(15 \pm 1) \cdot 10^{-6}$
α_B (K^{-1})	$(5 \pm 1) \cdot 10^{-6}$	$(5 \pm 1) \cdot 10^{-6}$
$(dn/dT)_A$ (K^{-1})	$(11 \pm 3) \cdot 10^{-6}$	—
$(dn/dT)_C$ (K^{-1})	—	$(5 \pm 1) \cdot 10^{-6}$

^a Referência [30]

^b Referência [32]

4.4.2 Resultados da amostra $\text{YVO}_4:\text{Nd}^{3+}$ em função da temperatura

As medidas em função da temperatura no cristal YVO_4 foram realizadas entre 20°C e 400°C , tanto com a espectroscopia de lente térmica como com a interferometria óptica. O calor específico foi medido entre 25°C e 320°C . As medidas de lente térmica e interferometria óptica foram realizadas com os feixes dos lasers se propagando ao longo do eixo B ($S//B$) e com o campo elétrico dos feixes paralelos ao eixo A ($E//A$) ou ao eixo C ($E//C$).

Na figura 4.52 é mostrado o comportamento do parâmetro $(\theta/P)_{AB}$ em função da temperatura na configuração $E//A$ e $S//B$. O valor do parâmetro $(\theta/P)_{AB}$ em 400°C é aproximadamente 4 vezes maior de que o valor em temperatura ambiente. O erro é $\pm 6\%$ em todo o intervalo da medida.

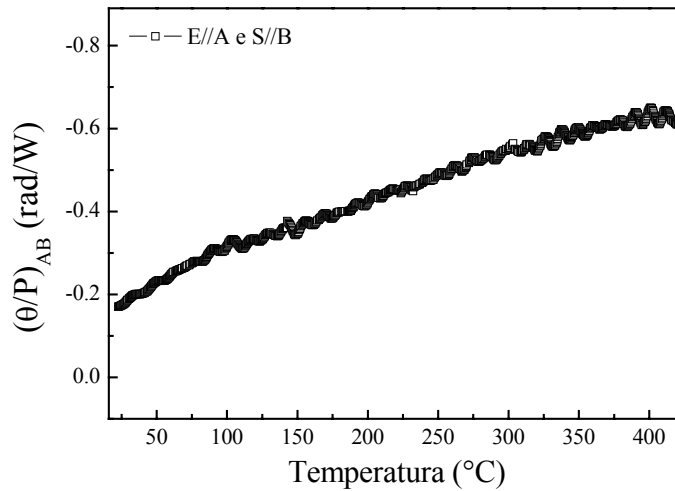


Figura 4.52: $(\theta/P)_{AB}$ em função da temperatura na configuração $E//A$ e $S//B$.

A figura 4.53 mostra o comportamento de $D_{//A}(T)$ do YVO_4 obtida na configuração $E//A$ e $S//B$. O valor da difusividade térmica em 400°C é a metade daquele na temperatura ambiente. O erro é $\pm 8\%$ em todo o intervalo da medida.

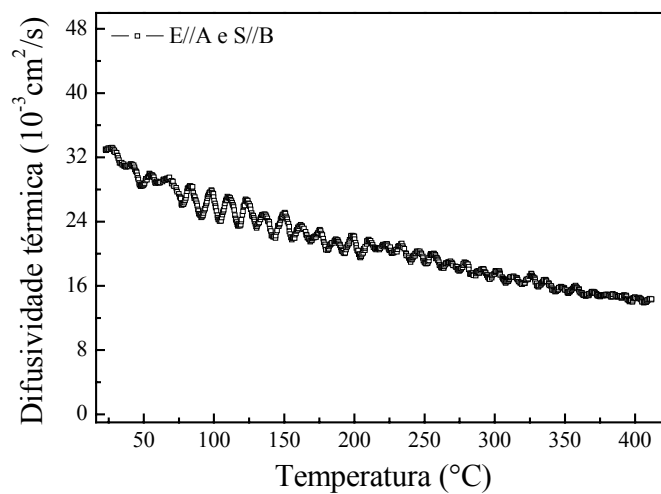


Figura 4.53: Valores de $D_{//A}(T)$ para a configuração $E//A$ e $S//B$.

A figura 4.54 mostra o comportamento do parâmetro $(\theta/P)_{CB}$ na configuração $E//C$ e $S//B$ em função da temperatura, em que a curva (a) foi obtida com taxa de aquecimento de $1,5^\circ\text{C}/\text{minuto}$ e a (b) com a temperatura estabilizada em cada ponto.

