

UNIVERSIDADE FEDERAL DE JUIZ DE FORA–UFJF  
PROGRAMA DE PÓS–GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Dissertação de Mestrado

**Espectroscopia de Lente Térmica Aplicada a Vidros  
Borossilicatos Dopados com Nanopartículas de  
Sulfeto de Enxofre e Íons  $\text{Er}^{3+}$**

**Aluno: Felix Soares de Lima Neto**

**Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Maria José Valenzuela Bell**

29 DE NOVEMBRO DE 2011

JUIZ DE FORA–MG

UNIVERSIDADE FEDERAL DE JUIZ DE FORA–UFJF  
PROGRAMA DE PÓS–GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Dissertação de Mestrado

**Espectroscopia de Lente Térmica Aplicada a Vidros  
Borossilicatos Dopados com Nanopartículas de  
Sulfeto de Enxofre e Íons  $\text{Er}^{3+}$**

**Aluno: Felix Soares de Lima Neto**

**Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Maria José Valenzuela Bell**

Dissertação de mestrado submetida ao Programa de  
Pós–Graduação em Física da Universidade Federal de  
Juiz de Fora como parte dos requisitos necessários  
para obtenção do título de mestre em Física.

29 DE NOVEMBRO DE 2011

JUIZ DE FORA–MG

# Dedicatória

*Dedico este trabalho a minha esposa Vanessa e aos meus pais Armando e Claudice.*

# Agradecimentos

Agradeço primeiramente ao Senhor Deus pela saúde e sabedoria concedida ao longo desse trabalho.

A Vanessa S. G. Lima, minha esposa e companheira de todas as horas, incentivadora incansável durante todo o período de curso.

Aos meus pais: Armando S. Lima e Claudice J. Lima pelo carinho e grande apoio, por tudo que fizeram e fazem para o meu crescimento acadêmico.

Aos meus sogros: Mauro e Fátima Guedes pela constante motivação antes e durante o curso de mestrado.

A minha orientadora, professora Maria José, pela sua paciência, dedicação, pelos ensinamentos transmitidos a mim, pelos quais possibilitaram a realização desse trabalho.

Ao Prof. Noelio de Oliveira Dantas, coordenador do LNMIS da Universidade Federal de Uberlândia, onde foram confeccionadas as amostras caracterizadas neste trabalho.

A todos os professores e funcionários do Departamento de Física, em especial ao professor Virgílio pela colaboração na realização deste trabalho e ao professor Sidiney, pela participação na minha formação acadêmica desse curso.

Aos companheiros do Grupo de Espectroscopia da UFJF, em especial ao Alexandre, Alysson e ao Geraldo, pela disponibilidade e apoio em me ajudar.

Aos amigos do curso, que direta ou indiretamente contribuíram para a concretização deste trabalho, e pelos longos períodos de estudos que desfrutamos juntos.

Aos meus familiares e amigos, que sempre me apoiaram e incentivaram meus estudos.

À FAPEMIG e à CAPES pelo apoio financeiro e à UFJF por toda a infraestrutura.

*“A maravilhosa disposição e harmonia do universo só pode ter tido origem segundo o plano de um Ser que tudo sabe e tudo pode. Isto fica sendo a minha última e mais elevada descoberta”.*

*“A gravidade explica os movimentos dos planetas, mas não pode explicar quem colocou os planetas em movimento. Deus governa todas as coisas e sabe tudo que é ou que pode ser feito”.*

**Isaac Newton**

# Resumo

Neste trabalho foram estudados vidros borossilicatos dopados com nanopartículas de enxofre e íons de  $Er^{+3}$  com o objetivo de determinar a difusividade térmica do sistema vítreo (SNABP), através da técnica de Espectroscopia de Lente Térmica. As propriedades espectroscópicas de tais amostras foram investigadas por meio das medidas de absorção óptica na região espectral de 400 a 2000 nm. A caracterização das propriedades termo-ópticas foram realizadas por meio da espectroscopia de Lente Térmica de feixe duplo no modo descasado com excitação em  $50mW$  a  $3W$ . Verificou-se que a difusividade térmica diminuiu quando a matriz SNABP foi dopada com nanocristais de PbS e íons  $Er^{3+}$ . Com o tratamento térmico, a amostra SNABP Er manteve a menor difusividade praticamente em todos os tempos. Os resultados foram discutidos em termos de transporte de calor por fônons, onde a redução da difusividade térmica observada foi analisada considerando a diminuição do livre caminho médio dos fônons devido aos efeitos de espalhamento.

**Palavras-chave :** Lente térmica; Vidro borossilicato; Érbio.

# Abstract

In this work we studied borosilicate glasses doped with nanoparticles of sulfur and  $Er^{3+}$  ions in order to determine the thermal diffusivity of the glassy system (SNABP), using the thermal lens technique. The spectroscopic properties of these samples were investigated by measuring absorption in the optical spectral region from 400 to 2000nm. The characterization of the thermo-optic properties was performed by thermal lens technique with excitation at 50mW to 3W. It was found that the thermal diffusivity decreased when the SNABP matrix was doped with PbS nanocrystals and  $Er^{3+}$  ions. Thermal treatment of the SNABP samples reduced the thermal diffusivity. The results were discussed in terms of heat transport by phonons, where the observed reduction in thermal diffusivity was analyzed considering the decrease in the mean free path of phonons due to the scattering effects.

**Keywords :** Thermal lens; Borosilicate glass; Erbium.



# Conteúdo

Resumo	v
Abstract	vi
Conteúdo	vii
Lista de Figuras	x
Lista de Tabelas	xi
<b>1 INTRODUÇÃO</b>	<b>1</b>
<b>2 VIDROS</b>	<b>3</b>
2.1 Aspectos Gerais . . . . .	3
2.2 Método de Fusão . . . . .	6
2.3 Transição Vítreia ( $T_g$ ) . . . . .	7
2.4 Vidros Óxidos . . . . .	9
2.5 Vidros Borossilicatos . . . . .	10
2.6 Vidros Dopados . . . . .	12
2.7 Terras Raras . . . . .	13
2.7.1 Propriedades Gerais . . . . .	14
2.7.2 Érbio . . . . .	16
2.8 Semicondutor Sulfeto de Chumbo (PbS) . . . . .	17
2.8.1 Isolantes, Semicondutores e Condutores . . . . .	17
2.8.2 Estrutura do Semicondutor PbS . . . . .	18
2.9 Nanopartículas Semicondutoras . . . . .	20

<b>3</b>	<b>TEORIA DE LENTE TÉRMICA(LT)</b>	<b>21</b>
3.1	Histórico da Técnica de LT . . . . .	22
3.2	Propagação do Feixe Gaussiano . . . . .	26
3.2.1	Modos Transverssais . . . . .	26
3.2.2	Características de um Feixe Gaussiano . . . . .	27
3.2.3	Teoria de Propagação do Feixe Gaussiano . . . . .	27
3.3	Teoria de Lente Térmica . . . . .	35
3.3.1	O Modelo Aberrante para a Espectroscopia de LT . . . . .	35
<b>4</b>	<b>ASPECTOS EXPERIMENTAIS</b>	<b>46</b>
4.1	Absorção Óptica(AO) . . . . .	46
4.2	Montagem Experimental de Espectroscopia de LT . . . . .	49
4.2.1	Parâmetros Geométricos da Espectroscopia de LT . . . . .	50
4.2.2	Medida da Cintura do Feixe de Excitação . . . . .	51
4.2.3	Medida da Cintura do Feixe de Prova . . . . .	53
4.2.4	Parâmetros $m$ e $V$ . . . . .	54
4.3	Calibração do Sistema e Aquisição de Dados . . . . .	55
4.4	Síntese das Amostras Vítreas . . . . .	57
4.5	Composição das Amostras Vítreas . . . . .	58
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b>	<b>60</b>
5.1	Absorção Óptica(AO) . . . . .	60
5.2	Espectroscopia de Lente Térmica . . . . .	65
<b>6</b>	<b>CONCLUSÃO</b>	<b>72</b>
	<b>Bibliografia</b>	<b>74</b>

# Lista de Figuras

2.1	Representação bidimensional (a) do arranjo cristalino simétrico e periódico de um cristal de composição $A_2O_3$ ; (b) da rede do vidro de mesma composição, na qual fica caracterizada a ausência de simetria e de periodicidade [6]. . . . .	5
2.2	Variação do volume específico de um vidro e de um cristal em função da temperatura [9].	8
2.3	Variação da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) com a taxa de resfriamento ( $\beta$ ), onde $\beta_3 > \beta_2 > \beta_1$ [9]. . . . .	9
2.4	Diagrama de níveis de energias e transições radiativas do íon $Er^{+3}$ [48]. . . . .	11
2.5	Distribuição de dopantes no interior de uma matriz vítrea [9]. . . . .	12
2.6	Espectro de luminescência do cristal YAG e do vidro silicato dopados com Neodímio [13][14]. . . . .	13
2.7	Diagrama de níveis de energia para íons do $Er^{3+}$ [23]. . . . .	16
2.8	Estrutura da energia de banda dos condutores, isolantes e semicondutores [24] . . . . .	17
2.9	Estrutura da rede cúbica centrada nas faces do PbS [24] . . . . .	19
3.1	Representação esquemática da primeira montagem experimental de LT, em que: AM é a amostra, L é o tubo laser, M são os espelhos, Mp é um espelho parcialmente refletor, F é a fotomultiplicadora, A é a abertura, S é o obturador, I é uma íris e MP é o medidor de potência [27]. . . . .	22
3.2	Primeiro sinal de Lente Térmica da montagem experimental da figura (3.1) [27]. . . . .	23
3.3	Configuração experimental da primeira montagem de Lente Térmica Extracavidade [31].	24
3.4	Ilustração do efeito de Lente Térmica na configuração descasada. . . . .	25
3.5	Sinal característico de Lente Térmica: (a) para $ds/dT$ negativo, a lente é divergente; (b) para $ds/dT$ positivo, a lente é convergente. . . . .	25
3.6	( a ) Modos Transversais Cilíndricos ( b ) Modos Transversais Cartesianos ( c ) Modo $TEM_{00}$ visto através de um perfilômetro. . . . .	26

3.7	Varição da intensidade com relação a coordenada radial. . . . .	33
3.8	Parâmetros do feixe gaussiano. $\omega_0$ é a cintura do feixe; $\omega(z)$ é o spot do feixe em relação a uma posição no eixo $z$ ; $\alpha$ é o ângulo de espalhamento do feixe; $R(z)$ é o raio de curvatura das frentes de onda. . . . .	35
3.9	Posicionamento geométrico dos feixes no experimento LT de feixe duplo no modo descasado.	36
3.10	Varição do caminho óptico após a absorção da energia do feixe de excitação. . . . .	40
4.1	Perdas por refletividade na transmissão de um feixe ao passar por um material absorvedor.	47
4.2	Esquematização da excitação de um elétron no estado fundamental a partir da absorção de radiação UV-Vis-NIR. . . . .	48
4.3	Montagem experimental da técnica de lente térmica. . . . .	50
4.4	Gráfico do <i>spot</i> do feixe ao quadrado em função da distância, tendo a origem de coordenadas a posição da lente focalizadora do feixe. . . . .	52
4.5	Gráfico do <i>spot</i> do feixe ao quadrado em função da distância pelo método do perfilômetro, tomando como a origem do eixo de coordenadas a posição da cintura. . . . .	53
4.6	Sinal de Lente Térmica da amostra $Q_1$ coletado pelo osciloscópio. . . . .	56
4.7	Sinal de Lente Térmica ajustado. . . . .	57
5.1	(a) Espectros de AO a temperatura ambiente referentes às amostras SNABP (mol%) + 1,5[ $Er_2O_3$ ] (%wt), submetidas ao tratamento térmico a $550^\circ C$ por intervalos de tempos crescentes. O espectro de AO da matriz SNABP é também mostrado mais abaixo. Em (b) mostra os espectros de AO em uma região onde é observada apenas a transição $4I_{15/2} \rightarrow 4I_{13/2}$ do íon $Er^{3+}$ . Obtidos da ref. [54]. . . . .	61
5.2	Espectros de AO referente às amostras SNABP (mol%) + 1,5[ $Er_2O_3$ + S] (%wt) a temperatura ambiente, submetidas a tratamento térmico de $550^\circ C$ por intervalos de tempos crescentes. Esses espéctros foram obtidos da referência [54]. . . . .	64
5.3	Sinal de Lente Térmica para as amostras SNABP, SNABP + 2PbS, SNABP + 2 $Er_2O_3$ e SNABP + 2 $Er_2O_3$ + 2PbS. . . . .	66
5.4	Gráfico de $\theta$ em função da potência do laser de excitação $P_e$ . . . . .	67
5.5	Difusividade Térmica das amostras SNABP, SNABP + 2PbS, SNABP + 2 $Er_2O_3$ e SNABP + 2 $Er_2O_3$ + 2PbS em função do tempo de tratamento térmico. . . . .	69

# Lista de Tabelas

2.1	Períodos e regiões onde foram desenvolvidas importantes inovações na arte vidreira antiga. [5]. . . . .	4
2.2	Definições de vidros encontradas em livros-texto publicados na década de 90 [5]. . . . .	6
2.3	Número atômico, estrutura eletrônica, raio iônico e as configurações trivalentes dos elementos TR (representada na configuração do Xenônio), [20]. . . . .	15
2.4	Propriedades de sais de chumbo [25]. . . . .	19
4.1	Valores dos parâmetros encontrados para o feixe de excitação. . . . .	53
4.2	Valores dos parâmetros encontrados para o feixe de prova. . . . .	54
4.3	Parâmetros geométricos do arranjo de Lente Térmica. . . . .	55
4.4	Composição das amostras. . . . .	59
5.1	Valores da difusividade térmica do conjunto de amostras <i>SNABP</i> . . . . .	68

# Capítulo 1

## INTRODUÇÃO

Os vidros são materiais utilizados pela humanidade desde séculos distantes, sendo imprecisa a data exata de sua descoberta. Hoje, estão presentes em diversas aplicações, desde a utilização como objetos do cotidiano até a aplicação no desenvolvimento de materiais tecnológicos, como fibras ópticas, amplificadores ópticos, guias de onda, lasers, entre outros. Existem mais de 200 tipos de vidros ópticos disponíveis comercialmente, contudo, a busca por novos sistemas vítreos ainda é intensa [1].

Diversas pesquisas são realizadas na dopagem de vidros com elementos terras raras ou metais de transição, a fim de caracterizá-los e conseqüentemente aperfeiçoar suas propriedades visando o desenvolvimento de novos dispositivos, inclusive meio ativo laser [2].

O material vítreo precisa antecipadamente ser explorado do ponto de vista de suas propriedades estruturais, mecânicas, térmicas e ópticas, independente da finalidade a que se destina. Desta forma, se faz necessário uma investigação sistemática de todo novo sistema vítreo, e através dos estudos de caracterização óptica e termo-óptica desenvolvidos nesta dissertação estudamos os vidros borossilicatos dopados com Érbio (Er). Tais vidros são formados a partir de sistemas óxidos e apresentam transmitância em um grande intervalo espectral, e quando dopados com terras-raras ou metais de transição apresentam propriedades espectroscópicas e termo-ópticas favoráveis para aplicações tecnológicas.

A dopagem em diversos sistemas vítreos por íons terras raras é motivada, devido a estes íons apresentarem propriedades luminescentes do infravermelho ao ultravioleta no espectro eletromagnético [3]. O íon  $\text{Er}^{+3}$  é alvo de estudo em variadas matrizes vítreas e cristalinas, uma vez que possui potencialidade de emitir radiação desde o visível até o infravermelho próximo através das transições dos elétrons entre os níveis da camada 4f. A

matriz vítrea quando dopada, particularmente, com érbio trivalente apresenta transição em  $1,54 \mu m$ . Esse comprimento de onda corresponde a região da janela de transmissão das fibras ópticas de sílica, essas janelas de transmissão são intervalos de comprimentos de onda que sofrem menor atenuação ao se propagarem pelas fibras ópticas de sílica, se tornando um importante elemento de estudo para desenvolvimento de novos dispositivos em telecomunicação [4].

Nesta dissertação, as propriedades espectroscópicas e termo-ópticas de vidros borossilicatos dopados com concentrações constantes de érbio e enxofre, foram caracterizados através de experimentos de absorção óptica e espectrometria de lente térmica. Os experimentos de absorção óptica caracterizam as bandas de absorção e emissão que ocorrem para tal íon devido à excitação radiativa. Já o método de lente térmica permite determinar a difusividade térmica, a condutividade térmica, o coeficiente térmico do caminho óptico destes vidros.

Neste capítulo expusemos algumas considerações gerais sobre o que a dissertação aborda como principais elementos de estudos: vidros borossilicatos, íon dopante  $Er^{3+}$ , aplicações ópticas e técnicas de caracterização.

O Capítulo 2 apresenta um breve desenvolvimento histórico dos vidros, explana o método de preparação das amostras vítreas, o processo de dopagem, tratamento térmico e as propriedades do íon terra rara érbio.

O Capítulo 3 relata o principal método utilizado na caracterização das propriedades espectroscópicas e termo-ópticas das amostras, a técnica de lente térmica de feixe duplo no modo descasado. Os aspectos teóricos da lente térmica, explorando as propriedades de propagação do feixe de intensidade de perfil gaussiano também são apresentados.

O Capítulo 4 apresenta os aspectos experimentais da técnica de absorção e do arranjo experimental da técnica de lente térmica, a obtenção dos parâmetros geométricos desse arranjo experimental como, medidas das cinturas dos feixes de excitação e de prova como também dos parâmetros da montagem e procedimentos para obtenção de dados.

O Capítulo 5 expõe os resultados obtidos juntamente com as discussões pertinentes.

O Capítulo 6 apresenta a conclusão do trabalho e perspectivas futuras.

# Capítulo 2

## VIDROS

### 2.1 Aspectos Gerais

O vidro foi um dos primeiros materiais a serem utilizados pelo homem, os primeiros vidros ao qual o homem teve contato foram os vidros naturais, as obsidianas, que são formadas por 70% de sílica e composição semelhante ao granito. Os vidros naturais se formam quando a lava vulcânica superaquecida é resfriada rapidamente, por exemplo, ao entrar em contato com a água de um rio, esse resfriamento rápido faz com que o magma não cristalize. Tais vidros naturais permitiram aos homens primitivos confeccionarem ferramentas de corte para caçar e se defender [5].

A produção artificial de vidros também é muito antiga e como todo material antigo sua real origem é geralmente incerta, mas alguns estudiosos acreditam que os primeiros a produzirem vidros foram os Fenícios em 8.000 a.C. de forma muito primitiva e artesanal. Com o passar dos anos a técnica de produção do vidro foi evoluindo. A tabela (2.1) resume os principais avanços históricos na produção de vidro.



Tabela 2.1: Períodos e regiões onde foram desenvolvidas importantes inovações na arte vidreira antiga. [5].

Período	Região	Desenvolvimento
8000 a. C.	Síria (?)	Primeira fabricação de vidros pelos Fenícios.
7000 a. C.	Egito	Fabricação dos vidros antigos.
3000 a. C.	Egito	Fabricação de peças de joalheria e vasos.
1000 a. C.	Mediterrâneo	Fabricação de grandes vasos e bolas.
669-626 a. C.	Assíria	Formulações de vidros encontradas nas tábuas da biblioteca do Rei Assurbanipal.
100	Alexandria	Fabricação de vidro incolor.
200	Babilônia e Sidon	Técnica de sopragem de vidro.
1000-1100	Alemanha e França	Técnica de obtenção de vitrais.
1200	Alemanha	Fabricação de peças de vidro plano com um dos lados coberto por uma camada de chumbo-antimônio: espelhos.
1688	França	Fabricação de espelhos com grandes superfícies.

O método de fusão/resfriamento foi o primeiro e é o mais utilizado para fabricação de vidros, que consiste em fundir os componentes e resfriá-los rapidamente. Inicialmente as definições de vidro se baseavam estritamente na idéia de viscosidade de sólidos, em 1932, Zachariasen propôs uma formulação teórica para a formação de vidros por fusão/resfriamento no artigo “*The Atomic Arrangement in Glass*”, onde afirmava que o vidro apresentava um arranjo atômico caracterizado por ausência de periodicidade e simetria. A principal diferença entre um cristal e um vidro de mesma composição é a ausência de simetria e periodicidade. A Figura (2.1) ilustra um arranjo bidimensional cristalino e um arranjo bidimensional vítreo [6].

De acordo com a definição de Zachariasen podemos considerar o vidro como sendo um produto inorgânico fundido, principalmente baseado em sílica, que foi resfriado para uma condição rígida sem cristalização, formando uma rede tridimensional estendida aleatória, isto é, com ausência de simetria e periodicidade.

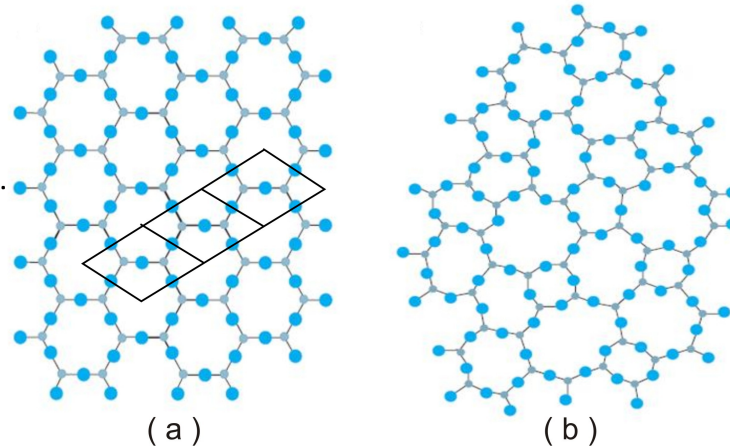


Figura 2.1: Representação bidimensional (a) do arranjo cristalino simétrico e periódico de um cristal de composição  $A_2O_3$ ; (b) da rede do vidro de mesma composição, na qual fica caracterizada a ausência de simetria e de periodicidade [6].

Esta definição estava de acordo com os vidros fabricados na época de publicação do artigo, no entanto, com os avanços no processo de fabricação dos vidros esta definição ficou ultrapassada. Pois atualmente existem muitos vidros inorgânicos que não possuem sílica, além de vidros orgânicos, assim como outros processos para obtenção de vidros, como deposição química, irradiação de nêutrons e processo sol-gel, entre outros. Com a evolução dos métodos de fabricação dos vidros, também houve uma mudança nas definições de vidro. A tabela (2.2) mostra algumas dessas definições [5].

Nas definições vemos as expressões sólido não-cristalino, sólido amorfo e material vítreo, ou simplesmente vidro, com pouca distinção. Porém em 1995, Gupta publicou um artigo intitulado “*Non-Crystalline Solids: Glasses and Amorphous Solids*” onde cada uma dessas definições tem um significado específico. De acordo com Gupta, os sólidos não-cristalinos são todos os sólidos que não apresentam simetria e periodicidade e podem ser subdivididos em dois grupos: os sólidos amorfos e os vidros [7]. Os vidros apresentam o fenômeno de transição vítrea, enquanto o sólido amorfos não apresentam essa transição vítrea [8].

Dessa forma, o vidro é caracterizado por apresentar arranjo atômico com ausência de simetria e periodicidade, sendo sua principal característica o fenômeno de transição vítrea.

Tabela 2.2: Definições de vidros encontradas em livros-texto publicados na década de 90 [5].

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

## 2.2 Método de Fusão

Os compostos que formam um vidro são separados na forma de pó e adequadamente pesados, seguindo a cálculos de estequiometria, misturados e homogeneizados. Em seguida, são fundidos em fornos de alta temperatura, utilizando cadinhos de platina, de alumina ou de porcelana. Essa fusão pode ser efetuada em diferentes condições atmosféricas apropriadas aos objetivos da pesquisa. Pode-se, por exemplo, fundir a composição química sem dopantes intencionais (matriz vítrea), utilizando fornos de alta temperatura que têm como elementos de aquecimento resistências elétricas ou barras de carbetto de silício, sem

vácuo. Logo após a fusão da composição química, o fundido resultante (melt) é entornado sobre uma chapa metálica à temperatura ambiente, ou previamente aquecida, ou resfriada a temperaturas pré-determinadas, para atingir taxas de resfriamentos apropriados. O esfriamento rápido, quenching, é feito para se evitar a precipitação dos íons  $Pb^{2+}$  e  $S^{2-}$  e também o crescimento descontrolado das nanoestruturas. O esfriamento lento favorece a rápida nucleação dos cristais e torna impossível o controle do crescimento dos nanocristais.

Esse fundido solidifica-se, tornando-se, assim, um vidro (sólido não cristalino que apresenta a propriedade de transição vítrea). A dopagem da matriz vítrea sintetizada, pelo método de fusão, é efetuada refundindo-a, já triturada, com a adição do dopante. Adotando-se o mesmo procedimento de resfriamento, o melt da matriz vítrea dopada é entornado sobre uma chapa metálica a uma temperatura apropriada aos objetivos da pesquisa; obtém-se, dessa forma, um vidro dopado com compostos químicos pré-determinados.

