DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Efeito anômalo nas medidas de lente térmica em vidros com pontos quânticos de CdTe

Max Erik Soffner

Orientador: Prof. Dr. Antonio Manoel Mansanares

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Antonio Manoel Mansanares

Prof. Dr. Flávio César Guimarães Gandra

Prof. Dr. Luiz Carlos de Moura Miranda

Instituto de Física "Gleb Wataghin" - IFGW Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP Campinas, São Paulo

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA DO IFGW - UNICAMP

Soffner, Max Erik

Efeito anômalo nas medidas de lente térmica em vidros com pontos quânticos de CdTe / Max Erik Soffner. – Campinas, SP : [s.n.], 2005.

Orientador: Antonio Manoel Mansanares. Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física "Gleb Wataghin".

- 1. Técnicas fototérmicas. 2. Ondas térmicas.
- 3. Pontos quânticos. 4. Vidro Propriedades térmicas.

I. Mansanares, Antonio Manoel. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Física "Gleb Wataghin". III. Título.

- **Título em inglês:** Anomalous effect in thermal lens measurements in CdTe quantum dot doped glasses

- Palavras-chave em inglês (Keywords):

- 1. Photothermal techniques
- 2. Thermal waves

So23e

- 3. Quantum points
- 4. Glass Thermal properties
- Área de concentração: Física da matéria condensada
- **Titulação:** Mestre em física
- Banca examinadora:
 Prof. Antonio Manoel Mansanares
 Prof. Flávio César Guimarães Gandra
 Prof. Luiz Carlos de Moura Miranda
- Data da defesa: 30.08.2005



MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE MESTRADO DE MAX ERIK SOFFNER – RA 981808 APRESENTADA E APROVADA AO INSTITUTO DE FÍSICA "GLEB WATAGHIN", DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 30 / 08 / 2005.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Antonio Manoel Mansanares (Orientador do Candidato) – DEQ/IFGW/UNICAMP

 $C\mathcal{A}$

Prof. Dr. Luiz Carlos Moura Miranda - NPE

Prof. Dr. Flávio César Guimarães Gandra - DEQ/IFGW/UNICAMP

Dedico este trabalho à memória de meu bisavô **Jacob Franzin**.

Agradecimentos

Aos meus pais Max e Rosana e à minha irmã Monique, pelos quais tenho muita admiração, por todo o apoio oferecido durante todo o meu estudo, apesar de tantas dificuldades sofridas. É com muita satisfação que digo: amo vocês;

Aos meus familiares, e aqui estendo a denominação à minha querida namorada Sílvia que, após quase seis anos juntos, considero também como parte de minha família, por todo o carinho e compreensão;

Ao Prof. Antonio, o qual considero meu "segundo pai", pela competência, estímulo e amizade com que me orientou durante toda a minha formação como pesquisador;

Ao Prof. Edson e à Dinah pela companhia, amizade, sabedoria e paciência e que proporcionam um agradável ambiente de trabalho;

Ao Prof. Lenz pela ajuda em compreender os resultados obtidos;

Ao Prof. Barbosa pelo fornecimento de minhas amostras;

A todos os meus companheiros de laboratório, em especial ao Manoel e ao Rickson pelas inúmeras discussões e pela ajuda computacional;

Ao CNPq pelo apoio financeiro, sem o qual este trabalho não seria realizado;

A todos o meu sincero Obrigado.

Resumo

Os vidros dopados com semicondutores são objeto de grande interesse pois, em geral, apresentam fortes não-linearidades ópticas e tempos de resposta curtos, devido ao efeito de confinamento quântico que estes materiais apresentam. Neste trabalho, utilizamos a técnica de lente térmica para determinar a difusividade térmica (α) e o comportamento da variação do índice de refração com a temperatura (dn/dT) em vidros borossilicatos dopados com CdTe com diferentes tempos de tratamento térmico a 540 °C.

Os resultados da lente térmica mostraram o aparecimento de um comportamento anômalo para altas intensidades do laser de excitação, que consiste numa queda do sinal para tempos de medida longos. Tal característica foi comprovada com outra técnica fototérmica, a do efeito miragem. Uma possível explicação para esse comportamento é a saturação dos níveis eletrônicos do ponto quântico. A supressão da respectiva banda de absorção reduz o índice de refração para freqüências mais baixas, dando origem a uma lente divergente, compatível com a queda observada no sinal.