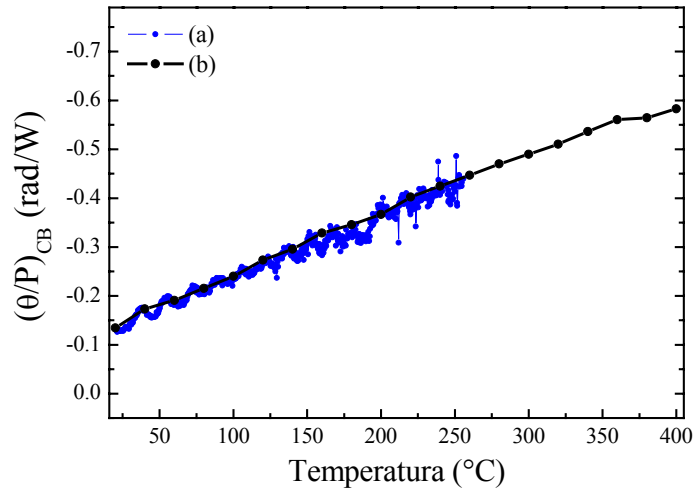


Figura 4.54: $\theta/P(T)$ na configuração $E//C$ e $S//B$ obtidos (a) com taxa de aquecimento de $1,5^\circ\text{C}/\text{minuto}$ (b) com temperatura estabilizada. O erro é $\pm 6\%$ em todo intervalo da medida.

A figura 4.55 mostra o comportamento da difusividade térmica em função da temperatura na configuração $E//C$ e $S//B$, em que a curva (a) foi obtida com taxa de aquecimento de $1,5^\circ\text{C}/\text{minuto}$ e a (b) com a temperatura estabilizada em cada ponto. O erro é $\pm 8\%$ em todo o intervalo da medida.

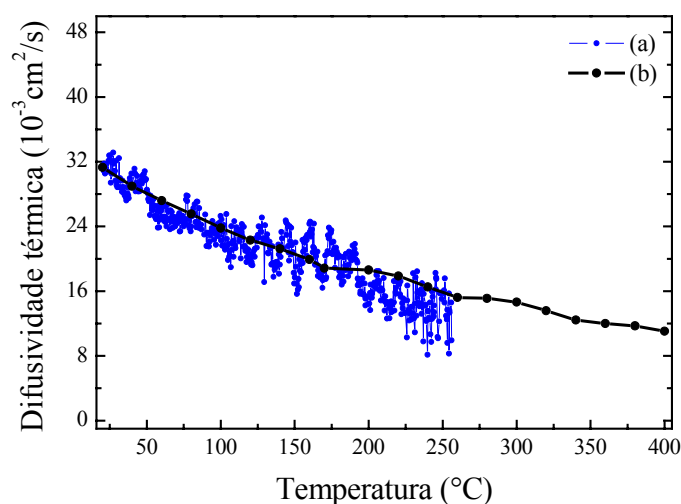


Figura 4.55: $D_{//C}$ na configuração $E//A$ e $S//B$ em função da temperatura obtidos (a) com taxa de aquecimento de $1,5^\circ\text{C}/\text{minuto}$ (b) com temperatura estabilizada.

A figura 4.56 mostra o resultado da medida do calor específico em função da temperatura do YVO_4 . O valor do calor específico em temperatura de 320°C é 20% maior do que em temperatura ambiente. O erro é $\pm 4\%$ em todo o intervalo da medida.

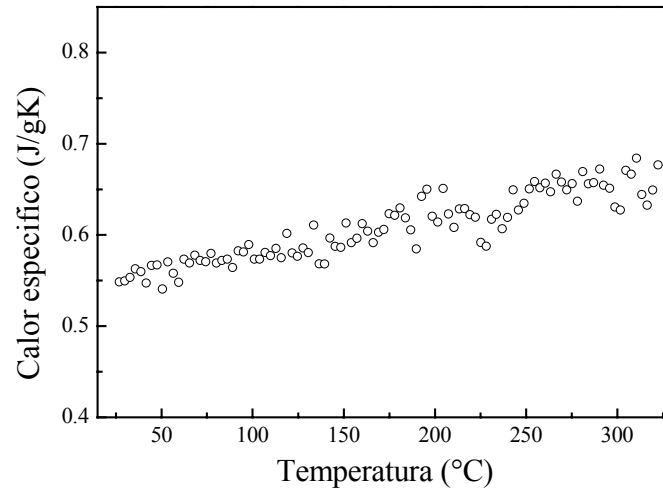


Figura 4.56: $C_p(T)$ em função da temperatura.