Pode-se, também, sintetizar a matriz vítrea dopada partindo da composição química da matriz sem refundi-la, apenas acrescentado o dopante na composição básica; este é outro procedimento adotado para sintetizar vidros dopados. A metodologia adotada na síntese de materiais vítreos depende, basicamente, dos objetivos da pesquisa.

## 2.3 Transição Vítrea ( $T_g$ )

O método fusão/resfriamento é o mais utilizado na produção de vidros. Esse processo consiste em esfriar um líquido superaquecido suficientemente rápido, de modo que não haja tempo suficiente para ocorrer cristalização. À medida que a temperatura decresce, o aumento contínuo da viscosidade resulta em um congelamento progressivo do líquido até a sua solidificação final. De acordo com a taxa de resfriamento, seu arranjo molecular pode organizar-se em uma estrutura simétrica e periódica, fenômeno este chamado de cristalização, ou então, pode manter-se com um aspecto desordenado, como os vidros e os sólidos amorfos. A compreensão do estado vítreo baseia-se então na definição da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) e nas condições de vitrificação, em que para se obter um vidro, busca-se evitar a cristalização. Logo, o entendimento dos processos de nucleação e crescimento de cristais a partir de vidros é de fundamental importância.

Ao se resfriar um líquido a uma temperatura elevada, o primeiro efeito é uma contração

em seu volume, como podemos observar na Figura (2.2). Ao atingir o ponto de fusão ( $T_f$ ), podem ocorrer dois fenômenos:

- 1) A cristalização do líquido e surgimento da descontinuidade  $\Delta V$ ;
- 2) O líquido passa para um estado superesfriado, não ocorrendo a cristalização.

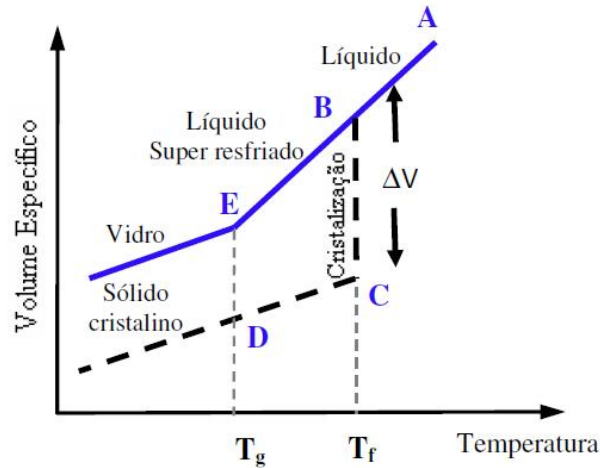


Figura 2.2: Variação do volume específico de um vidro e de um cristal em função da temperatura [9].

Na cristalização do líquido, caso (1), à medida que o calor é retirado do material, até atingir seu ponto de fusão ( $T_f$ ) sofre uma redução em seu volume (segmento AB). Neste ponto, se a taxa de resfriamento for relativamente baixa, pode ocorrer o processo de cristalização, causando conseqüentemente uma descontinuidade de volume  $\Delta V$  (segmento BC). O líquido sofre uma mudança de fase, passando de uma fase líquida para uma fase sólida. Em seguida, o sólido cristalino contrai-se novamente com a diminuição da temperatura (segmento CD), tornando a inclinação da curva menor do que no estado líquido, cerca de  $1/3$ .

No caso (2), o material ignora a existência do ponto de solidificação e segue a extensão da curva  $l$  do líquido, além do ponto  $T_f$ , sem descontinuidade. Se a taxa de resfriamento for suficientemente alta, as moléculas perdem rapidamente a capacidade de se movimentar e não conseguem formar uma estrutura organizada, que continua se contraindo onde sua viscosidade aumenta continuamente até atingir a temperatura ( $T_g$ ), na qual, solidifica-se rapidamente e o coeficiente angular da curva decresce para se aproximar ou se igualar ao do sólido cristalizado. Essa mudança na curva de esfriamento marca a passagem de um líquido super-resfriado a um material rígido com um arranjo molecular sem simetria e periodicidade translacional que denominamos de vidro, pois as moléculas permaneceram

fixas em suas posições por não terem tido tempo para se ordenarem. Sendo o vidro caracterizado pela temperatura de transição vítrea,  $T_g$ .

De uma maneira geral, a temperatura de transição vítrea pode ser entendida como a menor temperatura em que ainda se observa o movimento molecular estrutural.

A temperatura de transição vítrea depende da taxa de resfriamento utilizada, pois um aumento mais ou menos brusco da viscosidade tem o efeito de deslocar  $T_g$  para temperaturas altas ou mais baixas de  $T_g$ , como mostra a figura abaixo. Desse modo, é mais conveniente considerar um intervalo de temperatura Figura (2.3):  $T_g$ , chamada de transição vítrea. No qual os limites inferiores e superiores são definidos, respectivamente, pelas taxas de esfriamento mais baixa e mais alta possíveis.

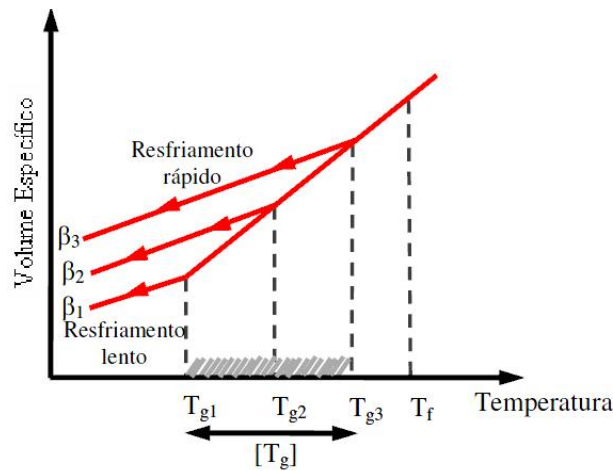


Figura 2.3: Variação da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) com a taxa de resfriamento ( $\beta$ ), onde  $\beta_3 > \beta_2 > \beta_1$  [9].

## 2.4 Vidros Óxidos

Zachariasen causou um grande impacto na pesquisa sobre a estrutura dos vidros óxidos em seu trabalho em 1932, assumindo que a energia interna da forma vítrea deveria ser essencialmente a mesma da forma cristalina para um óxido ( $U_{int}^{vi} = U_{int}^{cr}$ ), apresentando o mesmo tipo de oxigênio poliédrico [6]. Desta forma uma rede tridimensional estendida seria formada, mas sem simetria e periodicidade devido aos diferentes ângulos e comprimentos das ligações dos oxigênios. A partir desta condição Zachariasen propôs um conjunto de quatro regras para a estrutura dos óxidos que tendem à vitrificação e definiu tais óxidos

como formadores de rede:

- i) Os átomos metálicos devem ter um número de oxidação reduzido;
- ii) Nenhum dos oxigênios pode ser compartilhado por mais de dois cátions;
- iii) O poliedro de oxigênio compartilha vértices, mas não faces e lados;
- iv) Pelo menos três vértices em cada poliedro devem ser compartilhados com outros poliedros.

Sabe-se que os vidros são formados basicamente por meio das ligações covalentes dos formadores de rede, que obedecem ao conjunto de regras proposto por Zachariasen [6]. Os compostos que não participam diretamente da estrutura vítrea, mas ocupam os sítios termodinamicamente estáveis são denominados modificadores. A introdução de um óxido modificador, geralmente constituído de metais alcalinos e/ou alcalinos terrosos, causa uma depolimerização à rede covalente composta pelos formadores, ou seja, as pontes de oxigênio são quebradas levando a formação de oxigênios não ligados (Non Bridging Oxygens) que são neutralizados pelos cátions metálicos [10]. Já os óxidos que não formam vidro por si só, mas que podem tanto juntar-se à rede como ocupar as vacâncias existentes nela são denominados de intermediários.

## 2.5 Vidros Borossilicatos

Existe uma forte investigação científica sobre os vidros borossilicatos devido as suas aplicações tecnológicas. A dopagem nesses vidros geralmente torna a luminescência mais intensa tornando-o apropriado para construção de laser e amplificadores ópticos. Dentre os principais dopantes dessas matrizes estão os íons trivalentes de érbio devido as suas transições características, que podemos observar na Figura (2.4), algumas dessas possíveis transições.

A transição  ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ , é a mais importante do  $Er^{+3}$  pois situa-se na terceira janela de transmissão das fibras ópticas. Janelas de transmissão são os intervalos de comprimentos de onda que sofrem menor atenuação ao se propagarem pelas fibras ópticas, sendo que a terceira janela é a que sofre menor atenuação. Tendo em vista sua importância, a proposta desse trabalho é determinar as propriedades térmicas dos vidros

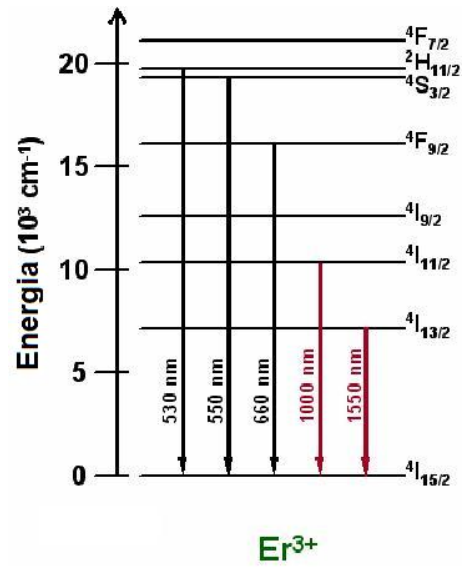


Figura 2.4: Diagrama de níveis de energias e transições radiativas do íon  $Er^{+3}$  [48].

borossilicatos através da espectroscopia de lente térmica. Para vidros de borossilicato os valores de difusividade térmica relatados na literatura ficam na faixa de  $2,1 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$  a  $7,8 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ , sendo as outras propriedades térmicas calculadas a partir de dados de condutividade, densidade e calor específico [11].



## 2.6 Vidros Dopados

Os vidros por apresentarem uma estrutura atômica desordenada e não periódica possui diversas possibilidades de aplicações tecnológicas importantes tais como: fibras ópticas, as vitrocerâmicas, os vidros semicondutores, e vidros utilizados como meio ativo de cavidades lasers, entre outras [1]. Além disso, seu custo é relativamente baixo e são fáceis de serem produzidas com boa homogeneidade e dimensões variadas, conforme suas aplicações, e podemos somar o fato da facilidade de manipulação dos elementos formadores da matriz [12]. Íons Terras Raras e nanopartículas de diversos materiais podem ser usados como elementos dopantes de matrizes vítrea considerados impurezas e são distribuídas aleatoriamente em sua estrutura conforme mostra a Figura (2.5) a seguir [12]:

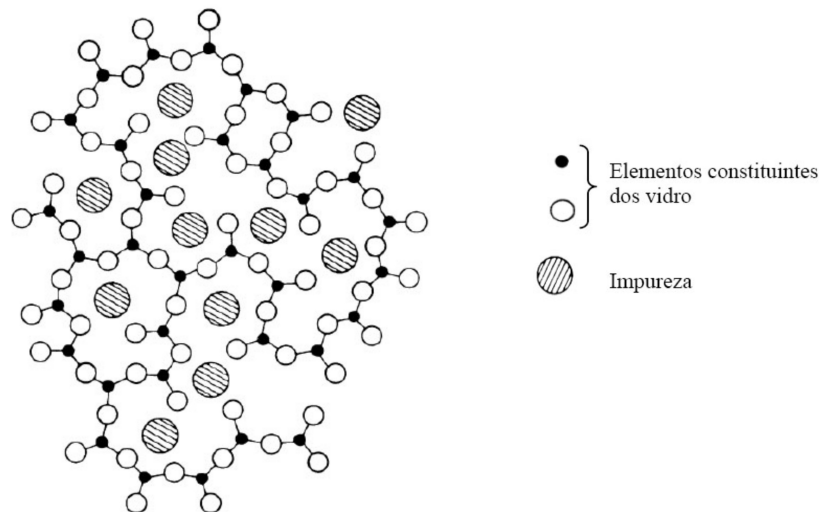


Figura 2.5: Distribuição de dopantes no interior de uma matriz vítrea [9].

Os vidros dopados com íons, geralmente apresentam uma linha de emissão fluorescente mais larga do que quando inseridos em cristais. Isto se deve ao fato de que cada íon sofre a perturbação produzida pelo campo da vizinhança de maneira distinta quando inserido numa rede amorfa [13][14]. Esta característica pode ser vista na Figura (2.6).

Existem duas diferenças fundamentais entre matrizes vítreas e cristalinas. Primeiro, a condutividade térmica dos vidros é consideravelmente menor que a da maioria dos cristais, devido ao aumento do processo de dispersão por fônons. Segundo, as linhas de emissão dos íons em vidros são inerentemente mais largas que em cristais.

Os vidros dopados são geralmente submetidos a uma determinada temperatura cons-

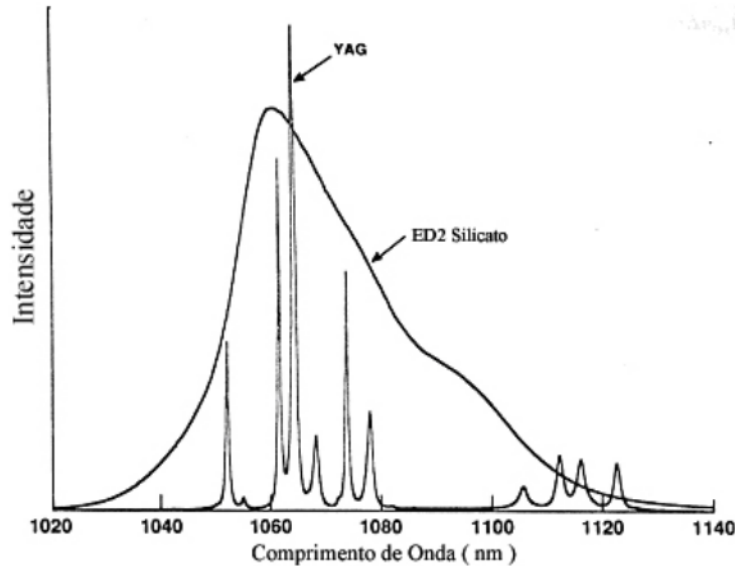


Figura 2.6: Espectro de luminescência do cristal YAG e do vidro silicato dopados com Neodímio [13][14].

tante por um certo tempo (horas), chamado de tratamento térmico, com o objetivo de estimular o crescimento de nanocristais. Esses tratamentos térmicos ocorrem a uma temperatura constante, dentro da faixa de temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) e de fusão ( $T_f$ ), por intervalos de tempos crescentes. A temperatura e o tempo de tratamento térmico influenciam o tamanho e a dispersão dos nanocristais na matriz vítrea.

## 2.7 Terras Raras

Os terras raras (TR) são divididos em dois grupos de 14 elementos: os lantanídeos que são caracterizados pelo preenchimento progressivo das subcamadas 4f de sua configuração eletrônica, começando com o Cério (Ce), que tem número atômico  $Z$  igual a 58 e terminando com o Lutécio (Lu,  $Z=71$ ); e os actinídeos que estão logo abaixo dos lantanídeos na tabela periódica, preenchendo as subcamadas 5f, iniciando com o Tório (Th,  $Z=90$ ) e finalizando com o Lawrêncio (Lr,  $Z=103$ ). Neste trabalho discutiremos somente os lantanídeos. Para saber mais sobre os actinídeos veja, por exemplo, o trabalho de L. Petit et al., onde os autores discutem valências em actinídeos [15].

Os elementos da série dos lantanídeos, assim como os elementos Sc ( $Z=21$ ) e Y ( $Z=39$ ) são comumente designados como metais de terras raras. Porém não são elementos particularmente raros, exceto o Pm ( $Z=61$ ), todos são mais abundantes que o Iodo, mas carregam esta definição por apresentarem dificuldades no processo de separação dos minerais que os

contêm.

### 2.7.1 Propriedades Gerais

Os elementos lantanídeos caracterizam-se por possuir uma configuração eletrônica equivalente à do gás nobre Xenônio,  $5s^2$  e  $5p^6$ , opticamente inativa, sendo a camada 4f preenchida sucessivamente com o aumento do número atômico. Com esta camada 4f incompleta, existe um número de níveis 4f não ocupados, que podem ser ocupados a partir da excitação óptica. Além de apresentar cátions trivalentes de ocorrência comum e estáveis [16].

O primeiro espectro de compostos TR foi observado em 1908 pelo cientista J. Becquerel [17]. Ele mostrou características que, desde então, atraíram pesquisadores de estado sólido e muitas outras áreas. Em muitos casos, estas linhas podem ser tão estreitas quanto às linhas observadas no espectro de átomos ou moléculas livres, isto significa que às vezes estas linhas podem ter larguras de até 0,01 angstroms [17]. Sugerindo que os íons TR integram fracamente com o campo cristalino ou vítreo, de forma que é uma boa aproximação descrever seus níveis de energia com um modelo de um único íon [18].

Das propriedades ópticas e eletrônicas, a característica mais importante dos TR é a contração lantanídea, ou seja, à medida que a carga do núcleo aumenta, os elétrons de valência tendem a ser atraídos para mais perto do núcleo e os átomos tendem a ficar menores. Dessa forma, o tamanho destes íons fica progressivamente menor quando o número atômico aumenta. Isto pode ser melhor compreendido analisando a estrutura eletrônica apresentada na tabela (2.3).

Íons TR trivalentes, são largamente empregados como dopantes em cristais e vidros. Utilizados como meio ativos em lasers no infravermelho próximo, no visível, por conversão ascendente de energia (Upconversion), e em amplificadores ópticos. Estes íons apresentam numerosos níveis de energia, entre os quais muitos são caracterizados por terem tempo de vida longo ( $10^{-3}$ s), dando origem a transições eletrônicas entre subníveis com alta capacidade de armazenamento de energia. Conseqüentemente, absorções de estado excitado (AEE) são bastante prováveis, e de fato têm sido observadas em vários materiais dopados com TR [19].

Transições AEE consistem em absorções de um dado estado eletrônico excitado do íon,

Tabela 2.3: Número atômico, estrutura eletrônica, raio iônico e as configurações trivalentes dos elementos TR (representada na configuração do Xenônio), [20].

Elemento	Símbolo	Número atômico ( $Z$ )	Configuração eletrônica neutra	Raio iônico $TR^{3+}$ (angstroms) [21]
Lantânio	<i>La</i>	57	$[Xe]6s^25d^1$	1,060
Cério	<i>Ce</i>	58	$[Xe]6s^24f^15d^1$	1,034
Praseodímio	<i>Pr</i>	59	$[Xe]6s^24f^3$	1,013
Neodímio	<i>Nd</i>	60	$[Xe]6s^24f^4$	0,995
Promécio	<i>Pm</i>	61	$[Xe]6s^24f^5$	—
Samário	<i>Sm</i>	62	$[Xe]6s^24f^6$	0,964
Európio	<i>Eu</i>	63	$[Xe]6s^24f^7$	0,950
Gadolínio	<i>Gd</i>	64	$[Xe]6s^24f^75d^1$	0,938
Térbio	<i>Tb</i>	65	$[Xe]6s^24f^9$	0,923
Disprósio	<i>Dy</i>	66	$[Xe]6s^24f^{10}$	0,908
Hólmio	<i>Ho</i>	67	$[Xe]6s^24f^{11}$	0,894
Érbio	<i>Er</i>	68	$[Xe]6s^24f^{12}$	0,881
Túlio	<i>Tu</i>	69	$[Xe]6s^24f^{13}$	0,870
Itérbio	<i>Yb</i>	70	$[Xe]6s^24f^{14}$	0,930
Lutécio	<i>Lu</i>	71	$[Xe]6s^24f^{14}5d^1$	0,850

para estados de mais alta energia, os quais podem ser outro estado do íon, na mesma configuração, ou a banda de condução da matriz hospedeira. Portanto, estas transições podem influenciar significativamente a ação laser e/ou a amplificação óptica.

Uma grande utilidade das medidas de transições AEE está na possibilidade de se obter informações sobre níveis de energia os quais não são observáveis nos espectros de absorção de estado fundamental, por estarem sobrepostos à banda de absorção da matriz hospedeira. Isto foi verificado, por exemplo, por Schweizer et al. em vidros calcogenetos ( $E_{gap} = 2,6eV$ ), dopados com  $Er^{3+}$  e  $Tm^{3+}$  [22].

## 2.7.2 Érbio

O érbio é um elemento químico de símbolo Er pertencente ao grupo dos lantanídeos. É um elemento que possui bandas de absorção espectral no visível, ultravioleta e infravermelho. A Figura (2.7) mostra o diagrama de níveis de energia correspondentes ao Er. O número à direita de cada estado excitado é o comprimento de onda em nanômetros da absorção do estado fundamental até ele. As setas indicam as transições radiativas reportadas para matrizes vítreas [23].

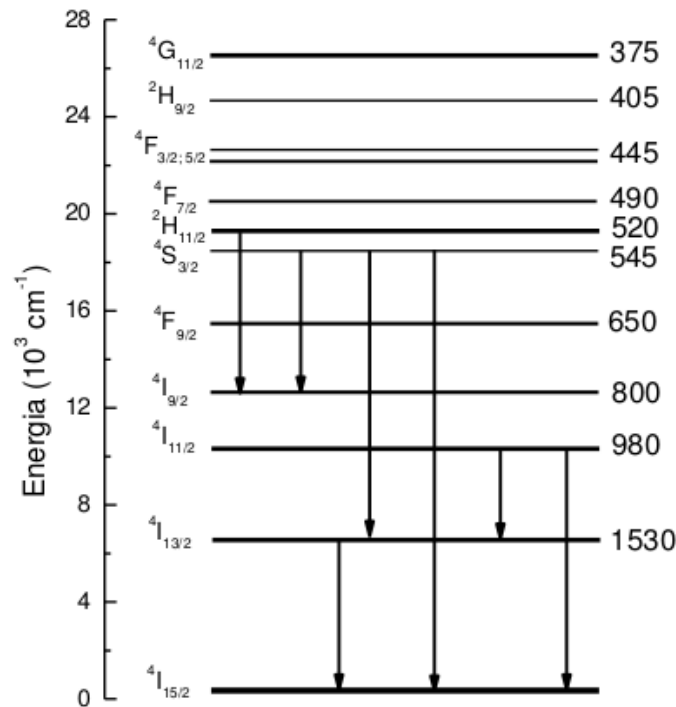


Figura 2.7: Diagrama de níveis de energia para íons do  $Er^{3+}$  [23].

O Er trivalente possui a configuração eletrônica  $[Xe] 6s^2 4f^{12}$ . Tal configuração eletrônica induz uma blindagem da camada 4f pelos elétrons mais externos 5s e 5p, ou seja, a probabilidade radial dos elétrons 4f está interna às camadas 5s e 5p preenchidas e estáveis. Sendo assim os elétrons 6s são mais facilmente perdidos que os elétrons da camada 4f. Como resultado da blindagem, os elétrons de valência interagem muito pouco com o campo ligante no qual o íon está inserido, o que resulta em uma fraca mistura de orbitais. Desta forma, os estados de energia do íon são muito pouco afetados quando inseridos em um material hospedeiro. Além disso, os elétrons que se encontram no nível fundamental da camada 4f podem ser elevados aos níveis de maior energia, por meio da absorção de radiação lumi-

nosa, e conseqüentemente relaxar radiativamente aos estados de menor energia emitindo fótons de diferentes frequências.

## 2.8 Semicondutor Sulfeto de Chumbo (PbS)

### 2.8.1 Isolantes, Semicondutores e Condutores

Do ponto de vista das propriedades de condução elétrica dos materiais, podemos classifica-los como condutores, isolantes ou semicondutores. Estas três classes distintas de materiais surgem de uma diferença na estrutura do nível de energia eletrônico. O mais simples é classificar as substâncias por sua resistividade. Por exemplo, nos metais esta propriedade está na faixa de  $[10^{-6}, 10^{-4}] \Omega \text{ cm}$ ; nos semicondutores esta compreende o intervalo  $[10^{-4}, 10^{10}] \Omega \text{ cm}$ . No caso dos materiais isolantes esta resistividade pode variar desde  $[10^8, 10^{16}] \Omega \text{ cm}$ . Do exposto acima, podemos inferir que a mudança das propriedades da resistividade de um tipo de material a outro não é abrupto, daí existir uma certa afinidade qualitativa entre os isolantes e semicondutores [24].