A figura 4.57 mostra a condutividade térmica calculada via relação $k = D\rho C_p$ com os dados da difusividade térmica na configuração $E//A$ e $S//B$ e do calor específico entre 25°C e 320°C . O valor da densidade volumétrica foi obtido da literatura e é $\rho = 4,22(\text{g}/\text{cm}^3)$ [30]. O valor da condutividade térmica em 320°C é 40 % menor do que o valor em temperatura ambiente. O erro é $\pm 12\%$ em todo o intervalo.

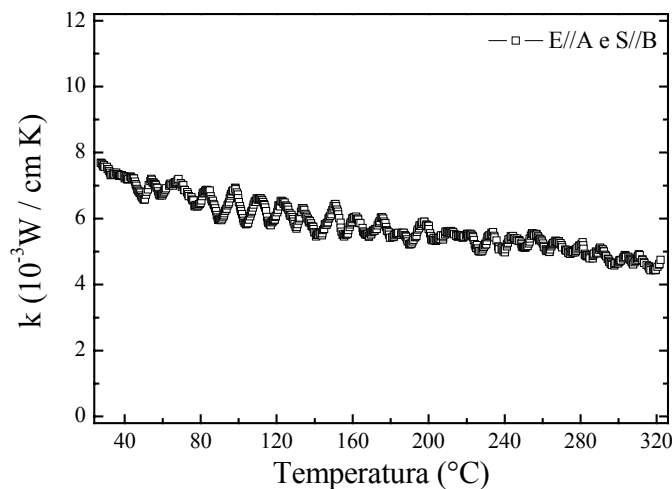


Figura 4.57: Condutividade térmica na configuração $E//A$ e $S//B$ em função da temperatura.

A figura 4.58 mostra a condutividade térmica calculada com os dados da difusividade térmica obtida na configuração $E//C$ e $S//B$ e do calor específico, via equação $k = D\rho C_p$. O valor da condutividade térmica em 320°C representa 50% do valor em temperatura ambiente. Nesta figura são apresentados os resultados obtidos com a temperatura estabilizada em cada ponto (a), e também com rampa de temperatura com uma taxa de aquecimento de 1,5° C/min (b). O erro é $\pm 12\%$ em todo o intervalo da medida.

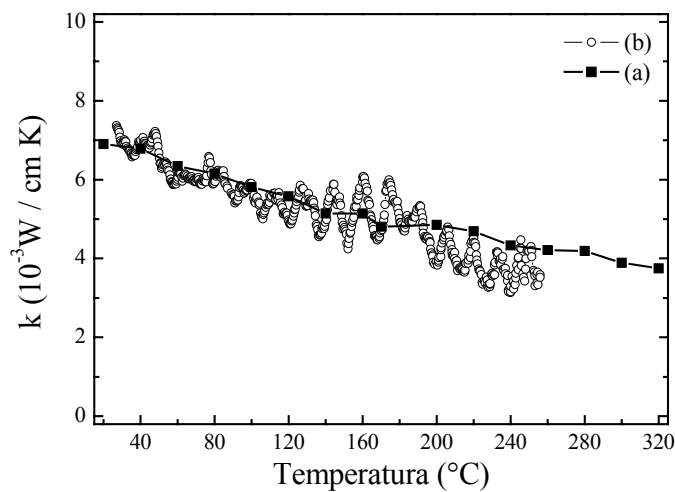


Figura 4.58: Condutividade térmica na configuração $E//C$ e $S//B$ em função da temperatura.

Para efeito de comparação, a figura 4.59 mostra o resultado da medida da condutividade térmica do YVO_4 na direção dos eixos A e C obtidas por Sato e Taira [31]. Nota-se que os resultados obtidos neste trabalho para a condutividade térmica do YVO_4 estão em bom acordo com os dados de Sato e Taira [31].

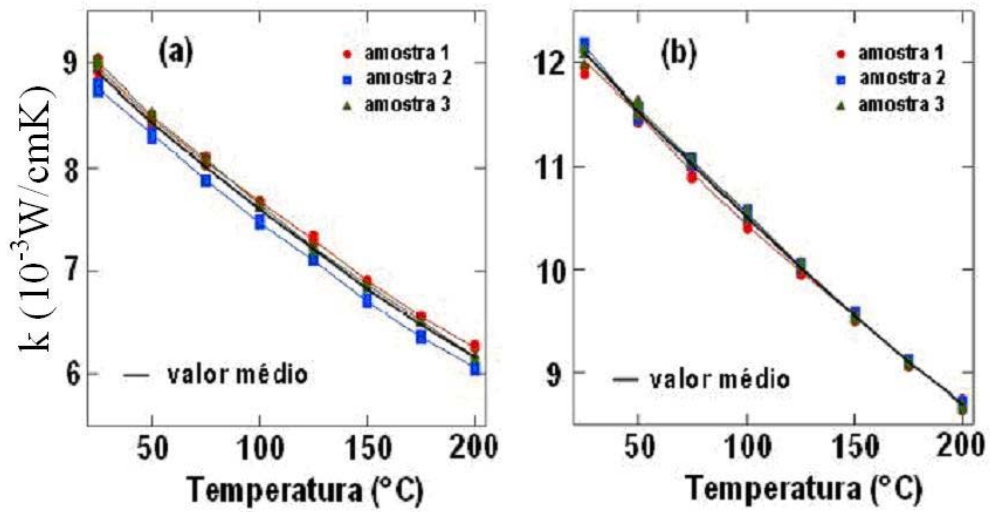


Figura 4.59: Condutividade térmica do cristal YVO_4 (a) ao longo do eixo A e (b) ao longo do eixo C obtida na literatura [31]. As amostras 1, 2 e 3 são de procedências diferentes.

A figura 4.60 mostra as franjas de interferência obtidas na interferometria óptica do YVO_4 nas configurações (a) $E//C$ e $S//B$ (b) $E//A$ e $S//B$.

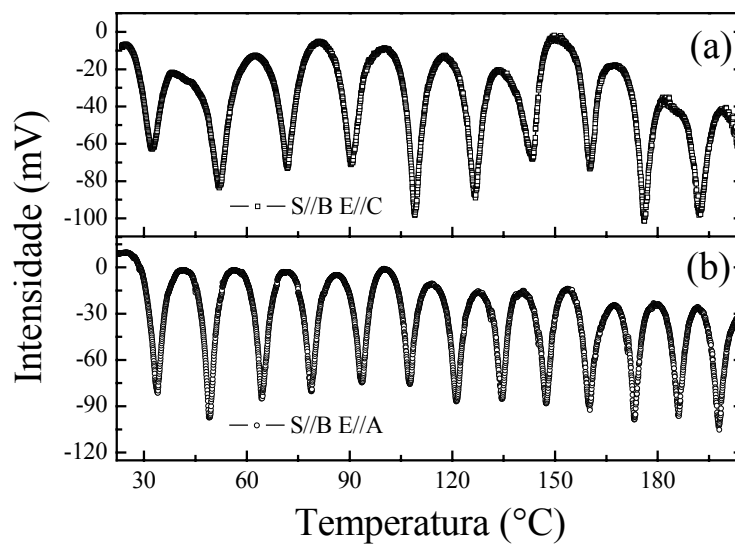


Figura 4.60: Padrão de franjas de interferência do YVO_4 em função da temperatura.

A figura 4.61 mostra o coeficiente térmico do caminho óptico em função da temperatura do YVO_4 nas configurações $E//C$ e $E//A$, com o feixe se propagando ao longo do eixo B ($S//B$). O erro é $\pm 5\%$ em todo o intervalo.

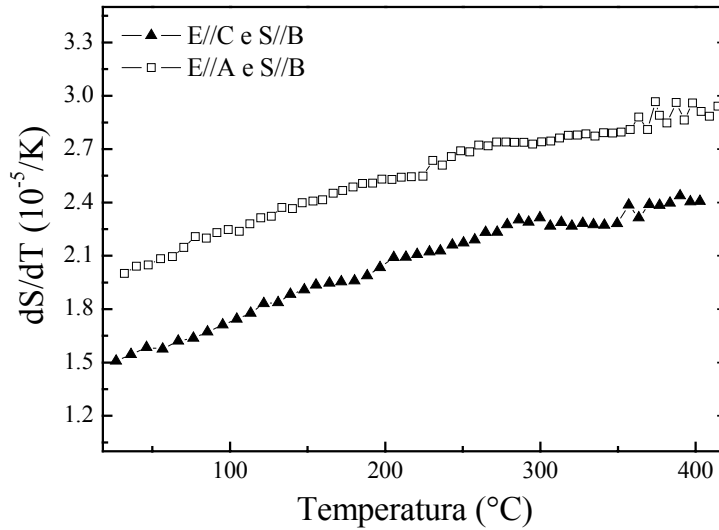


Figura 4.61: dS/dT do YVO_4 em função da temperatura nos eixos A e C .