Em particular, os materiais possuem uma banda de valência e uma banda de condução para os elétrons, e a diferença de energia entre estas duas bandas, denominada região da banda proibida (“gap” de energia), determinará quão facilmente uma corrente de elétrons passará através do material. Nos metais estas bandas estão sobrepostas de forma que aparecem grandes quantidades de elétrons livres que podem se movimentar. No caso dos semicondutores e isolantes esta separação é maior. A Figura (2.8) ilustra um diagrama dos níveis de energia para os isolantes, condutores e os semicondutores.

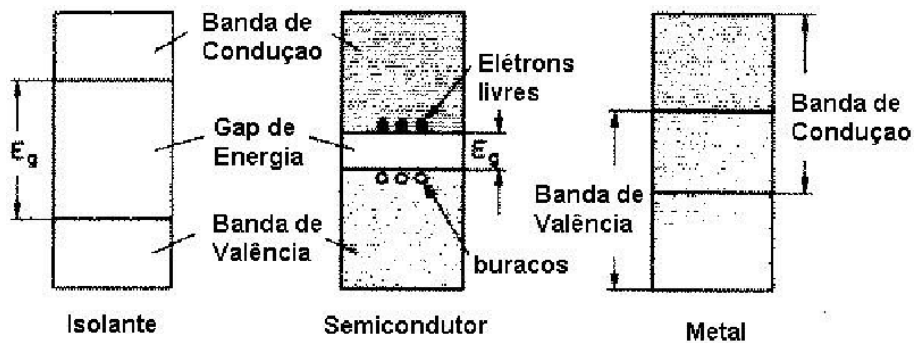


Figura 2.8: Estrutura da energia de banda dos condutores, isolantes e semicondutores [24]

Em zero absoluto, todos os elétrons de uma substância estariam contidos na banda de

valência. Entretanto, se a substância está sujeita à alta temperatura, a energia térmica pode excitar elétrons para um outro estado de energia. A banda de condução é composta de estados de energia que contém elétrons que foram excitados da banda de valência. Os elétrons da banda de condução são capazes de se mover livremente na substância e conduzir eletricidade se um campo elétrico externo for aplicado.

Em condutores, a banda de valência e a banda de condução se sobrepõem e qualquer energia que é dada a um elétron é suficiente para colocá-lo na banda de condução. Existem muitos elétrons que são livres nos condutores, portanto é muito fácil ocorrer um fluxo de elétrons se um campo elétrico for aplicado. Em isolantes, há uma separação distinta das duas bandas e uma alta diferença de energia entre elas. Esta diferença de energia é tão alta que a energia térmica de um elétron individual não é grande o bastante para que ele passe da banda de valência para a banda de condução. Consequentemente, não há muitos elétrons na banda de condução. Nos semicondutores, entretanto, o “gap” de energia entre estas duas bandas não é tão grande quanto à dos isolantes. À temperatura ambiente em muitos semicondutores a energia térmica no material é suficiente para que um elétron saia da banda de valência e vá para a banda de condução, permitindo que alguns elétrons estejam livres para conduzir corrente [24].

### 2.8.2 Estrutura do Semicondutor PbS

Este semicondutor forma parte do grupo IV-VI da Tabela Periódica e tem sido encontrado na natureza como cristal galena (PbS). Este é um composto que forma parte da família de semicondutores conhecidos como os sais de chumbo, onde estão incluídos o PbSe e o PbTe.

Foram objetos de intensa pesquisa teórica e experimental devido às interessantes propriedades que apresentam e à sua importância tecnológica. São utilizados na maioria das vezes como geradores e detectores infra-vermelho, em tecnologia de lasers em bombeamento óptico, como materiais termoelétrico, etc. Estes materiais apresentam propriedades físicas pouco comuns, tais como, o aumento do gap com a temperatura ( $dE/dT > 0$ ) muito raro em compostos binários, uma alta constante dielétrica estática e uma das maiores mobilidades de portadores de qualquer material conhecido.

Os sais de chumbo são parcialmente polares, de gap pequeno e baixa resistividade

conforme mostra a tabela (2.4). Contrário à maioria de cristais polares, que devido a alta resistividade dificultam as medidas das propriedades elétricas, os sais de chumbo permitem medidas de efeito Hall, fenômeno de transporte, propriedade ópticas, mecanismo de dispersão, massas efetivas e etc., dificilmente realizáveis em outros cristais polares [25].

Tabela 2.4: Propriedades de sais de chumbo [25].

Sais	Constante de rede (300K)	Gap a 300K (eV)	Camada incompleta
PbTe	6,4603	0,196	$[\text{Pd}]s^2p^4$
PbS	5,9362	0,287	$[\text{Ne}]s^2p^4$
PbSe	6,1243	0,172	$[\text{Cu}^+]s^2p^4$

Estes semicondutores possuem estrutura tipo “cfc” (cúbica de face centrada) semelhante ao NaCl. Na Figura (2.9) está esquematizada esta estrutura, onde é representado com uma esfera menor um átomo de Pb (cátion) e do S (ânion) pela esfera maior. O parâmetro de rede  $\mathbf{a}$  desta estrutura é medido tomado a distancia entre dois átomos de chumbo ou entre dois átomos de enxofre de tal forma que há 4 unidades PbS em cada unidade cúbica de volume  $a^3$  [24].

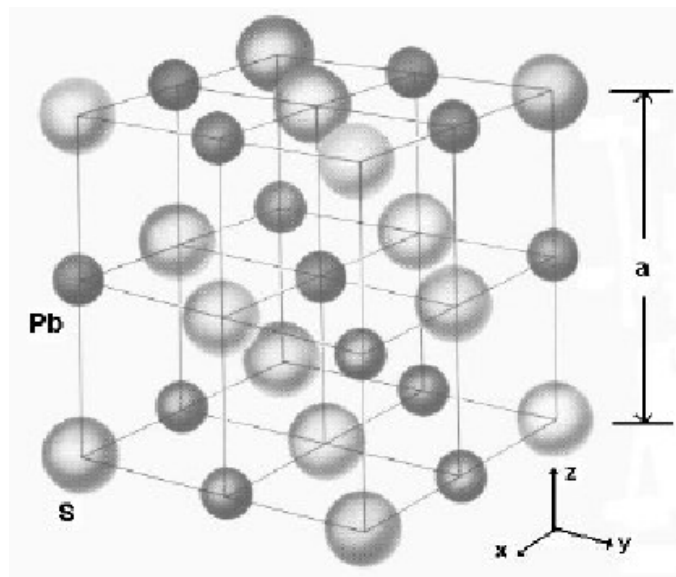


Figura 2.9: Estrutura da rede cúbica centrada nas faces do PbS [24]



## 2.9 Nanopartículas Semicondutoras

Microcristais de semicondutores de dimensões numa escala de 1 a 10 *nm* são partículas designadas por nano-cristais (NC) e apresentam propriedades físicas dependentes do tamanho. Estes cristais apresentam dimensões intermédias entre as moléculas e os macrocristais e as suas propriedades ópticas, físicas e químicas são distintas das apresentadas pelo material na forma maciça. Um cristal de um semicondutor com as dimensões comparáveis ao raio do éxciton de Bohr ( $a_{ex}$ ), apresenta confinamento segundo as três direções e pertence ao tipo de estruturas chamadas ponto quântico(PQ). O éxciton é o sistema ligado elétron-buraco na banda de valência, ou seja, um elétron é estimulado da banda de valência para a banda de condução quando o material absorve luz, deixando um buraco na banda de valência. Um elétron que permanece ligado a um buraco através de uma atração eletrostática existente entre eles, formam um sistema ligado elétron-buraco denominado éxciton.

Este tipo de estrutura de nanocristais pode ser modelada por uma caixa quântica tridimensional para o éxciton, sendo as dimensões da caixa determinadas pelo tamanho do nanocristal. As funções de onda dos portadores de carga anulam-se na superfície do NC e este atua como uma barreira de potencial infinita, sendo a equação de Schrodinger resolvida de forma semelhante ao problema de uma partícula numa caixa de paredes infinitas. Neste regime a energia cinética dos portadores de carga torna-se quantizada e as bandas de valência e de condução desdobram-se num conjunto de níveis de energia discretos semelhantes aos níveis de energia atômicos. Este fenómeno físico é conhecido como efeito de confinamento quântico ou efeito quântico devido ao tamanho [26].

O método “ideal” de síntese de PQ semicondutores deverá permitir a preparação de nanopartículas que apresentam uma uniformidade de composição, forma, dimensão, estrutura e cuja superfície deverá estar apropriadamente derivatizada. Com efeito, a utilização de NC em dispositivos óptico-eletrônicos requer a preparação de nanocristais monodispersos e amostras bem caracterizadas, permitindo obter propriedades físicas acordáveis dependentes do tamanho dos NC. A obtenção de uma amostra em que os nanocristais se apresentem com reduzida dispersão de dimensão só é possível se o procedimento de síntese assegurar uma elevada velocidade de nucleação e uma baixa velocidade de crescimento das partículas [26].

## Capítulo 3

# TEORIA DE LENTE

# TÉRMICA(LT)

Será apresentado neste capítulo, uma breve abordagem histórica da espectroscopia de lente térmica. Aborderemos a equação que descreve a propagação do feixe gaussiano no modo  $TEM_{00}$ , e suas características peculiares. Além de apresentarmos o modelo de feixe duplo descasado para a técnica de lente térmica e seus principais parâmetros geométricos. Essas considerações serão utilizadas posteriormente para obtenção das propriedades térmicas das amostras estudadas.

### 3.1 Histórico da Técnica de LT

Um grupo de pesquisadores liderado por Gordon em 1964 do Bell Laboratório, onde os brasileiros Prof. Dr. Sérgio P. S. Porto e o Prof. Dr. Rogério C.C. Leite participaram, descobriram casualmente o efeito de lente térmica estudando espectros Raman de corantes introduzidos dentro da cavidade de um laser de He-Ne (Hélio-Neônio) como mostra a Figura (3.1) [27]. Verificou-se um transiente na intensidade do feixe do laser com constante de tempo na ordem de segundos, sendo o primeiro sinal de LT mostrado na Figura (3.2). A explicação para tal comportamento levou-os a acreditar na ocorrência de um fenômeno térmico relacionado a mudança do índice de refração com a temperatura, o chamado efeito de LT. Foi constatado que este efeito tinha potencial para ser utilizado na caracterização de propriedades termo-ópticas de materiais transparentes e semi-transparentes.

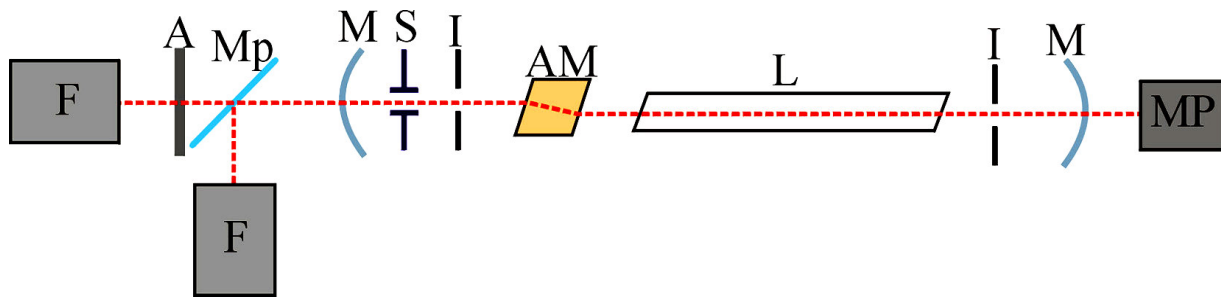


Figura 3.1: Representação esquemática da primeira montagem experimental de LT, em que: AM é a amostra, L é o tubo laser, M são os espelhos, Mp é um espelho parcialmente refletor, F é a fotomultiplicadora, A é a abertura, S é o obturador, I é uma íris e MP é o medidor de potência [27].

O efeito de LT surge a partir da incidência de um feixe de laser de perfil de intensidade gaussiano atravessando a amostra de coeficiente de absorção óptica finita, gerando calor devido ao processo de converção da energia absorvida em energia não radioativa. O aumento da temperatura em uma posição localizada na amostra provoca um perfil de índice de refração semelhante à distribuição da intensidade de luz do feixe, afetando assim a sua propagação, após passar pela amostra. Devido a apresentar semelhança com uma lente esférica, o fenômeno foi denominado de “efeito de LT”.

Após a primeira proposição por Gordon e colaboradores de um modelo teórico para o efeito de LT, muitos outros modelos foram desenvolvidos, com a finalidade de melhorar a sua sensibilidade e ampliar suas possibilidades [28]. Sendo o modelo proposto por Shen et al. que fora utilizado na técnica de LT, neste trabalho[29].

A Figura (3.1) mostra a representação do primeiro experimento de espectroscopia de lente térmica intra-cavidade que se caracteriza pela amostra está posicionada na cavidade ressonante do laser He-Ne como apresentado na figura. Para que o laser opere no modo fundamental ( $TEM_{00}$ ) com distribuição de intensidade gaussiana foram inseridas duas íris, de modo a incidir sobre a amostra gerando calor, provocando então, uma variação do índice de refração. Finalmente o feixe é captado por uma fotomultilicadora, verificando-se o sinal.

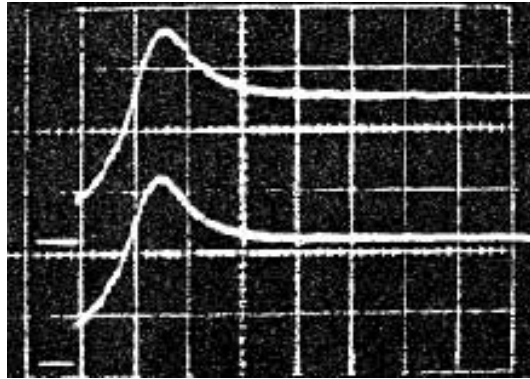


Figura 3.2: Primeiro sinal de Lente Térmica da montagem experimental da figura (3.1) [27].

Vários estudos foram realizados quando em 1972, Grabiner e seus colaboradores desenvolveram uma montagem utilizando dois feixes lasers, um seria de excitação e outro verificaria o efeito, porém a amostra ainda continuava posicionada no interior da cavidade [30].

Na mesma década, Chenming Hu e J. R. Whinnery idealizaram uma nova configuração inovadora [31]: Obtiveram o efeito de lente térmica extra-cavidade, posicionando a amostra fora da cavidade do laser, conforme a Figura (3.3), demonstrando ser mais simples o tratamento teórico quanto a manipulação experimental em relação ao intra-cavidade.

Após pouco tempo, pesquisadores passaram a utilizar, dois feixes de lasers com a mesma cintura coincidindo com a posição da amostra, conhecido como modo casado. São utilizados dois feixes: O primeiro possui maior intensidade com a função de excitar a amostra (laser de excitação) e o segundo de menor intensidade para verificar o efeito de lente térmica (laser de prova). Mais tarde, em 1983, Ishibashi et al. desenvolveram o primeiro arranjo experimental na configuração de feixe duplo com diâmetros diferentes na amostra, chamado: modo descasado. Verificando uma otimização na aquisição do sinal de

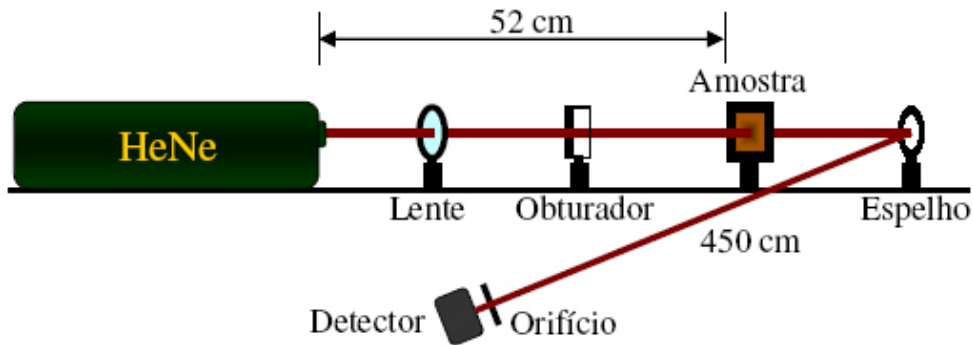


Figura 3.3: Configuração experimental da primeira montagem de Lente Térmica Extracavidade [31].

lente térmica em relação ao modo casado [32].

O modelo teórico de feixe duplo de modo descasado foi aperfeiçoado na década de noventa por Shen et al. [29]. O mesmo apresenta uma expressão para a intensidade no centro do feixe de prova no campo distante utilizando a teoria de difração de Fresnel-Kirchhoff, considerando todas as aberrações ópticas observadas no efeito. Assim, trata-se de um método conveniente tanto para medidas resolvidas no tempo quanto no estado estacionário. Tem se apresentado como uns dos métodos mais eficiente em nossos dias, e será utilizado nesse trabalho.

Para se obter a lente térmica, neste caso, é necessário que um feixe de laser de excitação de perfil gaussiano atravesse a amostra gerando calor na mesma devido ao processo de conversão de energia não radioativa em térmica ocorrendo uma variação radial de temperatura decorrente ao perfil do laser. Isto implica numa variação no índice de refração tanto quanto na espessura da amostra, uma vez que este depende da temperatura. O segundo feixe laser de prova de perfil gaussiano ao ser refratado na amostra sofrerá um desvio, convergindo ou divergindo de seu feixe, caracterizando o efeito de LT, como mostra a Figura (3.4).

O efeito de convergência ou divergência do feixe de prova que caracteriza o efeito de Lente Térmica nos sólidos, é determinado pela taxa de variação do caminho óptico com a temperatura  $ds/dT$ , onde  $s = nl$ , sendo  $n$ , o índice de refração e  $l$  é o comprimento da amostra. Quando  $ds/dT$  for positivo a lente formada será convergente, e para  $ds/dT$  negativo, divergente. Sob análise da intensidade do feixe que atinge o detector obtém-se propriedades térmico-ópticas do material como por exemplo a difusividade térmica, a con-

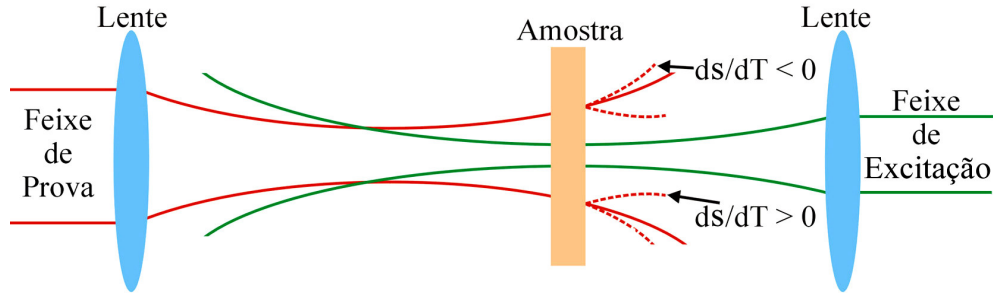


Figura 3.4: Ilustração do efeito de Lente Térmica na configuração descaçada.

ductividade térmica, a variação do caminho óptico com a temperatura  $ds/dT$ , a eficiência quântica, polarizabilidade eletrônica, entre outras [33][34][35]. Pode-se observar o comportamento da intensidade do feixe de prova em função do tempo, captado pelo detector caracterizando a convergência ou divergência do feixe conforme mostra a Figura (3.5).

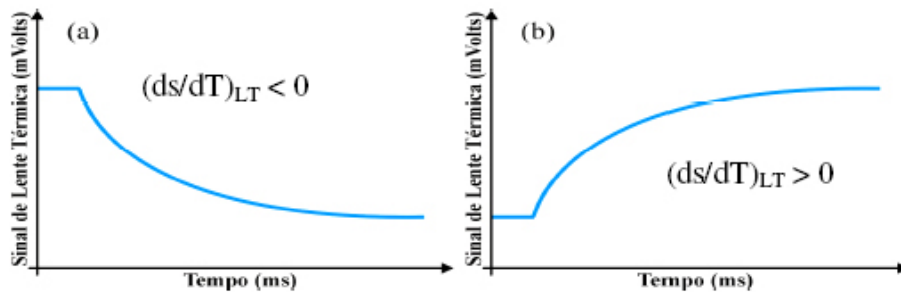


Figura 3.5: Sinal característico de Lente Térmica: (a) para  $ds/dT$  negativo, a lente é divergente; (b) para  $ds/dT$  positivo, a lente é convergente.

Na Figura (3.5) temos no eixo das ordenadas  $I(t)/I(0)$ , onde  $I(t)$  é a intensidade do feixe do laser de prova em função do tempo captada por um detector,  $I(0)$  é a intensidade do feixe do laser de prova em  $t=0$ , ou seja, na ausência de lente térmica. Quando a razão entre as duas intensidades cai no tempo, implica em uma lente térmica divergente, caso contrário, convergente. Por outro lado, na formação de uma lente térmica divergente temos a taxa de variação do caminho óptico negativa, e caso contrário, positiva.

O efeito de LT pode ser observado também em materiais líquidos e gasosos. Neste caso, como as amostras são estudadas em recipientes que não absorvem radiação incidente, podemos considerar sua espessura constante, de modo que a grandeza a ser considerada na caracterização da convergência ou divergência do sinal de LT se torna  $dn/dT$ .

## 3.2 Propagação do Feixe Gaussiano

Para se trabalhar a Técnica de Lente Térmica, utiliza-se feixe de laser de perfil gaussiano, no entanto, existem vários tipos de modos eletromagnéticos transversais,  $TEM_{mn}$ , onde  $m$  e  $n$  indicam um modo transversal particular. Esses modos surgem devido a múltiplas reflexões nos espelhos pelos campos eletromagnéticos no interior do ressonador, sendo assim, a distribuição de amplitude e fases do campo são auto-reproduzidas. Logo, um feixe de perfil gaussiano pode ser classificado em diversos modos transversais.

### 3.2.1 Modos Transversais

Os modos são classificados conforme a variação do campo eletromagnético perpendicularmente e ao longo do eixo do ressonador. As características espectrais de um laser são determinadas principalmente pelos modos longitudinais, ao passo que as características espaciais como a divergência, o diâmetro e a distribuição de energia do feixe são determinados pelos modos transversais. Em geral, em um ressonador óptico pode haver mais de um modo, tanto transversal quanto longitudinal.

Os modos transversais que oscilam em uma cavidade laser são designados pela sigla  $TEM_{mn}$  para coordenadas cartesianas, em que os índices  $m$  e  $n$  são inteiros que indicam, para uma secção transversal arbitrária do feixe emergente, o número de linhas nodais de intensidade do feixe nas direções vertical e horizontal, respectivamente. Na Figura (3.6) é possível observar exemplos de alguns modos transversais retangulares, em que a ordem do modo ( $m$  ou  $n$ ) indica o número de regiões claras na direção x ou y [36].

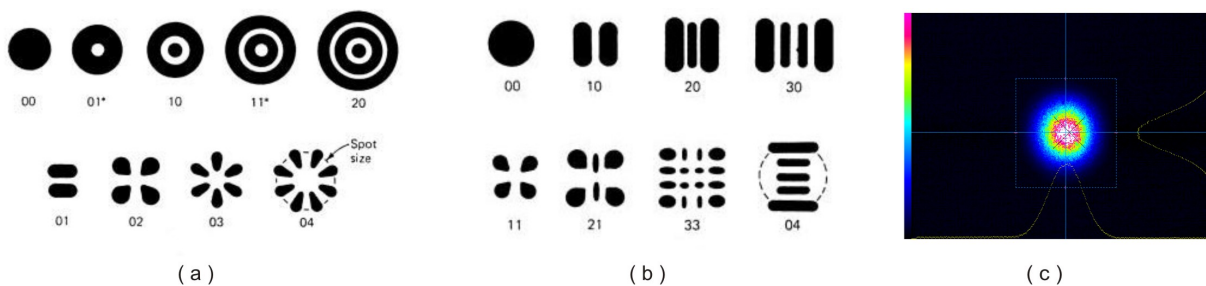


Figura 3.6: ( a ) Modos Transversais Cilíndricos ( b ) Modos Transversais Cartesianos ( c ) Modo  $TEM_{00}$  visto através de um perfilômetro.

### 3.2.2 Características de um Feixe Gaussiano

O modo de ordem mais baixa em uma cavidade ressonante é denominado como modo fundamental ou modo  $TEM_{00}$  e a sua intensidade obedece a uma distribuição gaussiana. O modo fundamental é o mais almejado em aplicações laser devido a diversas razões, dentre elas: possui alta coerência espacial; a divergência angular do feixe é mínima; e, quando focado, o diâmetro transversal do volume focal é mínimo [37]. A intensidade em um feixe gaussiano decresce radialmente com a distância  $r$  como mostra a Figura (3.6-c) e dado pela equação abaixo (3.1)

$$I(r, z) = I_0 \exp \left\{ -z^2 / 2r^2 \right\}, \quad (3.1)$$

onde  $r$  é o raio do feixe em que a intensidade diminui a  $1/e^2$  do valor máximo. Desta forma, a secção transversal definida pelo raio  $r = \omega$ , onde  $\omega$  é o spot do feixe, contém 86,5% da energia total do feixe gaussiano.