Com o campo elétrico do feixe do laser paralelo ao eixo A , a variação de $(dS/dT)_{IO(AB)}$ entre 25°C e 400°C foi de 50%, passando de $20 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ em temperatura ambiente para $29 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ em 400°C . Na configuração com o campo elétrico do feixe laser paralelo ao eixo C , o valor de $(dS/dT)_{IO(CB)}$ aumentou 60% variando de $15 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ em 25°C para $24 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ em 400°C .

Na espectroscopia de lente térmica na configuração $E//A$ e $S//B$ o parâmetro $(\theta/P)_{AB}$ normalizado pelo valor em temperatura ambiente tem em 320°C o valor de 3,28. No intervalo de temperatura de 25°C até 320°C tem-se $(1/k_{//A}(320))/(1/k_{//A}(25)) = 1,67$ e que $(dS/dT(320))_{IO(AB)}/(dS/dT(25))_{IO(AB)} = 1,39$. Resultados da literatura mostram que a eficiência quântica radiativa no intervalo de temperatura do nosso experimento pode ser considerada como constante [39,40]. Temos então que os valores normalizados $(1/k_{//A}) \cdot (dS/dT)_{IO(AB)} = 2,32$. Portanto o parâmetro $(\theta/P)_{AB}$ em 320°C normalizado por

seu valor em temperatura ambiente, é 40% maior de que o valor de $(1/k_{//A}) \cdot (dS/dT)_{IO(AB)}$.

O coeficiente de absorção óptica também pode ser considerado constante no mesmo intervalo. Portanto o aumento na lente térmica no YVO_4 é causado pela variação do coeficiente térmico do caminho óptico e da condutividade térmica.

Na configuração $E//C$ e $S//B$ o parâmetro $(\theta/P)_{CB}$ normalizado pelo valor em temperatura ambiente tem em 320°C o valor de 3,8. No intervalo de temperatura de 25°C até 320°C tem-se que $(1/k_{//C}(320))/(1/k_{//C}(25))=1,97$ e que $(dS/dT(320))_{IO(CB)}/(dS/dT(25))_{IO(CB)}=1,59$. Então, os valores normalizados $(1/k_{//C}) \cdot (dS/dT)_{IO(CB)}=3,13$, é 20% menor do que o valor normalizado do parâmetro $(\theta/P)_{CB}$. O coeficiente de absorção óptica pode também neste caso ser considerado constante em função de T . Portanto, também nesta orientação o aumento da lente térmica no YVO_4 é causado pela variação do coeficiente térmico do caminho óptico e da condutividade térmica.

4.5 Referências

- [01] Abass, A. K., Al-Eithan, F. Y. M., J. Phys. Chem. Solids **47** 933 (1986).
- [02] Tsujimi, Y., Matsui, T., Furata, H., Yagi, T., Phys. Rev. B **59** 28 (1999).
- [03] Strukov, B. A., Ragula, E. P., Arkhangel'skaya, S. V., Shnidshtein, I. V., Phys. Solid State **40** 94 (1998).
- [04] Mihaylova, E., J. Phys. Chem. Solids **59** 141 (1998).
- [05] Sun, D., Yu, X., Gu, Q., Cryst. Res. Technol. **34** 1255 (1999).
- [06] Yamaguchi, T., Nakatani, N., Kikuta, T., Kurihama, T., Mitsui, T., Seimiya, Y., Yoshizawa, S., Shimizu, F., Takashige, M., Ferroelectrics **337** 69 (2006).
- [07] Muralidharan, R., Mohankumar, R., Dhanasekaran, R., Tirupathi, A. K., Jayavel, R., Ramasamy, P., Materials Letters **57** 3291 (2003).
- [08] Aravazhi, S., Jayavel, R., Subramanian, C., Materials Research Bulletin **32** 1503 (1997).
- [09] Girnyk, I. S., Kushnir, O. S., Shopa, R. Y., Ferroelectrics **317** 75 (2005).

- [10] Myshchyshyn, O., Andriyevsky, B., Romanyuk, M., *Condensed Matter Physics* **2** 3(19) 509 (1999).
- [11] Ganesan, S., *Acta Cryst.* **15** 81 (1962).
- [12] Felix, P., Gamot, P., Lacheau, P., Raverdy, Y., *Ferroelectrics* **17** 543 (1978).
- [13] Ehses, K-H., Meister H., *Ferroelectrics* **25** 577 (1980).
- [14] Tocho, J. O., Ramirez, R., Gonzalo, J. A., *Appl. Phys. Lett.* **59** 1664 (1991).
- [15] Hoshino, S., Mitsui, T., Jona, F., Pepinsky, R., *Phys. Rev.* **107** 1255 (1957).
- [16] Choy, C. L., Leung, W. P., Xi, T. G., Fey, Y., Shao, C. F., *J. Appl. Phys.* **71** 170 (1991).
- [17] Kip, D., Wesner, M., Kratzig, E., Shandarov, V., Moretti, P., *Appl. Phys. Lett.* **72** 1960 (1998).
- [18] Jacinto, C., Catunda, T., Jaque, D., Garcia Sole, J., Kaminskii, A. A., *J. Appl. Phys.* **101** 023113 (2007).
- [19] Sheldon, S. J., Knight, L. V., Thorne, J. M., *Appl. Opt.* **21** 1663 (1982).
- [20] Baesso, M. L., Shen, J., Snook, R. D., *J. Appl. Phys.* **75** 3732 (1994).
- [21] Bhalla, A. S., Guo, R., Cross, L. E., Burns, G., Dacol, F. H., Neurgaonkar, R. R., *Phys. Rev. B* **36** 2030 (1987).
- [22] Venturini, E. L., Spencer, E. G., Lenzo, P. V., Ballman, A. A., *J. Appl. Phys.* **39** 343 (1968).
- [23] Buse, K., *Appl. Phys. B* **64** 391 (1997).
- [24] Soergel, E., Pankrath, R., Buse, K., *Ferroelectrics* **296** 19 (2003).
- [25] Jacinto, C., Jaque, D., Martin Rodriguez, E., Garcia Sole, J., *Appl. Phys. Lett.* **88** 161116 (2006).
- [26] Xia, H. R., Meng, X. L., Guo, M., Zhu, L., Zhang, H. J., Wang, J. Y., *J. Appl. Phys.* **88** 5134 (2000).
- [27] Fan, J. D., Zhang, H. J., Wang, J. Y., Jiang, M. H., Boughton, R. I., Ran, D. G., Sun, S. Q., Xia, H. R., *J. Appl. Phys.* **100** 063513 (2006).
- [28] Nunes, A. R., Rohling, J. H., Medina, A. N., Pereira, J. R. D., Bento, A. C., Baesso, M. L., Nunes, L. A. O., Catunda, T., *Appl. Phys. Lett.* **84** 5183 (2004).
- [29] Nunes, A. R., Rohling, J. H., Medina, A. N., Pereira, J. R. D., Bento, A. C., Baesso, M. L., Nunes, L. A. O., Catunda, T., *J. Phys. IV* **125** 189 (2005).

- [30] Zhao, S., Zhang, H., Lu, Y., Liu, J., Wang, J., Xu, X., Xia, H., Jiang, M., *Optical Materials* **28** 950 (2006).
- [31] Sato, Y., Taira, T., *Optics Express* **14** 10528 (2006).
- [32] Sato, Y., Taira, T., *IEEE J. of Selected Topics in Quantum Electronics* **11** 613 (2005).
- [33] Lupei, V., *Optics Materials* **24** 353 (2003).
- [34] Xia, H. R., Meng, X. L., Guo, M., Zhu, L., Zhang, H. J., Wang, J. Y., *J. Appl. Phys.* **88** 5134 (2000).
- [35] Andrade, A. A., Catunda, T., Bodnar, I., Mura, J., Baesso, M. L., *Rev. Sci. Instrum.* **74** 877 (2003).
- [36] Bermudez G., J. C., Pinto-Robledo, V. J., Kir'yanov, A. V., Damzen. M. J., *Optics Communications* **210** 75 (2002).
- [37] Lebret, J. B., Norton, M. G., Bahr, D. F., Field, D. P., Lynn, K. G., *J. Materials Science* **40** 3347 (2005).
- [38] Yang, J., Liu, J., He, J., *Optik* **115** 538 (2004).
- [39] Sliney Jr, J. G., leung, K. M., Birnbaum, M., Tucker, A. W., *J. Appl. Phys.* **50** 3778 (1979).
- [40] Guillot-Noel, O., Viana, B., Bellamy, B., Gourier, D., Zogo-Mboulou, G. B., Jandl, S., *Optical Materials* **13** 427 (2000).