Usa-se o feixe gaussiano no modo fundamental na Técnica de Lente Térmica devido o seu perfil de intensidade possuir uma abordagem teórica mais simples e produzir uma variação radial de temperatura, e conseqüentemente uma variação do índice de refração do material.

### 3.2.3 Teoria de Propagação do Feixe Gaussiano

Tomando um meio linear, homogêneo, isotrópico e na ausência de cargas livres, sendo o vetor deslocamento elétrico dado por  $\vec{D} = \epsilon \vec{E}$  e o vetor indução magnética,  $\vec{B} = \mu \vec{H}$ , as equações de Maxwell podem ser escritas como:

$$\nabla \times \vec{H} = \epsilon \frac{\partial \vec{E}}{\partial t}, \quad (3.2)$$

$$\nabla \times \vec{E} = -\mu \frac{\partial \vec{H}}{\partial t}, \quad (3.3)$$

$$\nabla \cdot \vec{D} = 0, \quad (3.4)$$

$$\nabla \cdot \vec{B} = 0, \quad (3.5)$$



onde  $\epsilon$  a permissibilidade elétrica;  $\mu$  a permeabilidade magnética;  $\vec{E}$  o vetor campo elétrico e  $\vec{H}$  o vetor campo magnético.

Tomando o rotacional da equação (3.3), vem:

$$\nabla \times \nabla \times \vec{E} = \nabla \times \left( -\mu \frac{\partial}{\partial t} \vec{H} \right). \quad (3.6)$$

Uma vez que as coordenadas  $x$ ,  $y$ ,  $z$ , e  $t$  são independentes, a equação pode ser escrita como:

$$\nabla \times \nabla \times \vec{E} = -\mu \frac{\partial}{\partial t} (\nabla \times \vec{H}). \quad (3.7)$$

Utilizando a identidade vetorial  $\nabla \times \nabla \times \vec{E} = \nabla(\nabla \cdot \vec{E}) - \nabla^2 \vec{E}$  e substituindo a equação (3.2) na equação (3.7), temos que:

$$\nabla (\nabla \cdot \vec{E}) - \nabla^2 \vec{E} = -\mu \frac{\partial}{\partial t} \left( \epsilon \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \right) \quad (3.8)$$

$$\nabla^2 \vec{E} - \mu \epsilon \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = \nabla (\nabla \cdot \vec{E}). \quad (3.9)$$

No entanto, da equação (3.4) e considerando o meio homogêneo, ou seja,  $\epsilon$  e  $\mu$  não possuem dependência espacial, temos:

$$\nabla \cdot (\vec{D}) = \nabla \cdot (\epsilon \vec{E}) = \epsilon \nabla \cdot \vec{E} = 0. \quad (3.10)$$

Logo,

$$\nabla^2 \vec{E} - \mu \epsilon \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = 0. \quad (3.11)$$

Asumindo que o campo elétrico possui uma dependência temporal da forma

$$\vec{E}(x, y, z, t) = \Re \{ \vec{E}(x, y, z) e^{i\omega t} \} \quad (3.12)$$

com  $\Re$  sendo a parte real do campo. A equação (3.11) torna-se,

$$\nabla^2 \vec{E} + k^2(\vec{r}) \vec{E} = 0 \quad (3.13)$$

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

Uma vez que, o meio de propagação é homogêneo  $k(\vec{r}) = k$  é uma constante. Desta equação de onda, podemos conhecer a expressão para o campo elétrico, e conseqüentemente determinar os parâmetros do feixe gaussiano.

Como, o fluxo de energia do feixe de laser se dá predominantemente em sua direção de propagação, por exemplo no eixo  $z$ , podemos escrever a solução limitando-a a componente transversal do campo  $\vec{E}$  e sua dependência transversal como  $r = \sqrt{x^2 + y^2}$ , de forma que podemos substituir o Laplaciano ( $\nabla^2$ ) por

$$\nabla^2 = \nabla_t^2 + \frac{\partial^2}{\partial z^2} = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}. \quad (3.14)$$

Logo, o campo elétrico pode ser escrito como:

$$E = \psi(r, z)e^{-ikz}. \quad (3.15)$$

Substituindo essa equação (3.15) na equação (3.13), e usando o Laplaciano (3.14), vem:

$$\nabla_t^2 \psi + \psi'' - 2ik\psi' = 0 \quad (3.16)$$

onde consideramos  $\psi' = \partial\psi/\partial z$ . Devido a solução ter sido limitada a componente transversal do campo elétrico, a variação de  $\psi$  com relação a  $z$  é pequena o suficiente de modo que  $k\psi' \gg \psi'' \ll k^2\psi$ , assim podemos desconsiderar o termo  $\psi''$ , podendo ser reescrita a equação (3.16) como

$$\nabla_t^2 \psi - 2ik\psi' = 0. \quad (3.17)$$

Vamos supor que  $\psi(r, z)$  tem a forma

$$\psi(r, z) = \exp \left\{ -i \left[ P(z) + \frac{1}{2} Q(z)r^2 \right] \right\}, \quad (3.18)$$

usando a equação (3.18) na equação (3.17) e utilizando o Laplaciano em coordenadas cilíndricas (3.14), obtemos,

$$-Q^2 r^2 - 2iQ - kr^2 Q' - 2kP' = 0, \quad (3.19)$$

$$r^2 (-Q^2 - kQ') + (-2iQ - 2kP') = 0, \quad (3.20)$$

onde as derivadas de  $P$  e  $Q$  são relativas a  $z$ . De modo que, se esta equação é válida para qualquer valor de  $r$ , os coeficientes das diferentes potências de  $r$  devem ser iguais a zero, desta forma temos,

$$Q^2 + kQ' = 0, \quad (3.21)$$

$$P' = \frac{-iQ}{k}. \quad (3.22)$$

Logo, a equação de onda (3.13) se reduz às equações (3.21) e (3.22). Uma vez que desejamos determinar o campo elétrico do feixe gaussiano, precisamos conhecer  $Q(z)$  e  $P(z)$ .

Vamos introduzir uma nova função  $s(z)$  para resolver a equação (3.21) que é uma equação diferencial ordinária não linear de primeira ordem, de forma que possamos escrever  $Q(z)$  como

$$Q = k \frac{s'}{s}. \quad (3.23)$$

Combinando as equações (3.23) e (3.21), temos que

$$s'' = 0. \quad (3.24)$$

Logo, integrando  $s''$ , obtemos

$$s' = a \quad s = az + b. \quad (3.25)$$

A expressão (3.23), torna-se

$$Q(z) = k \frac{a}{az + b} \quad (3.26)$$

onde  $a$  e  $b$  são constantes arbitrárias.

Por conveniência, vamos introduzir  $q(z)$  como um novo parâmetro, tal que:

$$q(z) = \frac{k}{Q(z)} = \frac{2\pi n}{\lambda Q(z)} \quad (3.27)$$

onde foi usada relação  $k = \frac{2\pi n}{\lambda}$ , sendo  $n$  o índice de refração do meio e  $\lambda$  o comprimento de onda.

Desta forma, podemos reescrever a (3.26) na forma

$$q(z) = z + q_0 \quad (3.28)$$

onde  $q_0 = \frac{b}{a}$  é uma constante de integração resultante de  $s''$ .

Combinando as equações (3.28) e (3.27) obtemos  $Q(z)$  como

$$Q(z) = \frac{k}{z + q_0}. \quad (3.29)$$

Então, utilizando a equação (3.22) é possível determinar  $P(z)$

$$P' = \frac{-iQ}{k} = -\frac{i}{q} = -\frac{i}{z + q_0}. \quad (3.30)$$

Integrando a equação (3.30), temos que:

$$P(z) = -i \ln \left( 1 + \frac{z}{q_0} \right) \quad (3.31)$$

tomando a constante de integração igual a zero.

Substituindo os resultados (3.31) e (3.29), na equação (3.18) vamos obter a função  $\psi$ .

$$\psi(r, z) = \exp \left\{ -i \left[ -i \ln \left( 1 + \frac{z}{q_0} \right) + \frac{k}{2(q_0 + z)} r^2 \right] \right\}. \quad (3.32)$$

Escrevendo  $q_0$  como um número imaginário puro, na forma:

$$q_0 = iz_c. \quad (3.33)$$

De outra forma o campo elétrico crescerá exponencialmente em vez de estar limitado em torno do eixo  $z$ , como é necessário.

Substituindo  $q_0 = iz_c$  no logaritmo natural do primeiro termo da equação (3.32) e considerando cada termo da exponencial separadamente, temos

$$\ln \left( 1 + \frac{z}{q_0} \right) = \ln \left( 1 - i \frac{z}{z_c} \right). \quad (3.34)$$

Usando a relação  $\ln(a + ib) = \ln \sqrt{a^2 + b^2} + i \tan^{-1} \left( \frac{b}{a} \right)$ , sendo  $a = 1$  e  $b = -\frac{z}{z_c}$

$$\ln \left( 1 + \frac{z}{q_0} \right) = \ln \sqrt{1 + \frac{z^2}{z_c^2}} + i \tan^{-1} \left( -\frac{z}{z_c} \right). \quad (3.35)$$

Desta forma, escrevemos o primeiro termo como:

$$\exp \left\{ -\ln \left( 1 + \frac{z}{q_0} \right) \right\} = \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{z^2}{z_c^2}}} \exp \left\{ i \tan^{-1} \left( \frac{z}{z_c} \right) \right\}. \quad (3.36)$$

Tomando agora, o segundo termo de equação (3.32), e separando a parte real da imaginária, temos:

$$\exp \left\{ \frac{-ik}{2(q_0 + z)} r^2 \right\} = \exp \left\{ \frac{-ik}{2(iz_c + z)} r^2 \right\} = \exp \left\{ \frac{-ikr^2(z - iz_c)}{2(z + iz_c)(z - iz_c)} \right\} \quad (3.37)$$

$$\exp \left\{ \frac{-ikr^2}{2(q_0 + z)} \right\} = \exp \left\{ \frac{-r^2}{\omega_0^2 \left[ 1 + \left( \frac{z}{z_c} \right)^2 \right]} - \frac{ikr^2}{2z \left[ 1 + \left( \frac{z_c}{z} \right)^2 \right]} \right\} \quad (3.38)$$

onde tomamos  $\omega_0^2 = \frac{2z_c}{k}$  e lembrando que  $k = \frac{2\pi n}{\lambda}$ , obtemos

$$z_c = \frac{\pi \omega_0^2 n}{\lambda}. \quad (3.39)$$

Pelas equações (3.36) e (3.38), vamos definir os seguintes parâmetros:

$$\omega^2(z) = \omega_0^2 \left[ 1 + \left( \frac{\lambda z}{\pi \omega_0^2 n} \right)^2 \right] = \omega_0^2 \left[ 1 + \left( \frac{z}{z_c} \right)^2 \right] \quad (3.40)$$

$$R(z) = z \left[ 1 + \left( \frac{\pi \omega_0^2 n}{\lambda z} \right)^2 \right] = z \left[ 1 + \left( \frac{z_c}{z} \right)^2 \right] \quad (3.41)$$

$$\eta(z) = \tan^{-1} \left( \frac{\lambda z}{\pi \omega_0^2 n} \right) = \tan^{-1} \left( \frac{z}{z_c} \right). \quad (3.42)$$

Usando as definições acima e combinando as equações (3.36), (3.38) e (3.32), a função  $\psi(r, z)$  pode ser reescrita como

$$\psi(r, z) = \frac{\omega_0}{\omega(z)} \exp \left\{ i\eta(z) - \frac{r^2}{\omega^2(z)} - \frac{ikr^2}{2R(z)} \right\} \quad (3.43)$$

Assim, o campo elétrico finalmente pode ser definido. Lembrando que

$E(r, z) = \psi(r, z)e^{-ikz}$ , de tal forma que

$$E(r, z) = E_0 \frac{\omega_0}{\omega(z)} \exp \left\{ -\frac{r^2}{\omega^2(z)} - i \left[ kz - \eta(z) + \frac{kr^2}{2R(z)} \right] \right\}. \quad (3.44)$$

Que descreve o campo elétrico para o feixe gaussiano no modo fundamental  $TEM_{00}$ , considerando que a equação de onda (3.13), possui apenas dependência transversal dada por  $r = \sqrt{x^2 + y^2}$ .

O significado físico de  $q(z)$  pode ser extraído da equação (3.18), expandindo o termo que envolve  $r^2$  e sabendo que  $q(z) = \frac{k}{Q(z)}$ , o que nos leva a

$$\psi \propto \exp \left\{ -i \frac{1}{2} \frac{k}{q(z)} r^2 \right\}. \quad (3.45)$$

Comparando a equação (3.45) com a equação (3.43), observamos que

$$\frac{1}{q(z)} = \frac{1}{R(z)} - i \frac{\lambda}{\pi n \omega^2(z)}. \quad (3.46)$$

A equação (3.46) é conhecida como solução do feixe gaussiano fundamental. Através desta equação podemos caracterizar completamente o feixe gaussiano, uma vez que o parâmetro  $q(z)$  está relacionado com o raio de curvatura da frente de onda e o raio do feixe.

Podemos interpretar o primeiro termo da equação (3.44), que compreende a parte real da exponencial, que está relacionado à amplitude do campo elétrico, cujo comportamento decresce exponencialmente de forma gaussiana como mostra a Figura (3.7), por isso o feixe é chamado de gaussiano.

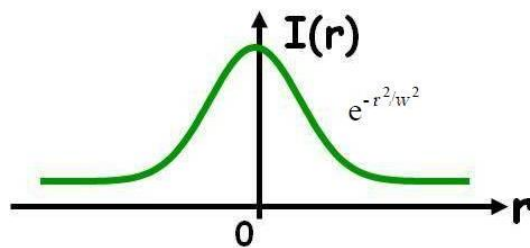


Figura 3.7: Variação da intensidade com relação a coordenada radial.

Vamos chamar  $\omega(z)$  como o *spot* do feixe, ou raio do feixe, uma vez que em um plano perpendicular ao eixo  $z$ , a distância radial sendo  $r = \omega(z)$  o campo se reduz por um fator de  $\frac{1}{e}$  em relação ao seu valor no eixo  $z$  (em  $r = 0$ ). Denominamos cintura do feixe quando  $z = 0$ ,  $\omega(z)$  assume um valor mínimo dado por  $\omega_0$ . Também, podemos perceber através da equação abaixo, que conforme  $z$  aumenta o feixe se abre e a amplitude decresce.

$$\frac{\omega_0}{\omega(z)} = \frac{1}{\sqrt{1 + \left(\frac{z}{z_c}\right)^2}}. \quad (3.47)$$

Logo, para  $z \gg z_c$ , a equação (3.40) prediz que

$$\omega(z) \approx \omega_0 \frac{z}{z_c}. \quad (3.48)$$

Entretanto, temos que,  $r = \omega(z)$  e  $z_c = \frac{\pi\omega_0^2 n}{\lambda}$ , então

$$r = \frac{\lambda}{\pi\omega_0 n} z. \quad (3.49)$$

O ângulo de divergência do feixe pode ser calculado através da equação da reta acima, tomando a

$$\tan\alpha = \frac{r}{z} \Rightarrow \tan\alpha \approx \alpha \Rightarrow \alpha \cong \frac{\lambda}{\pi\omega_0 n}. \quad (3.50)$$

Para o segundo termo, que é a parte imaginária da exponencial, está relacionado com a fase da onda. O raio de curvatura da frente de onda em função do eixo  $z$  corresponde ao parâmetro  $R(z)$ . Para comprovar isto, tomemos um ponto situado em  $z = 0$  que emite uma onda esférica, dada por

$$E \propto \frac{1}{R} e^{-ikR} = \frac{1}{R} \exp \left\{ -ik\sqrt{x^2 + y^2 + z^2} \right\} \quad (3.51)$$

onde  $R$  é o raio de curvatura da frente de onda esférica.

Para  $z^2 \gg x^2 + y^2$  a diferença entre uma onda parabólica e uma onda esférica não é relevante no nosso caso, sendo assim, podemos considerar os raios de curvatura aproximadamente iguais. Assim

$$E \approx \frac{1}{R} \exp \left\{ -ikz - ik\frac{x^2 + y^2}{2R} \right\}. \quad (3.52)$$

Comparando as equações (3.52) e (3.44), podemos especificar  $R(z)$  como o raio de curvatura da frente de onda gaussiana.

Os principais parâmetros do feixe gaussiano são apresentados na Figura abaixo (3.8).

O feixe gaussiano apresenta um outro parâmetro conhecido como distância confocal dado por  $z_c = \frac{\pi\omega_0^2 n}{\lambda}$  que, mede a distância a partir da cintura, onde o *spot* aumenta por um

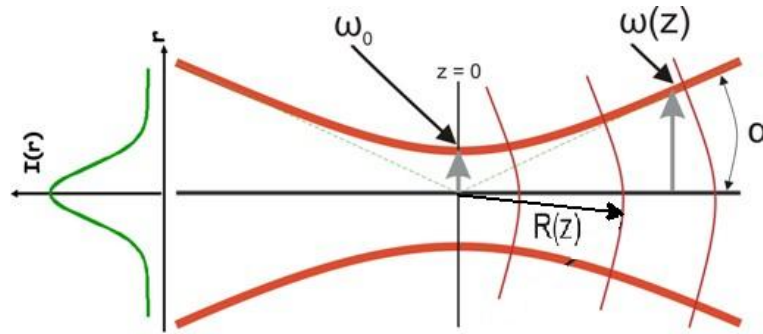


Figura 3.8: Parâmetros do feixe gaussiano.  $\omega_0$  é a cintura do feixe;  $\omega(z)$  é o spot do feixe em relação a uma posição no eixo  $z$ ;  $\alpha$  é o ângulo de espalhamento do feixe;  $R(z)$  é o raio de curvatura das frentes de onda.

fator de  $\sqrt{2}$ , como podemos constatar pela equação (3.40). No ponto confocal ( $z = z_c$ ), o raio de curvatura da frente de onda é mínimo ( $R(z) = 2z_c$ ), e uma vez que a convergência do feixe está relacionada à sua fase, na parte complexa, por um fator proporcional a  $\exp\left\{\dots + \frac{kr^2}{2R(z)}\right\}$ , é obtido então, o ponto de convergência máxima do feixe.

### 3.3 Teoria de Lente Térmica

#### 3.3.1 O Modelo Aberrante para a Espectroscopia de LT

O modelo teórico para o efeito da lente térmica no modo descasado foi desenvolvido por J. Shen et al. [29]. Conforme o modelo, ao incidir o feixe de excitação de perfil de intensidade gaussiano sobre a amostra, produz calor na mesma em consequência do processo de conversão não radioativa da energia absorvida. Como a intensidade do feixe é mais alta no centro do *spots*, produzindo assim um gradiente de temperatura no plano perpendicular à direção de propagação do feixe e induzindo uma variação do caminho óptico ( $s = ln$ ). Deste modo a amostra passa a se comportar como uma lente convergente ou divergente, por isso denominado, Efeito Lente Térmica. Tomando agora um segundo feixe de prova de perfil de intensidade gaussiano menos intenso, com a mesma direção e centralizado com o feixe de excitação, a propagação de suas frentes de onda se darão por caminhos ópticos diferentes resultando numa diferença de fase relativa entre elas.

A configuração no modo descasado é representado esquematicamente pela Figura (3.9)



onde a amostra é posicionada na cintura do feixe de excitação. A origem do sistema de coordenada (eixo  $z$ ) foi fixada na posição da cintura do feixe de prova. A uma distância  $Z_1$  em relação à origem, está localizada a amostra de espessura  $l$  e na posição  $Z_1 + Z_2$  foi posicionado um detector de feixe de prova, como ilustra a figura. A cintura do feixe de prova é  $\omega_{0p}$ , o raio do feixe de prova é  $\omega_{1p}$  e a cintura do feixe de excitação na amostra é  $\omega_e$ .

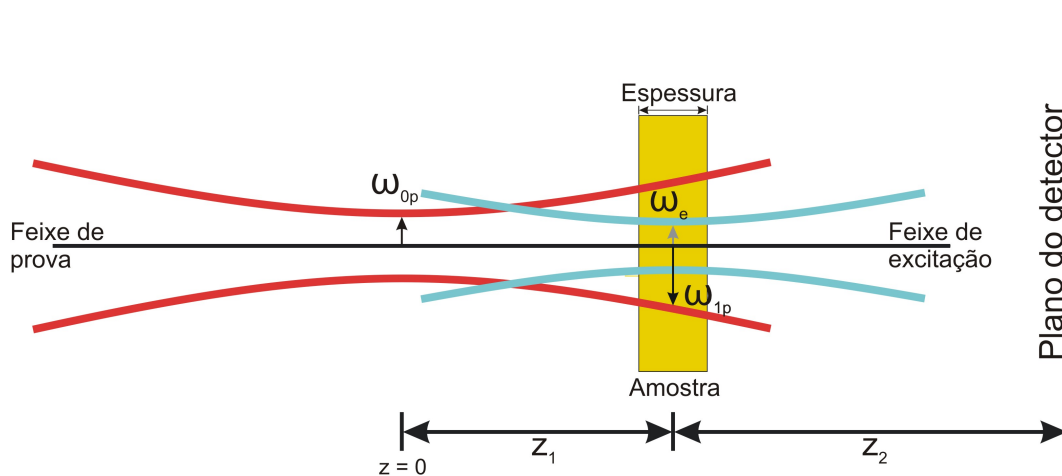


Figura 3.9: Posicionamento geométrico dos feixes no experimento LT de feixe duplo no modo descasado.

As seguintes considerações são necessárias para a teoria de lente térmica.

- A espessura da amostra deve ser pequena em relação a distância confocal dos feixes. Afim de certificar que o diâmetro do feixe de excitação permaneça aproximadamente constante na amostra.
- As dimensões da amostra devem ser maiores do que o raio do feixe de excitação de modo a desconsiderar efeitos de borda.
- A potência absorvida pela amostra deve ser pequena, para evitar distorções.
- A variação do índice de refração com a temperatura  $dn/dT$  deve se manter constante durante todo o processo.
- A potência do laser de prova deve ser pequena comparado ao laser de excitação, para que o efeito de Lente Térmica se deva particularmente ao feixe de excitação.

Sendo assim, daremos três passos fundamentais no desenvolvimento do modelo teórico.

1. Determinar a variação de temperatura  $\Delta T(r, t)$
2. Calcular a variação do caminho óptico ( $ds/dT$ ) e a diferença de fase sofrida pelo feixe de prova ao passar pela amostra;
3. Obter a expressão da intensidade do feixe de prova captado pelo detector, que permite analisar as propriedades térmicas e ópticas da amostra.

### A Variação de Temperatura $\Delta T(r, t)$

A intensidade do feixe de excitação de intensidade gaussiano no modo fundamental, pode ser expresso por [38]

$$I(r) = \frac{2P_e}{\pi\omega_e^2} \exp\left[\frac{-2r^2}{\omega_e^2}\right] \quad (3.53)$$

onde  $P_e$  é a potência do laser ( $W$ ).

O calor gerado por unidade de comprimento e por unidade de tempo entre  $r$  e  $r + dr$ , devido a absorção parcial da energia do laser pela amostra, pode ser escrito como

$$Q(r)dr = 2\pi AI(r)rdr \quad (3.54)$$

em que  $A$  é o coeficiente de absorção ( $cm^{-1}$ ) da amostra.

Utiliza-se a equação de difusão de calor [28], para estudar a propagação de calor na amostra.

$$Q(r) = c\rho\frac{\partial}{\partial t}[\Delta T(r, t)] - K\nabla^2[\Delta T(r, t)] \quad (3.55)$$

onde  $c$  é o calor específico ( $Jg^{-1}K^{-1}$ ),  $\rho$  é a densidade ( $gcm^{-3}$ ) e  $K$  é a condutividade térmica ( $Wcm^{-1}K^{-1}$ ).

Tem-se as seguintes condições de contorno do problema:

- $\Delta T(r, 0) = 0$ , uma vez que a temperatura na amostra antes da formação da lente térmica não varia.
- $\Delta T(\infty, t) = 0$  para  $t \neq 0$ , ou seja, o calor é desprezível para regiões distantes do centro do feixe.

A equação (3.55) tem solução dada por [28]

$$\Delta T(r, t) = \int_0^\infty \int_0^t Q(r') G(r, r', t') dt' dr' \quad (3.56)$$

onde  $G(r, r', t')$  é a função de Green dada por [39]

$$G(r, r', t') = \frac{1}{4\pi K t'} \exp\left(-\frac{r^2 + r'^2}{4Dt'}\right) I_0\left(\frac{rr'}{2Dt'}\right) \quad (3.57)$$

sendo  $D = K/\rho c$  a difusividade térmica ( $cm^2/s$ ) da amostra e  $I_0$  a função de Bessel modificada de ordem zero ( $I_n(x) = i^{-n} J_n(ix)$ ).

Trabalhando as equações (3.53), (3.54), (3.56) e (3.57), podemos reescrever  $\Delta T(r, t)$  como [28]

$$\Delta T(r, t) = \frac{AP_e}{\pi K \omega_e^2} \int_0^t \frac{1}{t'} \exp\left(-\frac{r^2}{4Dt'}\right) dt' \int_0^\infty \exp\left[-r'^2 \left(\frac{2}{\omega_e^2} + \frac{1}{4Dt'}\right)\right] I_0\left(\frac{rr'}{2Dt'}\right) r' dr'. \quad (3.58)$$

Para resolver a segunda integral da equação (3.58) usamos a equação de Watson [40]

$$\int_0^\infty J_0(ar') e^{-p^2 r'^2} r' dr' = \frac{1}{2p^2} \exp\left(\frac{-a^2}{4p^2}\right), \quad (3.59)$$

Substituindo na segunda integral da equação (3.58):

$$a = \frac{ir}{2Dt'}, \quad p^2 = \left[\frac{2}{\omega_e^2} + \frac{1}{4Dt'}\right], \quad (3.60)$$

e usando a equação (3.59), a equação de distribuição de temperatura na amostra (3.58), torna-se:

$$\Delta T(r, t) = \frac{2P_e A}{\pi \rho c \omega_e^2} \int_0^t \frac{1}{1 + \frac{2t'}{t_c}} \exp\left(-\frac{\frac{2r^2}{\omega_e^2}}{1 + \frac{2t'}{t_c}}\right) dt' \quad (3.61)$$

em que

$$t_c = \frac{\omega_e^2}{4D}. \quad (3.62)$$

Onde a constante  $t_c$  é denominada de tempo térmico característico, ou seja, o tempo necessário para se formar a lente térmica.

Obtivemos a equação (3.61) considerando que toda energia absorvida foi convertida em calor. No entanto, pode ocorrer fluorescência para determinadas amostras, desse modo, deve-se acrescentar na equação (3.61) o fator

$$\varphi = 1 - \frac{\Phi_f \lambda_e}{\langle \lambda \rangle}, \quad (3.63)$$

onde  $\Phi_f$  é a eficiência quântica fluorescente,  $\langle \lambda \rangle$  é o comprimento de onda médio da emissão fluorescente e  $\lambda_e$  é o comprimento de onda do laser de excitação [29].

Sendo assim, temos:

$$\Delta T(r, t) = \frac{2P_e A}{\pi \rho c \omega_e^2} \left(1 - \frac{\Phi_f \lambda_e}{\langle \lambda \rangle}\right) \int_0^t \frac{1}{\left(1 + \frac{2t'}{t_c}\right)} \exp\left(-\frac{2r^2}{\omega_e^2 \left(1 + \frac{2t'}{t_c}\right)}\right) dt'. \quad (3.64)$$

### A variação do caminho óptico e a diferença de fase do feixe de prova

O caminho óptico do feixe de prova é proporcional ao índice de refração e a espessura da amostra pela forma [41]

$$s(T) = n(T)l(T) \quad (3.65)$$

onde  $n(T)$  e  $l(T)$  são o índice de refração e a espessura da amostra, respectivamente.

O aumento da temperatura gera uma mudança no índice de refração da seguinte forma [29]

$$n(r, t) = n_0 + \frac{dn}{dT} \Delta T(r, t) \quad (3.66)$$

além disso, a espessura da amostra é alterada decorrente a dilatação térmica, conforme ilustra a Figura (3.10).

Desse modo, a variação do caminho óptico entre os planos de incidência e saída, após a absorção do feixe de excitação, pode ser escrita como,

$$\Delta s(r, t) = n(r, t)l(r, t) + [\Delta l(0, t) - \Delta l(r, t)] - n(0, t)l(0, t) \quad (3.67)$$

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

$$\Delta l(r, t) = \left(\frac{\partial l}{\partial T}\right)_{T_0} \Delta T(r, t). \quad (3.68)$$

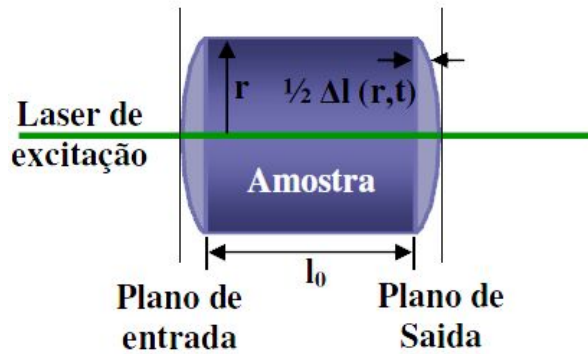


Figura 3.10: Variação do caminho óptico após a absorção da energia do feixe de excitação.

Fazendo a expansão de  $\Delta s(r, t)$  em série de Taylor, temos

$$\Delta s(r, t) = l_0 \left[ \frac{(n_0 - 1)}{l_0} \left( \frac{\partial l}{\partial T} \right)_{T_0} + \left( \frac{\partial n}{\partial T} \right)_{T_0} \right] [\Delta T(r, t) - \Delta T(0, t)], \quad (3.69)$$

onde  $l_0$  e  $n_0$  são a espessura e o índice de refração da amostra a temperatura inicial  $T_0$ , respectivamente.

Logo, temos a variação do caminho óptico com a temperatura dada por:

$$\frac{ds}{dT} = \left[ \frac{(n_0 - 1)}{l_0} \left( \frac{\partial l}{\partial T} \right)_{T_0} + \left( \frac{\partial n}{\partial T} \right)_{T_0} \right]. \quad (3.70)$$

A equação acima (3.70) mostra como o caminho óptico está diretamente relacionado com a variação na espessura da amostra e com o índice de refração em relação a mudança de temperatura.

Como consequência, o feixe de prova ao passar pela lente térmica formada na amostra sofrerá uma mudança de fase ( $\Phi$ ) devido à variação do caminho óptico. Podendo ser considerada como uma diferença de fase associada a  $\Delta s(r, t)$  como [41]

$$\Phi = \frac{2\pi}{\lambda_p} \Delta s(r, t) = \frac{2\pi}{\lambda_p} l_0 \frac{ds}{dT} [\Delta T(r, t) - \Delta T(0, t)] \quad (3.71)$$

sendo  $\lambda_p$ , o comprimento de onda do feixe de prova.

Substituindo a equação (3.64) na equação (3.71),  $\Phi$  vem que

$$\Phi = \frac{\theta}{t_c} \int_0^t \frac{1}{\left(1 + \frac{2t'}{t_c}\right)} \left[ 1 - \exp\left(-\frac{2r^2}{\omega_e^2 \left(1 + \frac{2t'}{t_c}\right)}\right) \right] dt' \quad (3.72)$$

onde

$$\theta = -\frac{P_e A l_0}{K \lambda_p} \varphi \frac{ds}{dT} \quad (3.73)$$

aproximadamente a diferença de fase do feixe de prova entre  $r = 0$  e  $r = \sqrt{2}\omega_e$ , sendo  $\varphi$  dado por (3.63).

### Propagação do Feixe de Prova

A expressão para o campo elétrico de um feixe gaussiano foi obtida na seção (3.2.3), dada por:

$$E(r, z) = E_0 \frac{\omega_0}{\omega(z)} \exp \left\{ -\frac{r^2}{\omega^2(z)} - i \left[ kz - \eta(z) + \frac{kr^2}{2R(z)} \right] \right\} \quad (3.74)$$

e a partir dela podemos chegar a expressão do campo elétrico do feixe de prova imediatamente antes da amostra.

A potência do laser de prova está relacionado com a intensidade da seguinte forma:

$$P_p = \int_0^\infty I(r) dA = \int_0^\infty I(r) 2\pi r dr, \quad (3.75)$$

$$P_p = \frac{I(0) \omega_0^2 \pi}{2}. \quad (3.76)$$

Assim sendo, temos

$$I(0) = \frac{2P_p}{\pi \omega_0^2}, \quad (3.77)$$

como  $I(0) = |E(0)|^2$ , implica que

$$E_0 = \sqrt{\frac{2P_p}{\pi \omega_0^2}}. \quad (3.78)$$

Logo, a equação (3.74) pode ser reescrita como

$$E(r, z) = \sqrt{\frac{2P_p}{\pi}} \frac{1}{\omega(z)} \exp \left\{ -\frac{r^2}{\omega^2(z)} - i \left[ kz - \eta(z) + \frac{kr^2}{2R(z)} \right] \right\}. \quad (3.79)$$

A amplitude complexa do campo elétrico pode ser determinada fazendo a fase  $\eta(z)$  assumir o valor igual a zero e uma vez que  $k = \frac{2\pi n}{\lambda}$ , sendo que para o ar  $n \approx 1$ , a amplitude pode ser escrita como

$$U_p(r, Z_1) = \sqrt{\frac{2P_p}{\pi}} \frac{1}{\omega_{1p}} \exp \left[ -i \frac{\pi}{\lambda_p} \left( 2Z_1 + \frac{r^2}{R_{1p}} \right) - \frac{r^2}{\omega_{1p}^2} \right] \quad (3.80)$$

sendo  $P_p$ ,  $R_{1p}$  e  $\omega_{1p}$ , a potência do laser de prova, o raio de curvatura da frente de onda e o raio do feixe em  $Z_1$ , respectivamente.

Entretanto, o feixe de prova possivelmente sofrerá uma nova mudança de fase  $\Phi$  ao passar pela amostra. Então, deve-se introduzir na equação (3.80) esse efeito, resultando na seguinte expressão [29]:

$$U_p(r, Z_1) = B \exp \left[ -i \left( \frac{\pi}{\lambda_p} \frac{r^2}{R_{1p}} + \Phi \right) - \frac{r^2}{\omega_{1p}^2} \right] \quad (3.81)$$

onde

$$B = \sqrt{\frac{2P_p}{\pi}} \frac{1}{\omega_{1p}} \exp \left( -i \frac{2\pi}{\lambda_p} Z_1 \right). \quad (3.82)$$

Logo após o feixe de prova passar pela amostra, percorre uma grande distância até o detector que detecta apenas a parte central do feixe e pode ser considerado como um feixe difratado. Utilizando a teoria de Fresnel, podemos escrever a amplitude no centro do feixe de prova, em coordenadas cilíndricas, como [38]:

$$U_p(r, Z_1 + Z_2, t) = i \frac{2\pi}{\lambda_p Z_2} \exp \left( -i \frac{2\pi}{\lambda_p} Z_2 \right) \int_0^\infty U_p(r, Z_1) \exp \left( -i \frac{\pi}{\lambda_p} \frac{r^2}{Z_2} \right) r dr, \quad (3.83)$$

onde  $Z_1 + Z_2$  é a distância entre a cintura do feixe de prova e o detector.

Substituindo a equação (3.81) na equação (3.83) e fazendo a mudança de variáveis

$$g = \left( \frac{r}{\omega_{1p}} \right)^2 \quad (3.84)$$

e

$$C = B \frac{i\pi\omega_{1p}^2}{\lambda_p Z_2} \exp \left( -i \frac{2\pi}{\lambda_p} Z_2 \right), \quad (3.85)$$

obtemos

$$U_p(r, Z_1 + Z_2, t) = C \int_0^\infty \exp \left\{ -g - i \left[ \frac{\pi}{\lambda_p} \left( \frac{\omega_{1p}^2}{R_{1p}} + \frac{\omega_{1p}^2}{Z_2} \right) g + \Phi \right] \right\} dg. \quad (3.86)$$

Como o feixe de prova é gaussiano, das equações (3.40), (3.41) e (3.39), tiramos que

$$\omega_{1p}^2 = \omega_{0p}^2 \left[ 1 + \left( \frac{Z_1}{Z_c} \right)^2 \right] \quad (3.87)$$

e

$$R_{1p} = \frac{(Z_1^2 + Z_c^2)}{Z_1} \quad (3.88)$$

com

$$Z_c = \frac{\pi\omega_{0p}^2}{\lambda_p} \quad (3.89)$$

onde  $Z_c$  é o parâmetro confocal.

Fazendo as substituições das equações (3.87) e (3.88), no primeiro termo entre colchetes da equação (3.86), vem:

$$\frac{\pi\omega_{1p}^2}{\lambda_p} \left( \frac{1}{R_{1p}} + \frac{1}{Z_2} \right) = \frac{Z_1}{Z_c} + \frac{Z_c}{Z_2} \left[ 1 + \left( \frac{Z_1}{Z_c} \right)^2 \right] = V' + \frac{Z_c}{Z_2} (V'^2 + 1) = V \quad (3.90)$$

sendo

$$V' = \frac{Z_1}{Z_c}. \quad (3.91)$$

considerando que a distância da amostra ao detector ( $Z_2$ ) é muito maior do que a distância confocal  $Z_c$ , isto é,  $Z_2 \gg Z_c$ , implica que  $V \approx V'$ . Logo, combinando a equação (3.90) com a equação (3.86), temos,

$$U_p(r, z_1 + z_2, t) = C \int_0^\infty \exp[-(1 + iV)g] e^{-i\Phi} dg. \quad (3.92)$$

Para  $\Phi$  muito pequeno,  $\Phi \ll 1$ , pode-se realizar a aproximação abaixo:

$$\exp(-i\Phi) \approx 1 - i\Phi. \quad (3.93)$$

Deste modo, a equação (3.92) pode ser escrita como:

$$U_p(r, Z_1 + Z_2, t) = C \int_0^\infty (1 - i\Phi) \exp[-(1 + iV)g] dg. \quad (3.94)$$

Definindo



$$m = \left( \frac{\omega_{1p}}{\omega_e} \right)^2, \quad (3.95)$$

que indica o grau de descasamento entre os feixes de prova e de excitação, e substituindo a equação (3.84) na equação (3.72), obtemos a expressão que descreve a mudança de fase do feixe de prova ( $\Phi$ ), como:

$$\Phi = \frac{\theta}{t_c} \int_0^t \frac{1}{1 + 2t'/t_c} \left[ 1 - \exp \left( \frac{-2mg}{1 + 2t'/t_c} \right) \right] dt'. \quad (3.96)$$

Levando a equação (3.96) em (3.94), e fazendo primeiro a integração em relação a  $g$  e posteriormente em  $t'$ , obtém-se uma expressão para  $U_p(r, Z_1 + Z_2, t)$ , possibilitando o cálculo da intensidade no centro do feixe de prova que chega ao detector. Sendo a intensidade igual a

$$I(t) = |U_p(r, Z_1 + Z_2, t)|^2, \quad (3.97)$$

tem-se que

$$I(t) = I(0) \left\{ \left[ 1 - \frac{\theta}{2} \tan^{-1} \left( \frac{2mV}{\frac{[(1+2m)^2 + V^2]t_c}{2t} + 1 + 2m + V^2} \right) \right]^2 + \left[ \frac{\theta}{4} \ln \left( \frac{\left[ \frac{1+2m}{1+\frac{2t}{t_c}} \right]^2 + V^2}{(1+2m)^2 + V^2} \right) \right]^2 \right\}, \quad (3.98)$$

onde

$$I(0) = \left| \frac{C}{1 + iV} \right|^2 \quad (3.99)$$

é o valor de  $I(t)$  quando  $t$  ou  $\theta$  for nulo.

O modelo teórico mais eficiente da técnica de lente térmica é o aberrante na configuração descasada. Porém, se considerarmos apenas o primeiro termo da equação (3.98) tem-se um melhor ajuste aos resultados experimentais. Pode-se fazer esta aproximação realizando a expansão (3.93) até ao termo de quarta ordem e comparando o ajuste da nova expressão de  $I(t)$  encontrada com o da equação (3.98) sem o segundo termo [29].

Sendo assim, a equação (3.98) torna-se:

$$I(t) = I(0) \left\{ \left[ 1 - \frac{\theta}{2} \tan^{-1} \left( \frac{2mV}{[(1+2m)^2 + V^2] \left(\frac{t_c}{2t}\right) + 1 + 2m + V^2} \right) \right]^2 \right\}. \quad (3.100)$$

A equação acima (3.100) descreve a intensidade do centro do feixe de prova e caracteriza o sinal de lente térmica que chega ao detector. Através da montagem experimental são determinados os parâmetros  $m$  e  $V$ , sendo assim, fixos. Realizando o ajuste teórico dos dados experimentais, os valores de  $\theta$  e  $t_c$  são obtidos. Nos capítulos seguintes, esta equação será utilizada para determinar os parâmetros descritos acima, afim de caracterizar as amostras estudadas.

# Capítulo 4

## ASPECTOS EXPERIMENTAIS

O capítulo apresenta um breve estudo da técnica de espectroscopia de Absorção Óptica. Em seguida, será abordado a montagem experimental e os principais parâmetros geométricos da espectroscopia de lente térmica, bem como a calibração do sistema.

### 4.1 Absorção Óptica(AO)

Os espectros de absorção das amostras dos conjuntos SNABP, SNABP Er SNABP S, e SNABP S Er, que serão apresentados no próximo capítulo, foram obtidos pelo Prof. Dr. Noelio de Oliveira Dantas no Laboratório de Novos Materiais Isolantes e Semicondutores (LNMIS) da Universidade Federal de Uberlândia (UFU). O equipamento para aquisição dos espectros consiste em um um espectrofotômetro Shimadzu UV-3600 operando entre 190 e 3300nm. Os espectros foram coletados na região espectral de 350 a 2000nm.

Os espectros de absorção óptica, de uma determinada amostra, são obtidos através de espectrofotômetros apropriados para cada região espectral de interesse. A maioria dos espectrofotômetros registra diretamente a grandeza absorbância ou densidade óptica em função do número de onda dos fótons incidentes na amostra. A absorbância ou densidade óptica representa o decréscimo de intensidade de fótons ao atravessar a matéria. Segundo a Lei de Beer, o decréscimo da intensidade dos fótons ao atravessar uma amostra de espessura  $L$  é diretamente proporcional à intensidade dos fótons incidentes, dada por [42]:

$$I(t) = I_0 e^{-AL} \quad (4.1)$$

com  $I(t)$  sendo a intensidade da radiação transmitida,  $I_0$  a intensidade da radiação inci-

dente,  $A$  o coeficiente de absorção óptica e  $L$  a distância percorrida pela luz no interior do material (muitas vezes  $L$  representa a espessura do material). A fim de compensar as perdas por reflexões nas faces do material é necessário introduzir o termo  $(1 - R)^2$  no lado direito da Equação (4.1), com  $R = [(n - 1)/(n + 1)]^2$  sendo a refletividade e  $n$  o índice de refração linear para o comprimento de onda do feixe incidente.

A Figura (4.1) ilustra o comportamento da intensidade de radiação quando atravessa um meio óptico como um vidro.

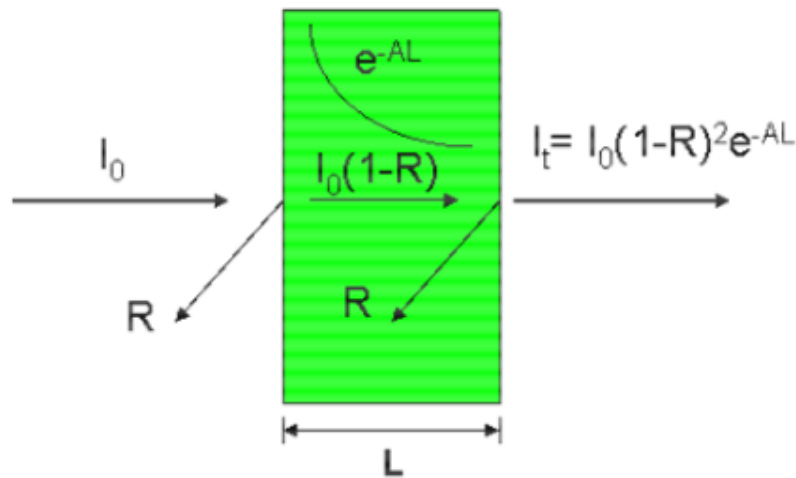


Figura 4.1: Perdas por refletividade na transmissão de um feixe ao passar por um material absorvedor.

Isolando o produto  $AL$  na equação (4.1), pode-se escrever:

$$AL = -\ln\left(\frac{I_t}{I_0(1-R)^2}\right) \quad (4.2)$$

Quando um determinado material apresenta absorção relativamente alta (maior que  $10^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ), o caminho óptico no qual a intensidade da radiação cai a  $1/e$  pode ser menor que a espessura da amostra  $e$ , nesse caso, deve-se corrigir o caminho óptico do feixe pela espessura efetiva, dada por  $L_{eff} = (1 - e^{-AL})/A$  [43].

Através de medida das potências incidente e transmitida de um feixe laser, que atravessa a amostra, é possível calcular os coeficientes de absorção óptica de sistemas, através da equação (4.2). Isso é possível tendo em vista a proporcionalidade entre a intensidade e a potência do laser. A absorção óptica que ocorre na região do ultravioleta, visível e infravermelho próximo (UV-Vis-NIR), que compreende o intervalo de comprimento de onda de 200 a 2500nm, envolve a excitação dos elétrons dos átomos presentes em um

determinado material. Estes elétrons estão distribuídos de acordo com suas energias e com o Princípio da Exclusão de Pauli, em níveis ou estados de energias [44]. Como estes estados de energia são quantizados, um elétron no estado fundamental pode transitar para outro estado de maior energia absorvendo energia radiativa. O processo de absorção pode ser acompanhado através da Figura (4.2) e é explanado simplificadaamente da seguinte maneira: um elétron ( $M$ ) no estado fundamental  $E_0$  é excitado por um fóton de energia  $h\nu$ , que é exatamente a diferença de energia entre o estado fundamental e um estado mais energético ( $E_1$  ou  $E_2$  na Figura (4.2)), sendo  $h$  a constante de Planck e  $\nu$  a frequência da radiação incidente. Como um exemplo, considere um fóton de energia  $h\nu$  interagindo com o elétron  $M$  e provocando uma transição eletrônica para o nível de energia  $E_2$ . O elétron excitado é representado por  $M^*$ . Para o caso dos elementos lantanídeos da tabela periódica, como o Érbio estudado nesta dissertação, o processo de absorção na região UV-Vis-NIR resulta das transições dos elétrons da camada 4f, que é blindada pelos elétrons mais externos. Estes íons são geralmente empregados como dopantes em materiais vítreos e cristalinos para atribuir propriedades luminescentes a tais materiais.

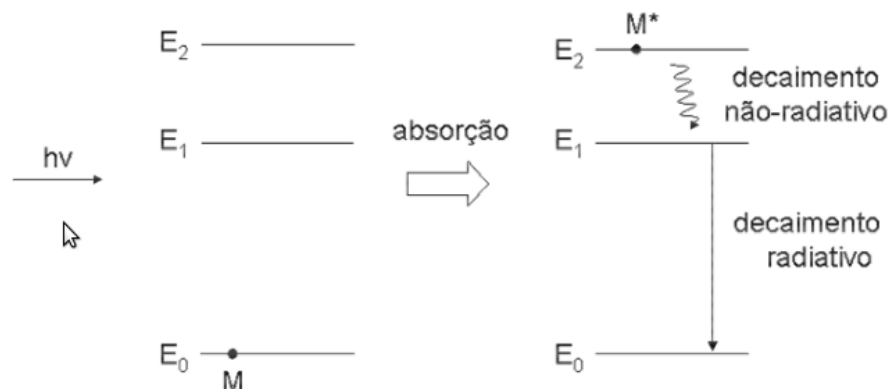


Figura 4.2: Esquematização da excitação de um elétron no estado fundamental a partir da absorção de radiação UV-Vis-NIR.

Por meio dos espectros de AO pode-se estudar a cinética de crescimento de nanocristais em matrizes vítreas, acompanhando a evolução da(s) banda(s) de absorção, quanto à posição, forma e largura de banda, em função de tratamentos térmicos os quais as amostras dopadas e co-dopadas foram submetidas. Logo, utilizando espectros de AO, podem-se chegar as seguintes conclusões básicas em relação a cinética de crescimento de nanocristais em vidros [45]:

1-Quando a banda de AO desloca-se para comprimentos de ondas maiores, mantendo constantes a intensidade e a largura de banda, pode-se concluir que o tamanho médio dos raios dos nanocristais iniciais na matriz vítrea cresceram em função dos tratamentos térmicos sucessivos;

2-Quando a banda de AO desloca-se para comprimentos de ondas maiores, aumentando a intensidade e mantendo a largura de banda constante, pode-se concluir que o tamanho médio dos raios dos nanocristais iniciais cresceram como também a densidade deles na matriz vítrea em função dos tratamentos térmicos sucessivos;

3-Quando a banda de AO desloca-se não necessariamente para comprimentos de ondas maiores, não necessariamente mantendo a mesma intensidade e a largura de banda aumenta em função de tratamentos térmicos. Pode-se concluir que ocorreu a formação de variados tamanhos de nanocristais em torno de um raio médio, que absorvem energia bem próxima, formando uma banda de absorção, relativamente, mais larga.