Capítulo 5

Conclusões

Neste trabalho, utilizamos a espectroscopia de lente térmica combinada com a calorimetria de relaxação térmica e a interferometria óptica para investigar as propriedades ópticas e térmicas dos monocristais TGS:Cr³⁺, SBN:Nd³⁺ e YVO₄:Nd³⁺. Os experimentos foram realizados em função da temperatura, e em especial, para os monocristais de TGS:Cr³⁺ e SBN:Nd³⁺ as medidas foram realizadas ao longo da transição de fase de ferroelétrica para paraelétrica.

Os resultados mostraram que a espectroscopia de lente térmica pode ser empregada para determinar de forma quantitativa a anisotropia de propriedades como a difusividade térmica, a condutividade térmica e o coeficiente térmico do caminho óptico, enquanto que a interferometria óptica permitiu a obtenção da anisotropia do coeficiente térmico do caminho óptico para a condição em que o aquecimento da amostra é realizado de forma homogênea.

Os experimentos no monocristal TGS:Cr³⁺ em função da temperatura, realizados com a ELT e a CRT, permitiram a determinação da temperatura de transição para este cristal ocorrida na região de 45°C. As medidas no monocristal SBN:Nd³⁺ revelaram que a amostra ao ser atravessada pelo laser de He-Ne funcionava como uma lente, induzindo convergência no feixe, que dependia do diâmetro do mesmo na amostra. Quando a temperatura desse monocristal é aumentada, a amostra induz divergência no feixe que atinge um máximo na temperatura da transição de fase. Foi observado que esse efeito tende a se anular nas temperaturas acima de 100°C. Assim como no monocristal de TGS, os experimentos realizados no SBN:Nd³⁺ permitiram a determinação das propriedades ópticas e térmicas em função da orientação dos eixos do cristal e ainda ao longo da transição de fase de ferroelétrica para paraelétrica, que ocorreu em torno de 61 °C.

A anisotropia das propriedades ópticas do monocristal de YVO₄:Nd³⁺ foi mais pronunciada na medida do parâmetro dS/dT , tanto para $(dS/dT)_{LT}$ medido com a lente térmica como $(dS/dT)_{IO}$ determinado via interferometria óptica, que diferem entre si porque $(dS/dT)_{LT}$ contempla a ocorrência de dilatação localizada na amostra induzida pelo

feixe de excitação. No entanto, nesse monocristal a difusividade térmica e a condutividade térmica apresentaram diferenças da ordem de 4% quando as medidas entre os eixos são comparadas. Os experimentos em função da temperatura permitiram uma avaliação quantitativa dos parâmetros ópticos e térmicos, revelando uma redução significativa na condutividade térmica ao se comparar os resultados na região acima de 300 °C com aqueles na temperatura ambiente. Os parâmetros medidos em altas temperaturas são importantes para a avaliação de desempenho deste sistema em termos da sua utilização como meio ativo de lasers.

O resultados para os três monocristais indicam que o comportamento da amplitude do sinal de LT em função da temperatura parece ser majoritariamente governado pela variação da condutividade térmica e do parâmetro dS/dT . Uma vez que estes processos ópticos e térmicos determinam a eficiência e a qualidade dos dispositivos a serem construídos a partir destes materiais, indicando que os resultados desse trabalho poderão ser úteis para o aprimoramento da geometria e dos mecanismos de refrigeração dos sistemas projetados.

Finalmente, os resultados obtidos neste trabalho indicam que a espectroscopia de lente térmica pode ser uma ferramenta importante na caracterização de materiais ópticos que apresentam anisotropia nas suas propriedades. Além disso, nossos resultados apontam para a necessidade de estudos futuros relacionados ao desenvolvimento de uma nova descrição teórica do efeito de lente térmica a partir da solução da equação de difusão de calor para meios anisotrópicos.