## 4.2 Montagem Experimental de Espectroscopia de LT

Para os experimentos com a espectroscopia de LT foi usado o arranjo experimental de feixe duplo no modo descasado, representado na Figura (4.3).

Utilizamos os lasers: \*Argônio, BeamLok Argon Laser 2060, operando em  $\lambda = 514nm$ , bombeado pelo de Argônio. Este laser foi utilizado como laser de excitação; \*He-Ne, da marca JDS Uniphase, operando em  $632,8nm$ , no modo  $TEM_{00}$ , utilizado como laser de prova. Operando a uma potência de  $4mW$  para o feixe de prova e o de excitação de  $50mW$  a  $3W$ .

O feixe de excitação é refletido pelos espelhos  $E_1$  e  $E_2$ , sendo então focado a uma distância de  $20cm$  por uma lente convergente fixada em um transladador xyz, direcionando o feixe até amostra. Esse transladador possui ajuste fino, a fim de centralizar os dois feixes e posicionar a cintura do feixe de excitação, onde a intensidade é máxima, na amostra.

Após passar pela amostra, o feixe de excitação foi desviado através do espelho  $E_3$  para o fotodiodo conectado ao sistema de aquisição de dados. Um diafragma com abertura de milímetro foi colocado sobre o detector fotodiodo( $D_1$ ) possibilitando analisar somente o centro do feixe laser. O ângulo de inclinação do laser de prova na amostra foi inferior a  $1,5^\circ$  em relação ao feixe de excitação. Utilizamos fotodiodos que possuem resposta linear

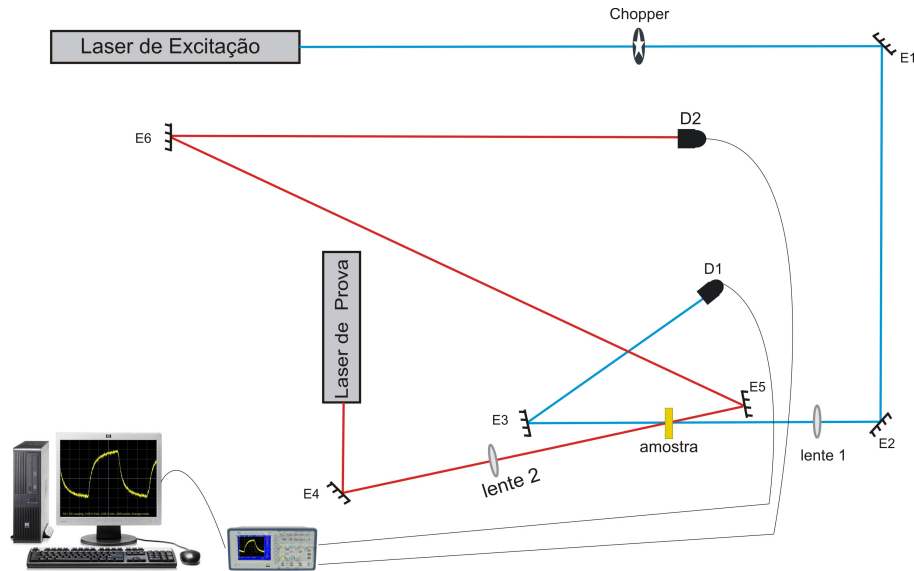


Figura 4.3: Montagem experimental da técnica de lente térmica.

para a variação de intensidade da luz e com tempo de resposta na escala de micro-segundos servindo como mecanismo de disparo para iniciar a aquisição dos dados a partir do início da formação da lente térmica acionando o osciloscópio.

Um chopper com frequência sintonizável na faixa de  $3Hz$  até  $20KHz$  controla o tempo em que a amostra fica exposta ao feixe de excitação. Por outro lado, o feixe de prova, também é refletido por um espelho ( $E_4$ ) e focalizado por uma lente convergente de foco  $20cm$ , sendo que o valor da cintura de seu feixe não coincide com o de excitação na amostra, porém, se cruzam na mesma região da amostra. Ao atravessá-la o feixe percorre um longo caminho óptico, chegando ao detector ( $D_2$ ). Então, o sinal é enviado ao osciloscópio e através de um software são coletados e analisados por um computador.

O osciloscópio utilizado foi da marca Tektronix, modelo TDS 210,  $60MHz$ , equipado com memória para armazenamento de dados.

#### 4.2.1 Parâmetros Geométricos da Espectroscopia de LT

Os parâmetros geométricos da configuração experimental adotada, como:  $m$  e  $V$ , o grau de descasamento dos feixes e a posição da amostra onde o sinal obtido é máximo, respectivamente, estão diretamente relacionados com a equação (3.100) que descreve o efeito de lente térmica. Para realizar o ajuste teórico se faz necessário determinar os valores de  $m$  e  $V$ . Determinaremos então, as medidas das cinturas, uma vez que  $m$

depende desses valores.

Existem duas técnicas mais usadas para medir a cintura dos feixes: a pin-hole e a do perfilômetro. A técnica do pin-hole utiliza um detector imediatamente após ao pin-hole posicionado na direção de propagação do feixe e registrando sua intensidade conforme a variação de sua posição. Já a técnica do perfilômetro, usa-se uma câmera CCD (Charged Coupled Device) que permite obter informações diretas sobre o feixe através de sua filmagem, sendo possível até mesmo sua visualização. Pela sua facilidade e confiabilidade optamos em utilizá-la nesse trabalho.

### 4.2.2 Medida da Cintura do Feixe de Excitação

A cintura de um feixe laser, é obtida variando a posição do perfilômetro ao longo de sua direção de propagação, registrando em cada posição o valor de seu raio. Constrói-se um gráfico do raio em relação à posição no eixo  $z$ , e então, calcula-se o valor do raio mínimo, também chamado de cintura do feixe.

Como sabemos do capítulo anterior, a variação do raio do feixe sobre seu eixo de propagação para um feixe de perfil guassiano é dada por:

$$\omega^2(z) = \omega_0^2 \left[ 1 + \left( \frac{z}{z_c} \right)^2 \right] \quad (4.3)$$

ou

$$\omega^2(z) = \omega_0^2 + \left( \frac{\omega_0}{z_c} \right)^2 z^2. \quad (4.4)$$

A equação (4.4) é uma equação do segundo grau, de forma:

$$y = A + Bz + Cz^2 \quad (4.5)$$

onde:  $A = \omega_0^2$ ,  $B = 0$  e  $C = \left( \frac{\omega_0}{z_c} \right)^2$ . E concluímos que  $z_c = \sqrt{\frac{A}{C}}$ .

A lente focalizadora do feixe de excitação foi estabelecida como a origem do eixo de propagação. Assim, variando a posição do perfilômetro em relação a lente e registrando a largura a meia altura ( $\Gamma_{50\%}$ ) da gaussiana ajustada, dada em micrômetros, devido o programa não fornecer diretamente o valor do raio do feixe. Porém, como uma curva gaussiana obedece a equação



$$I(z) = A \exp \left\{ -z^2 / 2\omega^2 \right\}. \quad (4.6)$$

Usando a relação  $\Gamma_{50\%} \cong 2,3548\omega$ , convertemos os valores de  $\Gamma_{50\%}$  em valores de  $\omega$  fazendo

$$\left( \frac{\text{col}(B) \times 10^{-4}}{2,3548} \right)^2 \times 10^4, \quad (4.7)$$

onde  $\text{col}(B)$  é a coluna dos valores médios de  $\Gamma_{50\%}$ . O termo  $10^{-4}$  transforma as unidades de micrômetros para centímetros. Passamos os valores de  $\Gamma_{50\%}$  em valores de  $\omega$  dividindo por 2,3548, e então elevando ao quadrado.

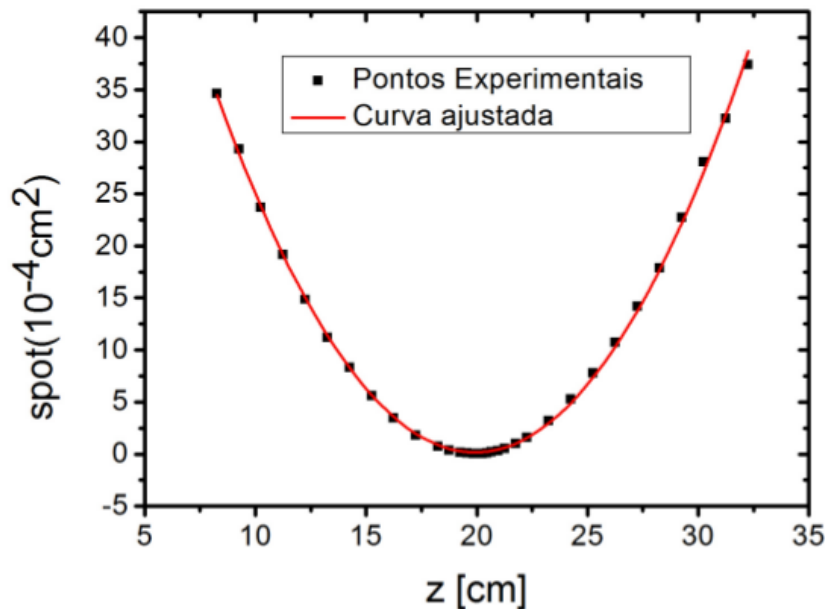


Figura 4.4: Gráfico do *spot* do feixe ao quadrado em função da distância, tendo a origem de coordenadas a posição da lente focalizadora do feixe.

E finalmente multiplicando por  $10^4$  para melhorar o aspecto do gráfico. Com os dados convertidos, obtemos um gráfico como mostra a Figura (4.4).

Ajustando a curva, determinamos o mínimo da parábola que é o ponto onde a cintura se localiza, dado por  $z_{min} = -\frac{B}{2C}$ , assim  $z_{min} = (19,66 \pm 0,02)cm$ . Uma vez que, a posição da cintura é definida como a origem do eixo de propagação, como vimos na teoria de propagação do feixe gaussiano, iremos então, deslocar a origem do eixo para o ponto onde se localiza a cintura fazendo  $(z - z_{min})$ . Deste modo, chegaremos ao gráfico da Figura (4.5).

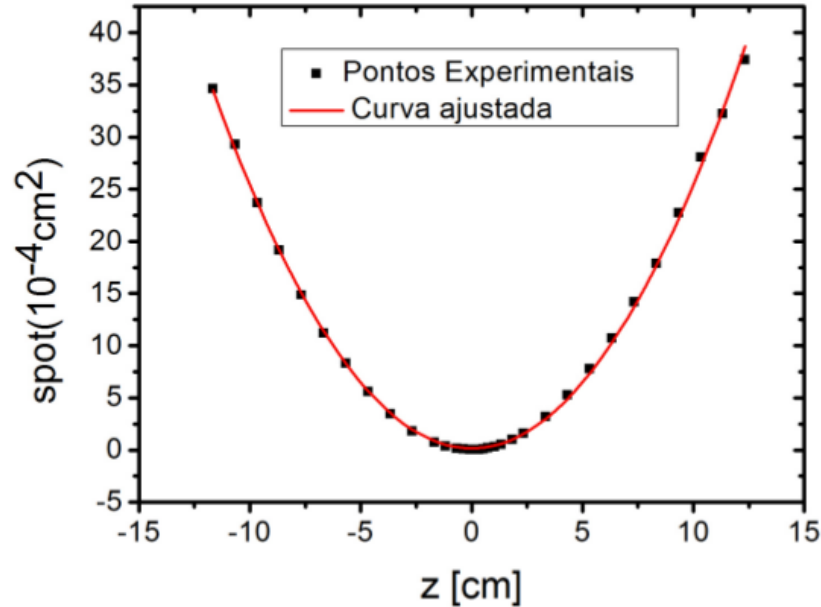


Figura 4.5: Gráfico do *spot* do feixe ao quadrado em função da distância pelo método do perfilômetro, tomando como a origem do eixo de coordenadas a posição da cintura.

Tabela 4.1: Valores dos parâmetros encontrados para o feixe de excitação.

Parâmetros	Valor
$z_{min_e}$	$(19,66 \pm 0,02) \text{ cm}$
$z_{c_e}$	$(1,06 \pm 0,03) \text{ cm}$
$\omega_e$	$(41,7 \pm 0,7) \mu\text{m}$

Fazendo um novo ajuste da curva, encontramos a distância confocal dado por  $z_c = \sqrt{\frac{A}{C}}$  como  $z_c = (1,06 \pm 0,03) \text{ cm}$  e usando a relação  $\omega_e = \sqrt{\frac{\lambda z_c}{\pi n}}$ , obtemos  $\omega_e = (41,7 \pm 0,7) \mu\text{m}$ . Os valores dos principais parâmetros do feixe de excitação são dados pela tabela (4.1).

### 4.2.3 Medida da Cintura do Feixe de Prova

O valor da cintura do feixe de prova foi obtido usando também a técnica do perfilômetro. Repetindo o mesmo procedimento descrito anteriormente, encontramos os seguintes valores para os parâmetros do feixe de prova (tabela 4.2)

Tabela 4.2: Valores dos parâmetros encontrados para o feixe de prova.

Parâmetros	Valor
$z_{min_p}$	$(23, 50, 3)cm$
$z_{c_p}$	$(4, 610, 07)cm$
$\omega_{0p}$	$(96, 30, 6)\mu m$

#### 4.2.4 Parâmetros $m$ e $V$

Como sabemos, a razão entre a distância confocal do feixe de prova e a posição da amostra em relação a sua cintura nos fornece o parâmetro  $V$ . No entanto, nas investigações realizadas por Sheldon e seus colaboradores, verificou-se que a posição da amostra a uma distância de  $Z_1 = \sqrt{3}Z_c$  da cintura do feixe de prova fornecia um melhor efeito de lente térmica [46]. Dessa forma, vemos que:  $V = \sqrt{3} \approx 1,73$ , sendo uma constante.

O parâmetro  $m$  que indica o grau de descasamento entre os feixes na amostra é dado por  $m = \left(\frac{\omega_{1p}}{\omega_e}\right)^2$ . Da equação,

$$\omega_{1p}^2 = \omega_{0p}^2 \left[ 1 + \left( \frac{Z_1}{Z_c} \right)^2 \right] \quad (4.8)$$

$$\omega_{1p}^2 = \omega_{0p}^2 [1 + V^2] \quad (4.9)$$

fazendo as devidas substituições dos valores de  $\omega_{0p}$  e  $V$ , determinamos que  $\omega_{1p} = 192,5\mu m$ .

Deste modo, temos  $m = 21,69$ .

Os valores dos parâmetros geométricos estão relacionados na tabela (4.3).

Tabela 4.3: Parâmetros geométricos do arranjo de Lente Térmica.

Comprimento de onda do feixe de excitação ( $\lambda_e$ )	514nm
Comprimento de onda do feixe de prova ( $\lambda_p$ )	632,8nm
Cintura do feixe de excitação ( $\omega_e$ )	(41,7 ± 0,7) $\mu m$
Cintura do feixe de prova ( $\omega_{0p}$ )	(96,3 ± 0,6) $\mu m$
Raio do feixe de prova na amostra ( $\omega_{1p}$ )	(192,5 ± 0,6) $\mu m$
Distância confocal do feixe de excitação	(1,06 ± 0,03) cm
Distância confocal do feixe de prova	(4,61 ± 0,07) cm
$m$	21,69
$V$	1,73

### 4.3 Calibração do Sistema e Aquisição de Dados

Determinados todos os parâmetros do sistema e finalizada a montagem experimental é necessário comprovar se as informações obtidas são confiáveis. Para verificar se o sistema está calibrado, são realizadas medidas em uma amostra (padrão) cujas propriedades térmicas e ópticas sejam previamente conhecidas sendo comparadas com os resultados obtidos. Nesse trabalho foi usada a amostra de teloreto dopado com  $Er^{3+}$  como amostra padrão, comumente chamada de  $Q_1$  para calibração do sistema.

Na realização das medidas, por precaução, foram selecionados somente sinais de lente térmica quando seu valor de pico a pico esteve dentro do intervalo de 5% a 10% em relação ao sinal total. Devido o sinal abaixo dessa faixa apresentar muito ruído, e acima, a curva do gráfico de teta em função da potência do feixe de excitação deixa de ser linear. A intensidade pode ser controlada regulando a potência de saída do laser de excitação e usando, caso precise, filtros de intensidade externos. A Figura (4.6) mostra o sinal dentro dessa faixa.

Para aquisição de dados são adotados os seguintes passos:

Através do espelho  $E_5$  realizamos o alinhamento de modo que o centro do laser de prova passe pelo diafragma, que se encontra na abertura do fotodiodo  $D_2$ . Maximiza-se então o sinal no detector, através do ajuste do espelho  $E_5$ . Durante este processo o laser de excitação fica interrompido por meio de um anteparo posicionado antes do espelho  $E_2$ . O próximo passo é permitir que o feixe de excitação incida sobre a amostra gerando o

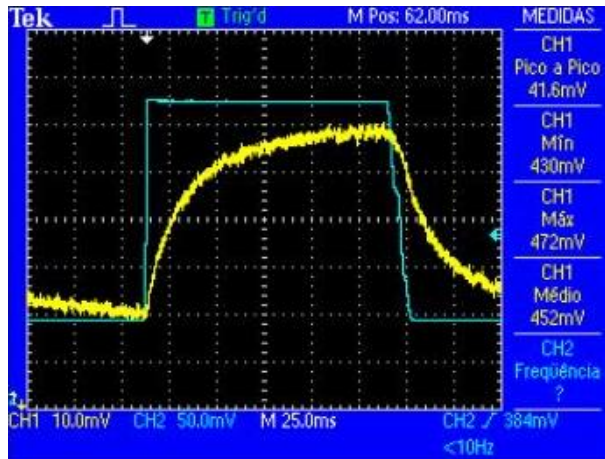


Figura 4.6: Sinal de Lente Térmica da amostra  $Q_1$  coletado pelo osciloscópio.

efeito, e então, através de um ajuste fino da lente 1, maximizamos o sinal de lente térmica, obtendo um perfeito alinhamento, de modo que o laser de excitação passe pelo centro 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  $D_2$  diminui; caso contrário, o sinal no referido detector aumenta. Portanto, o processo de alinhamento consiste sempre em minimizar o sinal do laser de prova após passar pela lente térmica quando  $ds/dT$  for negativo, ou maximizá-lo se  $ds/dT$  for positivo [47]. Depois de alinhado o sistema, o sinal é detectado e transferido para um osciloscópio (Figura 4.3) que está conectado ao computador.

Antes da aquisição dos dados, verificou-se mais uma vez a confiabilidade do sistema, averiguando a linearidade entre  $\theta$  e a potência do laser de excitação ( $P_e$ ), dada por,

$$\theta = -\frac{P_e A l_0}{K \lambda_p} \varphi \frac{ds}{dT}, \quad (4.10)$$

Sendo o termo  $\frac{A l_0 \varphi}{K \lambda_p} \frac{ds}{dT}$  uma constante.

Sendo verificada a linearidade entre  $\theta$  e  $P_e$  e o sinal da amostra  $Q_1$  utilizada para fazer a calibração do nosso arranjo experimental, foi finalmente, ajustada a curva dos dados experimentais do sinal da lente térmica conforme mostra a Figura (4.7).

E finalmente, foi obtido o tempo característico tomando a média dos resultados dos repetidos procedimentos. Usando a equação:

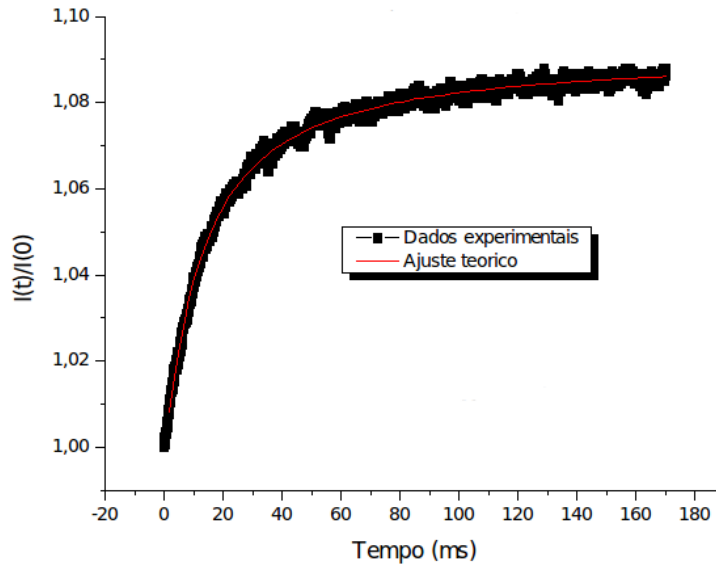


Figura 4.7: Sinal de Lente Térmica ajustado.

$$D = \frac{\omega_e^2}{4t_c}, \quad (4.11)$$

determinamos o valor da difusividade térmica, que está bem próximo ao valor já verificado [33]. Logo, podemos confiar na montagem e utilizá-la para a caracterização de outras amostras.

## 4.4 Síntese das Amostras Vítreas

As amostras foram sintetizadas no LNMIS da UFU. A seguir apresenta-se uma descrição do processo de síntese das amostras. Devido a matriz SNABP apresentar facilidade à formação e ao crescimento de nanopartículas de PbS com cinética de crescimento controlável e com pequena dispersão de tamanho, foi escolhida como hospedeira [49][50]. Outro aspecto importante é de possuir transparência na faixa de 700 a 2700nm do espectro eletromagnético, que corresponde à região de maior interesse para aplicações em telecomunicações devido à baixa dispersão de sinal óptico em fibras ópticas à base de silício [51].

O processo de síntese do sistema vítreo SNABP, dopado com nanoestruturas de PbS e/ou íons de  $Er^{3+}$  será apresentado a seguir:

Inicialmente foram medidas as massas dos constituintes da matriz vítrea SNABP. Em seguida misturou-se o material químico, tornando-o homogêneo para ser fundido a uma temperatura em torno de  $1200^{\circ}\text{C}$  durante 30 minutos, utilizando cadinhos de porcelana como recipiente de fusão. O melt foi prensado à temperatura em torno de  $0^{\circ}\text{C}$ , obtendo, desta forma, lâminas de vidro com espessura em torno de  $2,0\text{mm}$ . A matriz vítrea sintetizada foi pulverizada, utilizando um almofariz e um pistilo de porcelana.

Foram pesados os dopantes e adicionados  $30\text{g}$  de matriz vítrea a cada concentração de dopante. O vidro pulverizado e dopado foi fundido a  $1200^{\circ}\text{C}$  por 60 minutos, entornou-se o melt da matriz vítrea em uma chapa de latão à temperatura em torno de  $0^{\circ}\text{C}$  e foi prensado à mesma temperatura que resultou em folhas de vidro.

Em seguida, as temperaturas de transição vítrea das amostras SNABP foram determinadas por um analisador diferencial térmico (DTA). Sendo obtidos dois valores distintos: (i)  $T_g = 480^{\circ}\text{C}$  para as amostras não dopadas com enxofre (S); e (ii)  $T_g = 490^{\circ}\text{C}$  para as amostras dopadas com enxofre (S), com uma incerteza de  $\pm 5^{\circ}\text{C}$ .

Os vidros dopados foram submetidos a tratamentos térmicos apropriados para o crescimento de nanopartículas provenientes das dopagens. Os tratamentos térmicos ocorreram a uma temperatura constante de  $550^{\circ}\text{C}$ , a qual se encontra dentro da faixa de temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) e de fusão ( $T_f$ ). Desta forma, procurou-se produzir nanoestruturas com o alto controle na cinética de crescimento e menores dispersões de tamanho possíveis.

## 4.5 Composição das Amostras Vítreas

As composições químicas das amostras sintetizadas estão descritas na tabela (4.4), afim de formar sistemas vítreos com nanopartícula de PbS e íons Érbio ( $\text{Er}^{3+}$ ).

Foram sintetizadas as seguintes amostras:

Conquanto, foram investigadas as propriedades térmicas da matriz vítrea SNABP dopadas com íons  $\text{Er}^{3+}$  e nanopartículas de PbS. Produzidas a base de óxidos com a devida composição:  $40\text{SiO}_2 - 30\text{Na}_2\text{CO}_3 - 1\text{Al}_2\text{O}_3 - 25\text{B}_2\text{O}_3 - 4\text{PbO}_2$  (% mol) com dopantes de  $1,5\%$   $\text{Er}_2\text{O}_3$  e  $1,5\%$  S (% peso).

As amostras SNABP+2PbS, SNABP+2Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e SNABP+2Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 2PbS foram submetidas a uma temperatura de  $550^{\circ}\text{C}$  por 0, 2, 4, 6, 8, 10 e 12 horas, a fim de estimular a nucleação e o crescimento de nanocristais na matriz SNABP por difusão de  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{S}^{2-}$ ,

Tabela 4.4: Composição das amostras.

Amostra	Composição (%mol)
$SNABP$	$40SiO_2 - 30Na_2O_3 - 25B_2O_3 - 4PbO_2 - 1Al_2O_3$
$SNABP + S(1,5\% \text{ peso})$	$40SiO_2 - 30Na_2O_3 - 25B_2O_3 - 4PbO_2 - 1Al_2O_3 - 1,5PbS$
$SNABP + Er(1,5\% \text{ peso})$	$40SiO_2 - 30Na_2O_3 - 25B_2O_3 - 4PbO_2 - 1Al_2O_3 - 1,5Er_2O_3$
$SNABp + S(1,5\% \text{ peso}) + Er(1,5\% \text{ peso})$	$40SiO_2 - 30Na_2O_3 - 25B_2O_3 - 4PbO_2 - 1Al_2O_3 - 1,5PbS - 1,5Er_2O_3$

resultando em fusão de  $PbS$ .

Contudo, as amostras  $SNABP+2PbS$  e  $SNAB+2Er_2O_3 + 2PbS$  se tornaram demasiadas escuras devido o processo de tratamento térmico, impossibilitando o emprego da técnica de lente térmica para os tempos diferentes de  $0h$ .



# Capítulo 5

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão apresentados os espectros de AO a temperatura ambiente referente ao conjunto de amostras SNABP submetidas ao tratamento térmico a  $550^{\circ}C$  por intervalos de tempos crescentes. Além dos resultados obtidos da difusividade, diferença de fase e o tempo térmico característico ( $t_c$ ), juntamente com as discussões pertinentes.

### 5.1 Absorção Óptica(AO)

A caracterização por AO é um instrumento muito importante no estudo de nanocristais e íons terras-raras. A partir de análises dos espectros de AO é possível averiguar a incorporação do íon  $Er^{3+}$  no sistema vítreo e identificar as transições características dos seus respectivos estados eletrônicos, como também acompanhar a cinemática de crescimento dos nanocristais semicondutores de PbS, ou seja, a formação e o crescimento destes através do deslocamento de banda de AO.

Os espectros de absorção das amostras estudadas foram coletados conforme descrito no Capítulo 4 desta dissertação através de um espectrofotômetro Shimadzu UV-3600 operando entre 190 e 3300nm, com uma configuração de feixe duplo e resolução espectral de 1nm, obtidos a temperatura ambiente (300K) antes da realização das medidas de espectroscopia de lente térmica.

A Figura (5.1) ilustra os espectros de AO para o conjunto SNABP + 1,5  $Er_2O_3$  (%wt) na região de 400 a 1200nm (a) e de 1000 a 2000 (b) que apresentam nove bandas de absorção nas referidas regiões espectrais. Estes espectros foram obtidos no LNMIS da UFU, sob coordenação do prof. Noelio de Oliveira Dantas. Tanto a parte (a) quanto a

(b) da Figura (5.1) contém os espectros da matriz SNABP pura e das dopadas com 1,5  $Er_2O_3$  (%wt) submetidas à  $550^\circ C$  por 0, 2, 4, 6, 8, 10 e 12 horas.

Pelo espectro da matriz vítrea SNABP, observa-se a absorção em torno de  $400nm$  que é característica da matriz vítrea SNABP antes da ação do tratamento térmico. A matriz vítrea SNABP apresenta duas bandas de AO: a primeira em torno de  $430nm$  ( $2,89eV$ ) e a segunda em  $652nm$  ( $1,9eV$ ), não modificando as bandas com o aumento do tempo deste tratamento. É possível que as absorções dessas bandas estejam associadas aos gaps de energia do PbO bulk [52][53]. Evidenciando que a taxa de resfriamento não foi alta o suficiente, a fim de impedir a formação do óxido de Chumbo no resfriamento do melt.

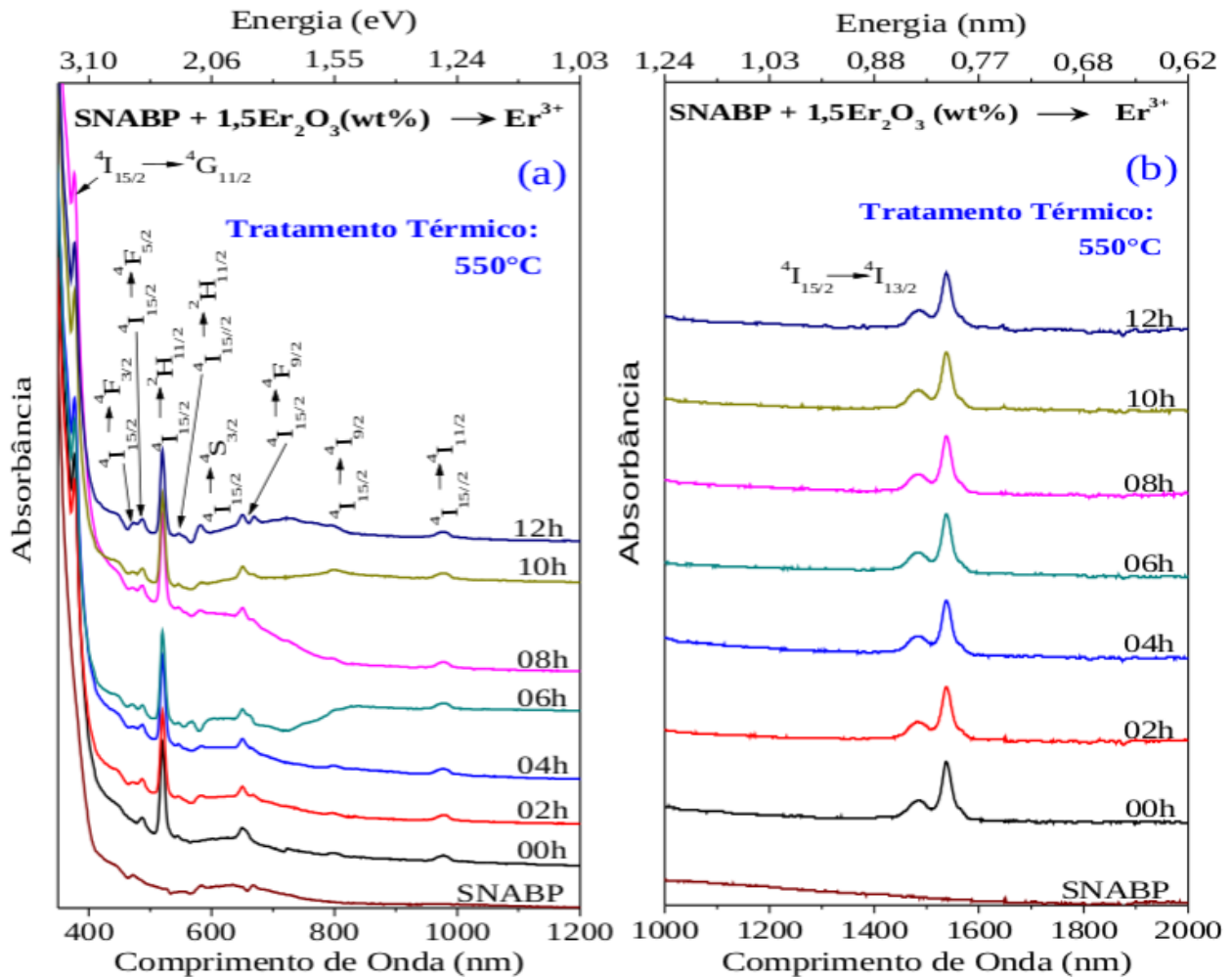


Figura 5.1: (a) Espectros de AO a temperatura ambiente referentes às amostras SNABP (mol%) + 1,5[ $Er_2O_3$ ] (%wt), submetidas ao tratamento térmico a  $550^\circ C$  por intervalos de tempos crescentes. O espectro de AO da matriz SNABP é também mostrado mais abaixo. Em (b) mostra os espectros de AO em uma região onde é observada apenas a transição  $4I_{15/2} \rightarrow 4I_{13/2}$  do íon  $Er^{3+}$ . Obtidos da ref. [54].

Observa-se a ausência de banda de AO na região do infravermelho ( $700nm$  a  $2000nm$ ) de modo que o surgimento de qualquer destas nas amostras dopadas em seus tempos de tratamento térmico, será decorrente à formação de nanocristais de PbS.

As Figuras (5.1) (a) e (b) mostram as bandas de absorção presentes nos espectros dos sistemas vítreos com os respectivos tempos de tratamento térmico. São bandas características do íon dopante  $Er^{3+}$  e correspondem as transições entre o nível fundamental  $^4I_{15/2}$  para os níveis internos da camada  $4f$  de maior energia, especificados na mesma figura.

Pode-se observar nas Figuras (5.1) (a) e (b) que o aumento do tempo de tratamento térmico não altera a posição das bandas de AO; dando indícios de que o tratamento térmico não altera o meio onde os íons  $Er^{3+}$  estão inseridos. A partir da literatura, foi possível identificar todas as transições características do íon  $Er^{3+}$  em todos os espectros de AO mostrados nas referentes figuras [55].

Além disso, as Figuras (5.1) (a) e (b), não apresentam deslocamento das posições das bandas de AO dos íons  $Er^{3+}$  com o aumento do tempo de tratamento térmico. Indicando que o tempo de tratamento térmico não influencia, de modo consirerável a posição dos estados eletrônicos dos íons  $Er^{3+}$ .

Observamos que há uma banda de absorção em torno de  $1550nm$  atribuída a transição  $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$  do íon  $Er^{+3}$ . A largura da banda pode ser explicada considerando que cada íon percebe a influência do campo local de maneira distinta, já que, estão inseridos em uma estrutura atômica com ausência de simetria e de periodicidade, amostra vítrea.

Sendo assim, os íons podem absorver radiações com comprimentos de onda ligeiramente diferentes um do outro, o que ocasiona o alargamento da banda, sendo essa transição mais importante devido as suas aplicações tecnológicas, principalmente no campo das telecomunicações por transmissão de fibra óptica. Enquanto que as transições na região do visível e do infravermelho próximo são menos favorecidas, pois esses íons possuem níveis eletrônicos muito próximos.

Os espectros de AO para o conjunto SNABP + 1,5 [S+ $Er_2O_3$ ] (%wt) com seus respectivos tratamentos térmicos na região de 400 a  $2000nm$  estão representados na Figura (5.2).

A partir desses espectros de AO, pode-se acompanhar a formação e o crescimento dos nanocristais de PbS. O deslocamento da banda de AO para maiores comprimentos de onda

(menores energias), com o aumento no tempo de tratamento térmico, confirma o aumento do diâmetro médio dos nanocristais de PbS.

Observa-se na Figura (5.2) a presença de uma banda de absorção em torno de  $1200nm$  (suave e larga elevação) para a amostra antes de ser submetida ao tratamento térmico, tempo de  $0h$ . Esta banda de AO é causada pela formação de nanocristais de PbS de raio  $1,72nm$  na amostra, medido através de microscopia de força atômica [54]. Esse fato revela que a taxa de resfriamento não foi alta o suficiente para evitar que os elementos de  $Pb^{2+}$  e  $S^{2-}$  se ligassem durante o processo de resfriamento do fundido.

Através da microscopia de força atômica certifica-se a ordem de grandeza dos cristais formados. Essa técnica permite determinar o tamanho do raio médio dos nanocristais em uma determinada área nanométrica do material em estudo. Na Microscopia de Força Atômica, uma sonda extremamente fina (aproximadamente 100 angstroms de diâmetro na extremidade da sonda) varre a superfície da amostra em inspeção, identificando os tamanhos dos elementos que a constitui.

Nessa mesma região, em torno de  $1200nm$ , verifica-se a ausência de absorção na matriz SNABP, demonstrando que a matriz não contribui para o espectro de absorção nessa faixa.

As transições do íon  $Er^{3+}$  também estão presentes no espectro da Figura (5.2) e que o crescente tempo de tratamento térmico não modifica a banda de AO correspondente a transição  $4I_{15/2} \rightarrow 4I_{13/2}$  do íon  $Er^{3+}$  presente no espectro. Dando indícios que o tempo de tratamento térmico não altera significativamente o meio onde os íons estão inseridos. Verifica-se também a formação de uma banda de AO bem definida em torno de  $1100nm$  após duas horas de tratamento térmico, se deslocando para maiores comprimentos de onda a medida que o tempo de tratamento térmico aumenta. Evidenciando o aumento do diâmetro médio dos nanocristais.

Em seis horas de tratamento térmico, o espectro apresenta duas bandas de AO em torno de  $1330nm$  e  $1110nm$ . Sendo que para as seguintes horas de tratamento térmico constata-se um aumento na intensidade da banda em torno de  $1330nm$  enquanto há uma diminuição na outra banda em torno de  $1110nm$ . Esse comportamento é característico do crescimento competitivo entre dois grupos de nanocristais [56][57].

Esse crescimento torna-se maior em altas temperaturas de tratamento, devido ao aumento na mobilidade dos íons. Neste processo ocorre uma competição em que os nanocristais maiores crescem a partir dos menores, levando a uma distribuição de ta-

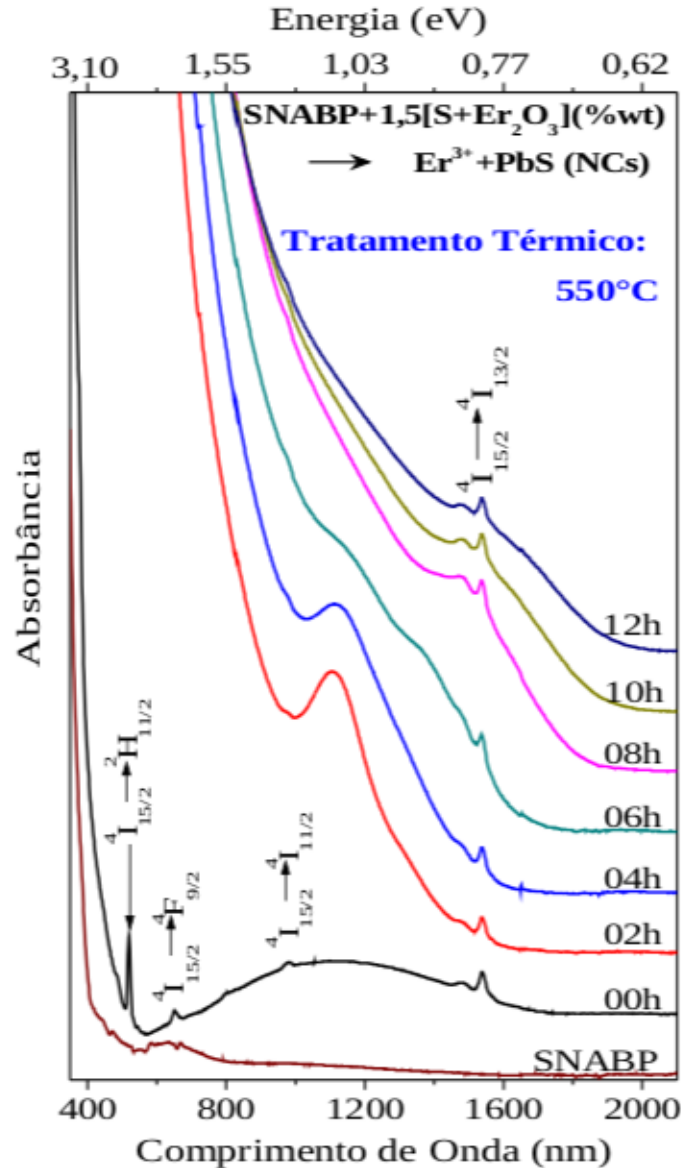


Figura 5.2: Espectros de AO referente às amostras SNABP (mol%) + 1,5[ $Er_2O_3$  + S] (%wt) a temperatura ambiente, submetidas a tratamento térmico de  $550^\circ C$  por intervalos de tempos crescentes. Esses espectros foram obtidos da referência [54].

manhos assimétrica [9][58].

Temos também na Figura (5.2) uma clara sobreposição da banda de AO para os maiores tempos de tratamento térmico, atribuída aos nanocristais de PbS com uma absorção característica da transição  $4I_{15/2} \rightarrow 4I_{13/2}$  do íon  $Er^{3+}$ . A sobreposição é consequência do aumento do tamanho médio dos nanocristais de PbS.

As bandas de AO observadas nos espectros dos diversos tratamentos térmicos da Figura (5.2) devem-se, ao surgimento e crescimento dos nanocristais de PbS [54].

O emprego da temperatura  $550^{\circ}\text{C}$  na realização de tratamentos térmicos nas matrizes SNABP dopadas com S e Er comprova-se satisfatória. No entanto, as bandas de AO referentes aos nanocristais de PbS, apresentam-se largas e pouco definidas espectralmente com o aumento do tempo de tratamento térmico. Indicando dispersão de tamanhos das nanopartículas crescidas por este método, o que confirma a hipótese de ocorrência de crescimento competitivo [59].

## 5.2 Espectroscopia de Lente Térmica

A difusividade térmica de vidros borossilicatos dopados com íons de  $\text{Er}^{+3}$  e nanopartículas de enxofre foi determinada utilizando a técnica de espectroscopia de lente térmica na configuração de feixe duplo no modo descasado.

Utilizando a montagem referida na seção (4.2) e após certificação da calibragem do sistema, iniciou-se o procedimento de aquisição das medidas de lente térmica a temperatura ambiente, conforme descrito no processo de calibração na seção (4.3). A Figura abaixo (5.3) mostra o sinal de lente térmica normalizado das amostras SNABP, SNABP +  $2\text{PbS}$ , SNABP +  $2\text{Er}_2\text{O}_3$  e SNABP +  $2\text{Er}_2\text{O}_3 + 2\text{PbS}$ , em que se conservam os aspectos mais gerais aos sinais dentro de cada grupo de amostras.

A Figura (5.3) ilustra um transiente típico de LT para as amostras já citadas. Observa-se que o sinal do feixe de prova aumenta no tempo, cujo comportamento é verificado para todas as amostras SNABP investigadas, indicando que o sistema borossilicato apresenta um  $ds/dT > 0$ , e comportam-se como lentes convergentes quando absorvem energia radiante do feixe de excitação gerando o efeito de LT.

Afim de obter o valor da difusividade térmica efetuamos uma varredura nas amostras, escolhendo três a quatro pontos em diferentes regiões para cada amostra, sendo realizadas cinco medidas para cada ponto e calculamos a média aritmética dos dados coletados para as respectivas amostras.

Os dados experimentais do sinal de LT foram tratados desprezando os dados obtidos antes da formação do sinal e a partir do início do seu decaimento, com auxílio do programa *Origin Lab*. A seguir, foi realizado o ajuste teórico da curva através da equação (3.100), que determina os valores de  $\theta$  e  $t_c$ . Possibilitando-nos calcular a difusividade térmica  $D$  das amostras através da equação:

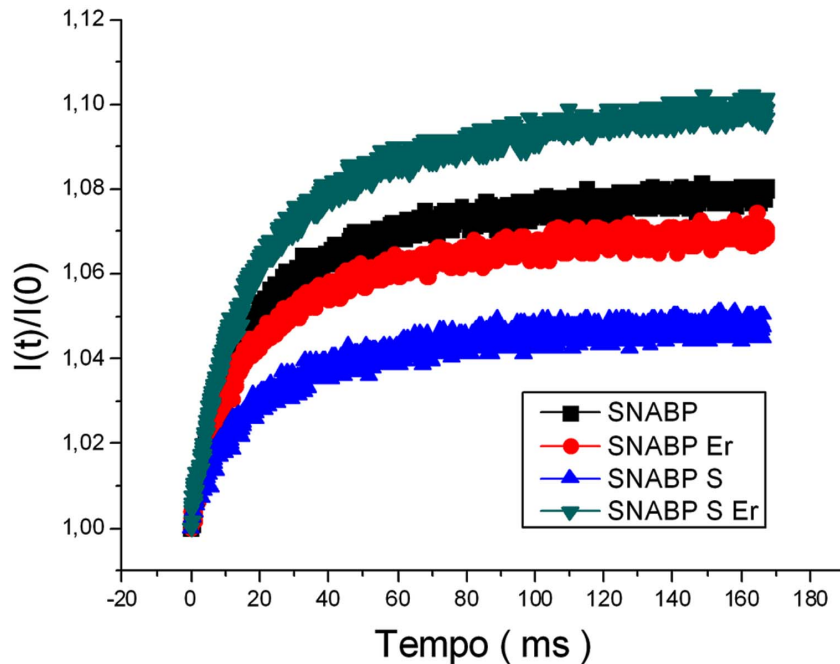


Figura 5.3: Sinal de Lente Térmica para as amostras SNABP, SNABP +  $2PbS$ , SNABP +  $2Er_2O_3$  e SNABP +  $2Er_2O_3$  +  $2PbS$ .

$$D = \frac{\omega_e^2}{4t_c}. \quad (5.1)$$

Este procedimento foi realizado para todas as amostras, exceto as dopadas com enxofre com tratamento térmico diferente de 0 horas, devido ao escurecimento das mesmas ao serem submetidas a esse processo, impossibilitando seu estudo pela técnica de LT.

Além disso, examinamos a relação entre a diferença de fase  $\theta$  e a potência do laser de excitação  $P_e$ , onde a relação se manteve linear para todas as amostras.

A Figura (5.4) ilustra a relação linear para a amostra *SNABP*.

A linearidade apresentada pela relação entre  $\theta$  e  $P_e$  é importante, pois nos garante que os resultados experimentais estejam nos limites do modelo teórico, que prevê uma linearidade entre essas grandezas, dada por:

$$\theta = -\frac{P_e A l_0}{K \lambda_p} \phi \frac{ds}{dT} \quad (5.2)$$

onde o termo  $\frac{A l_0}{K \lambda_p} \phi \frac{ds}{dT}$  é uma constante.

Através do coeficiente linear da reta ajustada do gráfico de  $\theta \times P_e$  e da equação (5.2)

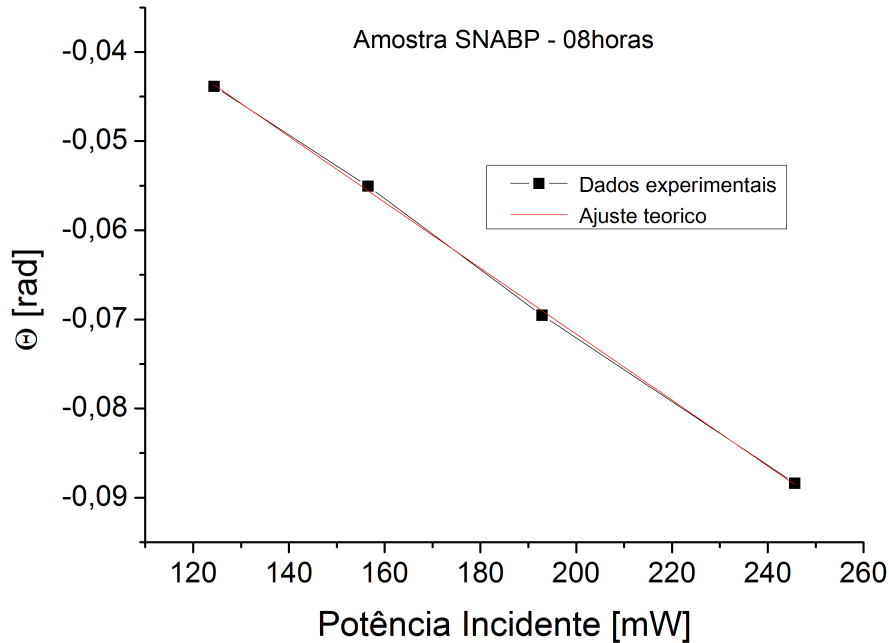


Figura 5.4: Gráfico de  $\theta$  em função da potência do laser de excitação  $P_e$ .

é possível calcular a variação do caminho óptico com a temperatura  $ds/dT$ , desde que sejam conhecidas as outras grandezas como: a condutividade térmica ( $K$ ), o coeficiente de absorção ( $A$ ) e dos outros parâmetros. O sinal do coeficiente angular da reta no gráfico da Figura (5.4), implica que  $ds/dT > 0$ , confirmando a formação de LT convergente para o conjunto de amostras *SNABP*.

A tabela (5.1) apresenta os resultados obtidos de  $\theta$ , tempo térmico característico  $t_c$  e difusividade térmica  $D$  em função do tempo de tratamento térmico para as amostras *SNABP*, *SNABP + 2PbS*, *SNABP + 2Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>* e *SNABP + 2Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 2PbS*.

Os resultados da tabela (5.1) representam mais precisamente a propriedade da amostra, auxiliando a identificar possíveis regiões onde apresentam uma maior concentração de dopantes ou defeitos das amostras, que surgem pelo processo de fabricação. Considerando também que nossas amostras possuem uma estrutura atômica desordenada com ausência de simetria e de periodicidade, por serem vítreos, podem assim implicar em um aumento do erro em nossas medidas. Uma vez que, para regiões diferentes de uma amostra com esse tipo de arranjo atômico e possíveis imperfeições no processo de fabricação, a variação dos valores medidos podem ser consideráveis.

As medidas de difusividade térmica relacionadas na tabela (5.1) estão dentro do intervalo de  $2,1 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$  a  $7,8 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ , descrito na literatura para vidros borossilicatos



Tabela 5.1: Valores da difusividade térmica do conjunto de amostras *SNABP*.

Amostra	Tratamento Térmico [h]	$\theta$ [rad]	$t_c$ [ms]	Difusividade [ $10^{-3} \text{cm}^2/\text{s}$ ]
<i>SNABP</i>	0	$-0,08 \pm 0,01$	$1,2 \pm 0,1$	$3,7 \pm 0,3$
<i>SNABP</i>	2	$-0,07 \pm 0,02$	$1,2 \pm 0,1$	$3,8 \pm 0,3$
<i>SNABP</i>	4	$-0,08 \pm 0,02$	$1,22 \pm 0,09$	$3,5 \pm 0,3$
<i>SNABP</i>	6	$-0,07 \pm 0,02$	$1,3 \pm 0,05$	$3,4 \pm 0,1$
<i>SNABP</i>	8	$-0,07 \pm 0,02$	$1,2 \pm 0,02$	$3,68 \pm 0,06$
<i>SNABP</i>	10	$-0,06 \pm 0,02$	$0,9 \pm 0,5$	$3,9 \pm 0,8$
<i>SNABP</i>	12	$-0,07 \pm 0,02$	$1,4 \pm 0,1$	$3,0 \pm 0,3$
<i>SNABP + Er</i>	0	$-0,07 \pm 0,02$	$1,5 \pm 0,2$	$2,9 \pm 0,3$
<i>SNABP + Er</i>	2	$-0,07 \pm 0,02$	$1,3 \pm 0,05$	$3,3 \pm 0,2$
<i>SNABP + Er</i>	4	$-0,07 \pm 0,02$	$1,3 \pm 0,7$	$3,3 \pm 0,2$
<i>SNABP + Er</i>	6	$-0,07 \pm 0,02$	$1,4 \pm 0,05$	$3,0 \pm 0,1$
<i>SNABP + Er</i>	8	$-0,07 \pm 0,02$	$1,4 \pm 0,1$	$3,2 \pm 0,3$
<i>SNABP + Er</i>	10	$-0,07 \pm 0,02$	$1,26 \pm 0,03$	$3,45 \pm 0,08$
<i>SNABP + Er</i>	12	$-0,07 \pm 0,02$	$1,3 \pm 0,8$	$3,4 \pm 0,2$
<i>SNABP + S</i>	0	$-0,07 \pm 0,02$	$1,46 \pm 0,08$	$3,0 \pm 0,2$
<i>SNABP + S + Er</i>	0	$-0,07 \pm 0,02$	$1,40 \pm 0,07$	$3,2 \pm 0,2$

já mencionado na seção 2.5 (Vidro Borossilicato) [11].

O comportamento da difusividade térmica do conjunto de amostras em função do tempo de tratamento térmico está representado pelo gráfico da Figura (5.5).

Os resultados sobre a difusividade térmica do conjunto de amostras *SNABP* da Figura (5.5), mostram aspectos importantes da ação das nanopartículas de S e dos íons de  $Er^{+3}$  na matriz, gerando modificações nas propriedades térmicas da amostra. Observamos que a matriz *SNABP* apresenta predominantemente maior difusividade térmica. Ao ser inseridos os dopantes na mesma, ocorre uma redução na difusividade. Deste modo, constata-se que os dopantes geram mecanismos adicionais na transferência de calor, modificando as propriedades térmicas da amostra.

Observa-se que na maioria dos tempos de tratamento térmico, a amostra *SNABP Er* mantém menor difusividade térmica. Do mesmo modo, para as amostras *SNABP S* e *SNABP Er S* de tempo de tratamento térmico 0h, apresentam menor difusividade térmica em relação a matriz *SNABP*.

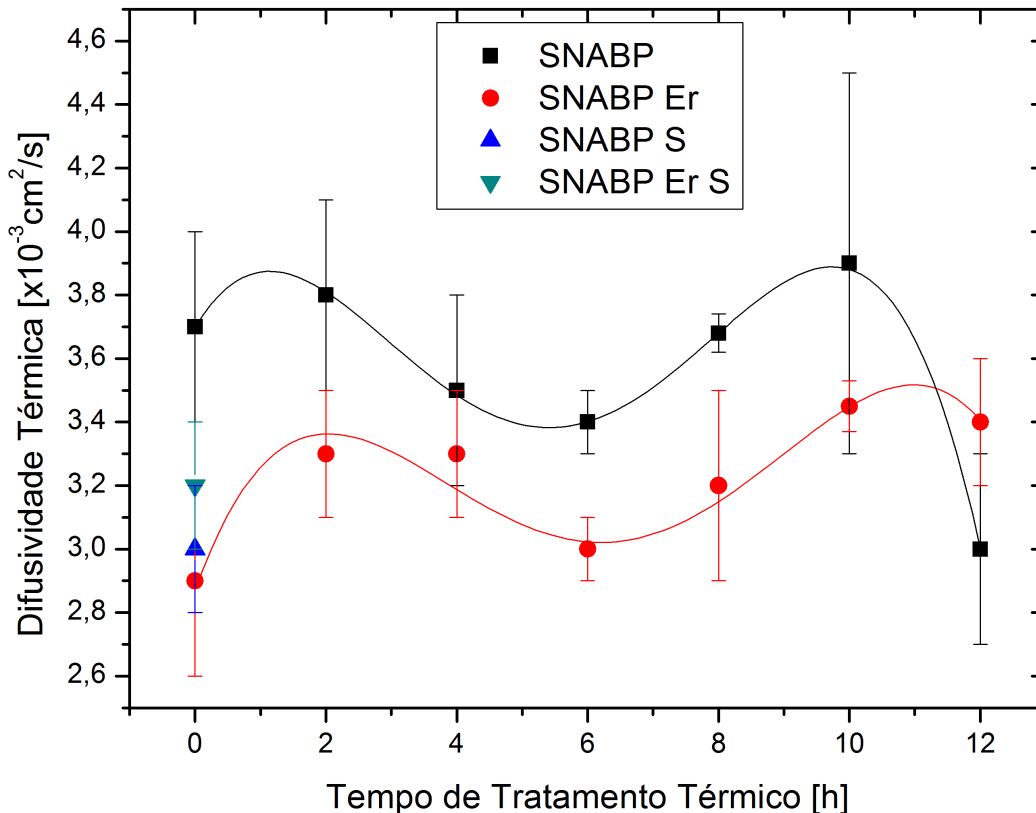


Figura 5.5: Difusividade Térmica das amostras SNABP, SNABP +  $2PbS$ , SNABP +  $2Er_2O_3$  e SNABP +  $2Er_2O_3 + 2PbS$  em função do tempo de tratamento térmico.

Para compreender melhor o comportamento da difusividade térmica é importante lembrar que a condutividade térmica  $K$  de um material está relacionada a transferência de calor devido, predominantemente, às vibrações quantizadas da rede, os fônons. Com base na teoria cinética, temos que a condutividade térmica de um cristal é dada por [48],

$$K = \frac{1}{3} c \nu_s l \quad (5.3)$$

onde  $\nu_s$  é a velocidade média do fônons,  $c$  é o calor específico, e  $l$  é o livre caminho médio do fônons. A distância média percorrida pelo fônons é limitada pelas interações anarmônicas com outros fônons, ou efeitos de espalhamento com impurezas, elétrons ou imperfeições.

Utilizamos a equação (5.3) considerando que a energia interna da forma vítrea a base de óxidos, deve ser essencialmente a mesma da energia interna da forma cristalina para um óxido [6].

Substituindo a condutividade térmica  $K$  na equação (5.3), usando a relação da difusividade  $D = \frac{K}{\rho c}$ , com  $\rho$  sendo a densidade do material, obtemos conseqüentemente que

$$D = \frac{\nu_s l}{3\rho}, \quad (5.4)$$

ou seja, a difusividade está diretamente relacionada com a velocidade média e o livre caminho médio do fônon e inversamente proporcional a densidade da amostra.

A redução da difusividade térmica da amostra ocasionada pela presença de íons  $Er^{3+}$  pode ser melhor compreendida através das relações acima (equações (5.3) e (5.4)). Como a estrutura atômica dos materiais vítreos apresenta ausência de simetria e periodicidade, criam dessa forma, maiores possibilidades de espalhamento de fônons. Além disso, no processo de formação dos íons  $Er^{3+}$ , o composto  $Er_2O_3$  quebra ligações químicas acentuando ainda mais a desordem na estrutura atômica, implicando em novos canais de espalhamento de fônons.

De forma que, a difusividade está inversamente relacionada com: o espalhamento, a concentração de impurezas e imperfeições da rede. Uma vez que estes aumentam, ocasionam uma diminuição no livre caminho médio dos fônons por processos de espalhamento, implicando em uma redução da condutividade e difusividade térmica.

Embora os íons  $Er^{3+}$  tenham participação significativa no comportamento de  $D$  e de  $K$ , a redução da difusividade térmica se dá também pelas nanopartículas de enxofre. No entanto, estudos estão sendo realizados atualmente, afim de melhor explicar a complexidade do mecanismo de transporte de calor.

Existem modelos que propoem uma dependência do tamanho das nanopartículas semicondutoras com a difusividade e condutividade, levando em conta o espalhamento de fônons devido a interface (que pode ser parcialmente especular e parcialmente difuso) e devido a superfície das nanopartículas, descritos na literatura [60]. Considerando que seja desprezível a influência de  $\rho$  em relação ao tamanho das nanopartículas,  $\nu_s$  e  $l$  são responsáveis pelas principais contribuições das propriedades termo-ópticas. Verificou-se que, a medida que as superfícies ou interfaces das nanopartículas aumentam a difusividade diminui [61].

Um dos fatores que contribuem para a diminuição da difusividade da amostra SNABP + S(1,5%) em relação a SNABP é dado pela concentração dos dopantes, que permitem a formação de nanocristais de PbS maiores. Isso ocorre, devido a maior proximidade entre os íons de  $Pb^{2+}$  e  $S^{2-}$  em amostras mais concentradas, aumentando a formação e o crescimento dos nanocristais nessas amostras [45].

Contudo, o processo de dopagem da matriz pode apresentar agregados de nanopartículas localizadas, podendo ocorrer nesses pontos um aumento da difusividade local, não representando o valor real da difusividade da amostra. Em nosso experimento, esta é a principal causa de erro, como já mencionamos.

Finalmente, percebemos que o estudo dos mecanismos de transporte de calor das amostras SNABP são muito complexos, porém, a determinação das propriedades térmicas das amostras são explicadas pelos modelos tomando como efeito principal o espalhamento de fônons, devido causar a diminuição do livre caminho médio dos mesmos implicando na diminuição da difusividade e condutividade dado pelas equações (5.3) e (5.4).

Logo, podemos compreender os resultados do gráfico da Difusividade Térmica das amostras SNABP, SNABP + 2PbS, SNABP + 2Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e SNAB + 2Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 2PbS em função do tempo de tratamento térmico na Figura (5.5), considerando que:

- i) Os íons Er<sup>+3</sup> são considerados como impurezas que acentuam a desordem na estrutura atômica, provocando uma diminuição do livre caminho médio dos fônons, implicando em uma redução da difusividade térmica presente nas amostras SNABP Er comparadas as SNABP.
- ii) Sendo baixa a concentração de nanopartículas semicondutoras a matriz SNABP prevalece no transporte de calor.
- iii) Em relação a menor difusividade das amostras SNABP + 2PbS, SNABP + 2Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e SNAB + 2Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 2PbS, presume-se que exista um mecanismo extra no transporte de calor produzido pelos íons Er<sup>3+</sup> e nanopartículas de PbS decorrentes ao espalhamento na interface e na superfície das nanopartículas.

# Capítulo 6

## CONCLUSÃO

Os vidros borossilicatos dopados com nanopartículas de enxofre e íons  $Er^{+3}$  foram alvo de estudo desse trabalho, por possuir grande potencial para aplicações em telecomunicações, uma vez que a transição do  $Er^{+3}$  em  $1550nm$  está localizada na terceira janela de transmissão das fibras ópticas. Além de serem materiais interessantes no emprego de aquisição de amplificadores ópticos de baixo custo assim como lasers.

Através da análise do espectro de absorção óptica (Figura(5.2)), em torno de  $1200nm$ , nota-se que há uma banda de absorção possivelmente devido ao PbS dando indícios da presença das nanopartículas nas amostras vítreas. Com o aumento do tempo de tratamento térmico, ocorre um deslocamento desta banda para a direita, ou seja, para comprimento de onda maiores, sugerindo que houve um crescimento dos nanocristais de PbS devido ao processo de tratamento térmico submetidas as amostras.

A difusividade térmica das amostras vítreas SNABP dopadas com nanopartículas de enxofre e íons de  $Er^{+3}$  foi determinada utilizando a técnica de lente térmica por possuir alta sensibilidade.

Os resultados apresentam uma diminuição da difusividade a medida em que foram adicionados os dopantes na matriz vítrea. Assim como os íons  $Er^{+3}$ , os nanocristais de sulfeto de chumbo provocam a redução da difusividade térmica, onde os íons causam maior redução do que os nanocristais de sulfeto de chumbo (à 0 hora). Logo, os dopantes introduzem um mecanismo adicional no transporte de calor na matriz.

Apesar do estudo dos mecanismos de transporte de calor das amostras SNABP serem complexos, a determinação das propriedades térmicas das amostras são explicadas pelos modelos tomando como efeito principal o espalhamento, pois causam a diminuição do livre

caminho médio dos fônons implicando no comportamento da difusividade e condutividade térmica.

Nossas perspectivas futuras são realizar uma maior investigação sobre a atuação das nanopartículas nas amostras vítreas para melhor fundamentar a teoria explicando os resultados obtidos, além disso, pretende-se determinar outras propriedades termo-ópticas para essas amostras, como a condutividade térmica, taxa de variação do caminho óptico com a temperatura, sendo possível conhecê-las a partir da determinação das grandezas: densidade volumétrica e calor específico.

# Bibliografia

- [1] M. Yamane e Y. Asahara, *Glasses for photonics* (Cambridge University Press, Cambridge, 2000).
- [2] K. Annapurna, R. Chakrabarti e S. Buddhudu, *Absorption and spectral analysis of Pr<sup>3+</sup>: tellurite glasses*, J. Mater. Sci. **42**, 6755-6761 (2007).
- [3] M. J. Weber, *Probabilities for radiative and nonradiative decay of Er<sup>3+</sup> in LsF<sub>3</sub>*, Physical Review, **157**, 2 (1966).
- [4] A. M. Freitas, *Espectroscopia de lente térmica aplicada à vidros aluminosilicatos dopados com nanopartículas de prata e íons Er<sup>3+</sup>* (Dissertação de Mestrado, UFJF, 2010).
- [5] O. L. Alves, I. F. Gimenez e I. O. Mazali, *Vidros*, Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola 13-24 (2001).
- [6] W. H. Zachariasen, *The atomic arrangement in glass*, J. Amer. Chem. Soc. **54**, 3841-3851 (1932).
- [7] P. K. Gupta, *Non-crystalline solids: glasses and amorphous solids*, J. Non-Cryst. Sol. **195** n. 1-2, 158-164 (1996).
- [8] E. B. Araújo, *Estudando vidros por análise térmica diferencial*, Rev. Bras. de Ens. de Física **19**, n.3, 325 (1997).
- [9] I. J. Zarzycki, *Glasses and Vitreous State* (Cambridge University Press, Cambridge, 1991).
- [10] K. Putz e P. F. Green, *Fragility in mixed alkali tellurites*, J. Non-Cryst. Sol. **337**, 254-260 (2004).

- [11] Y. S. Touloukian, *Thermal diffusivity* (Plenum, New York, 1973).
- [12] A. P. Carmo, *Propriedades ópticas de vidros teluretos dopados com íons terras-raras e nanopartículas de ouro* (Dissertação de Mestrado, UFJF, 2007).
- [13] R. Reisfeld e C. K. Jorgensen, *Lasers and excited states of rare earths* (Springer-Verlag Berlin Heidelberg, New York, 1977).
- [14] G.S. Ofelt, *Intensities of crystal spectra of rare-earth ions*, J. Chem. Phys., **37**, n.3, 511-520 (1962).
- [15] L. Petit *et al.*, Sol. State Comm. 116, (2000).
- [16] J. D. Lee, *Química inorgânica não tão concisa* (Blucher, São Paulo, 2008).
- [17] C. Jacinto *et al.*, *Thermal lens spectroscopy of Nd:YAG*, Appl. Phys. Lett., **86**, 034104 (2005).
- [18] M. O. Ramirez *et al.*, *Coherent Light Generation from a Nd:SBN Nonlinear Laser Crystal through its Ferroelectric Phase Transition*, Phys. Rev. Lett., **95**, 267401 (2005).
- [19] A. S. S. Camargo e L. A. O. Nunes, *Técnica de bombeio e prova para medidas de absorção de estado excitado e de emissão estimulada, em materiais sólidos dopados com íons terras raras*, Quím. Nova **31**, n.8, IFSC, São Paulo (2008).
- [20] P. Urquhart, J. Optoelectronics, **135**, 385-402 (1988).
- [21] M. V. D. Vermelho, *A study on the feasibility of a silica-on silicon blue upconversion laser fabricated by flame hydrolysis deposition* (Tese de Doutorado, University of Glasgow, Glasgow, 1999).
- [22] T. Schweizer *et al.*, *Optical measurement of narrow band rare-earth 4f levels with energies greater than the band gap of the host* Phys. Rev. Lett., **vol.80**, 1537 (1998).
- [23] M. J. F. Digonnet, *Rare-earth doped fiber lasers and amplifiers* (Marcel Dekker, New York, 1993).
- [24] N. L. A. Junior, *Preparação e caracterização de semicondutores de PbS e Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> obtidos pelo método de deposição em banho químico* (Dissertação de Mestrado, UNESP, 2002).



- [25] J. A. V. León, *Estudo das estruturas eletrônicas dos semicondutores PbTe, PbS e PbSe* (Tese de Doutorado, UNICAMP, 1994).
- [26] J. T. Sánchez, H. R. Coppola, G. A. Reig, *Nanoestruturas semiconductoras â Fundamentos y aplicaciones* (CYTED, Braga, 2003).
- [27] J. P. Gordon *et al.*, Bull. Am. Phys. Soc. **vol.9**, 501 (1964).
- [28] J. P. Gordon *et al.*, *Long transient effects in lasers with inserted liquid samples*, J. Appl. Phys. **36**, 3-8 (1965).
- [29] J. Shen, R. D. Lowe e R. D. Snook, *A model for cw laser induced mode-mismatched dual beam thermal lens spectrometry*, Chem. Phys. **165**, 385-396 (1992).
- [30] F. R. Grabiner, D. R. Siebert e G. W. Flynn, *Laser induced time-dependent thermal lensing studies of vibrational relaxation: translational cooling in CH<sub>3</sub>F*, Chem. Phys. Letters, **17**, 189 (1972).
- [31] C. Hu e J. R. Whinery, *New thermo-optical measurement method and a comparison with other methods*, Appl. Opt. **12**, n.1, 72 (1973).
- [32] T. Higashi, T. Imasaka e N. Ishibashi, *Thermal lens spectrophotometry with argon laser excitation source for nitrogen dioxide determination*, Anal. Chem. **55**, 1907-1910 (1983).
- [33] L. R. P. Kassab, M. J. V. Bell e A. P. Carmo, *Thermo-optical parameters of tellurite glasses doped with Yb<sup>3+</sup>*, J. Phys. D Appl. Phys. **40**, 4073-4077 (2007).
- [34] S. M. Lima *et al.*, *Thermo-optical properties measurements in chalcogenide glasses using thermal relaxation and thermal lens methods*, J. Non-Cryst. Sol. **348**, 108-112 (2004).
- [35] M. L. Baesso, J. Shen e R. D. Snook, *Time-resolved thermal lens measurement of thermal diffusivity of soda-lime glass*, Chem. Phys. Lett. **197**, 3, 255-258 (1992).
- [36] W. T. Silfvast, *Laser Fundamentals* (Cambridge University Press, Nova York 1996).
- [37] E. Hecht, *Óptica* (Calouste Gulbenkian, Lisboa, 2002).

- [38] A. E. Sigman, *An introduction to laser and masers* (McGraw-Hill, New York, 1971).
- [39] H. S. Carslaw e J. C. Jaeger, *Conditions Heat in Solids*, (Clarendom Press, Oxford, 1959).
- [40] G. N. Watson, *Bessel Functions*, (The MacMillan Company, New York, 1948).
- [41] M. L. Baesso, J. Shen e R. D. Snook, *Mode-Mismatched thermal lens determination of temperature coefficient of optical path length in soda lime glass at different wavelengths*, J. Appl. Phys. **75** 8 (1994).
- [42] P. Atkins e J. Paula, *Físico-Química*, (2, 7<sup>a</sup> Ed., LTC, Rio de Janeiro, 2004).
- [43] A. A. Andrade *et al.*, *Fluorescence quantum efficiency measurements using the thermal lens technique*, Rev. Scient. Instr. **74** n.1, 857-859 (2003).
- [44] J. B. Russell, *Química Geral*, (1, 2<sup>a</sup> Ed., Makron, 2006).
- [45] P. M. N. Paula, *Análises das propriedades ópticas, morfológicas e estruturais de pontos quânticos de PbS sintetizados a partir de diferentes concentrações de dopantes* (Dissertação de Mestrado, UFU, 2006).
- [46] S. J. Sheldon, L. V. Knight e J. M. Thorne, *Laser-induced thermal lens effect: a new theoretical model*, Appl. Opt. **21**, 1663 (1982).
- [47] J. H. Rohling, *Preparação e caracterização do vidro aluminossilicato de cálcio dopado com terras raras para emissão laser no infravermelho próximo e médio* (Tese de Doutorado, UEM, 2004).
- [48] T. Hayakawa, S. T. Selvan e M. Nogami, *Field enhancement effect of small Ag particles on the fluorescence from Eu<sup>3+</sup>-doped SiO<sub>2</sub> glass*, Appl. Phys. Lett. **74**, n.11, 1513 (1999).
- [49] R. S. Silva, *Síntese e estudo das propriedades ópticas e magnéticas de pontos quânticos de Pb<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>S crescidos em matrizes vítreas* (Tese de Doutorado, UNB, 2008).
- [50] P. M. Naves *et al.*, *Band gap energy of PbS quantum dots in oxide glasses as a function of concentration*, J. Non-Cryst. Sol. **352**, 3633 (2006).

- [51] G. H. Cross, *Polymers in telecommunication devices*, Rapra Technology Limited, United Kingdom, (2002).
- [52] Landolt-Bornstein, *Numerical data and functional relationships in science and technology* (New Series, **3/17a, b**, O. Madelung et al., Berlin: Springer, 1982).
- [53] A. F. Silva *et al.*, *Optical properties of oxide compounds PbO, SnO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>*, Physica Scripta. T109, 180, (2004).
- [54] C. E. Silva, *Estudo do sistema vítreo SNABP (SiO<sub>2</sub> - Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - PbO<sub>2</sub>) nanoestruturado com pontos quânticos de PbS e dopado com íons Er<sup>3+</sup>* (Dissertação de Mestrado, UFU, 2011).
- [55] W. Carnall, P. R. Fields e K. Rajnak, *Spectral intensities of the trivalent lanthanides and actinides in solution. II. Pm<sup>3+</sup>, Sm<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup>, Gb<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup>, Dy<sup>3+</sup>, and Ho<sup>3+</sup>*, J. Chem. Phys. **49**, 4412 (1986).
- [56] S. V. Gaponenko, *Optical properties of semiconductor nanocrystals*. ISBN: 0521582415 (Cambridge University Press, Cambridge, 1998).
- [57] N. O. Dantas *et al.*, *Energy transfer in CdS and neodymium ions embedded in vitreous substrates*, Optics Letters **35**, 9 (2010).
- [58] M. L. Redígolo, *Fotoluminescência resolvida no tempo em pontos quânticos de CdTe* (Dissertação de Mestrado, Unicamp, 1998).
- [59] A. Chemseddine e M. L. Fearheiley, *Improved CdS buffer / window layer for thin film solar cells*, Thin Solid Films **247**, 3 (1994).
- [60] C. C. Yang e S. Li, *Investigation of cohesive energy effects on size-dependent physical and chemical properties of nanocrystals*, Phys. Rev. B **75**, 165413 (2007).
- [61] C. C. Yang, J. Armellin e S. Li, *Determinants of thermal conductivity and diffusivity in nanostructural semiconductors*, J. Phys. Chem. B. **112**, 1482 (2008).