Abstract

Semiconductor doped glasses are of great interest because of their non-linear optical properties and short response time due to quantum confinement. In this work, we used the thermal lens technique to determine the thermal diffusivity (α) and the behavior of the temperature coefficient of the refractive index (dn/dT) in CdTe doped borosilicate glasses treated at 540 °C for different time intervals.

The thermal lens measurements showed an anomalous behavior at high intensities of the excitacion beam, which consists in a signal reduction for long acquisition time. This characteristics was confirmed using another photothermal technique, namely, the mirage effect. One possible explanation for this behavior is the saturation of the electronic levels of the quantum-dot. The suppression of a given absorption band reduces the refractive index at lower frequencies, thus originating a divergent lens, which is in agreement with the observed signal reduction.

Sumário

Re	esum	O		vi
A	bstra	ict		vii
A	prese	entação)	1
1	Pro	posta	de Estudo e Descrição das Amostras	2
	1.1	Introd	ução	2
	1.2	Vidros	s com quantum-dots de semicondutor	3
	1.3	Proces	sso de fabricação	4
	1.4	Coefic	iente de absorção óptica (β)	8
	1.5	Propo	sta de estudo	16
2	Teo	ria dos	s Efeitos de Lente Térmica e Miragem	17
	2.1	Introd	ução	17
	2.2	A Len	te Térmica	18
		2.2.1	Modelo matemático	19
		2.2.2	Mudança no índice de refração	20
		2.2.3	Cálculo da diferença de fase	24
		2.2.4	Cálculo da intensidade do laser de prova sobre o detector	27
		2.2.5	Curva característica da lente térmica	32
	2.3	O Efe	to Miragem	35

		2.3.1 Perfil de temperatura para 3 meios (simetria azimutal)	36
		2.3.2 Condições de contorno	38
	2.4	Cálculo do desvio do feixe luminoso	42
3	Mo	ntagens Experimentais	49
	3.1	Esquema da montagem experimental para a	
		lente térmica	49
	3.2	Determinação dos parâmetros experimentais	51
	3.3	Esquema da montagem experimental para o	
		efeito miragem	54
4	Res	ultados Experimentais e Discussão	56
4	Res 4.1	ultados Experimentais e Discussão Resultados obtidos com a técnica da lente	56
4	Res 4.1	ultados Experimentais e Discussão Resultados obtidos com a técnica da lente térmica	56 56
4	Res 4.1	ultados Experimentais e Discussão Resultados obtidos com a técnica da lente térmica	56 56 56
4	Res 4.1	ultados Experimentais e Discussão Resultados obtidos com a técnica da lente térmica	56 56 56 62
4	Res 4.1 4.2	ultados Experimentais e Discussão Resultados obtidos com a técnica da lente térmica	56 56 56 62
4	Res 4.1 4.2	ultados Experimentais e Discussão Resultados obtidos com a técnica da lente térmica	56 56 62 68
4 5	Res 4.1 4.2	ultados Experimentais e Discussão Resultados obtidos com a técnica da lente térmica	 56 56 56 62 68 72

ix

Lista de Figuras

1.1	Descrição da alteração das densidades de estados em função do grau de	
	confinamento.	4
1.2	Diagrama de energia considerando elétrons e buracos	9
1.3	Funções de Bessel esféricas $j_l(x)$ para $l = 0, 1, 2, 3$	12
1.4	Comportamento (a) da energia e (b) do comprimento de onda das transições	
	em função do raio do <i>quantum-dot</i> .	14
1.5	Espectro de absorção para diferentes tempos de tratamento térmico em	
	vidros dopados com CdTe	15
2.1	Esboço da formação de uma Lente Térmica Convergente	19
2.2	Distribuição da temperatura na amostra em função da relação entre r e ω_1	
	para diferentes valores de t	23
2.3	Distribuição da temperatura na amostra em função da relação entre t e t_c .	23
2.4	Representação da geometria da Lente Térmica para utilização de dois feixes	
	de diâmetros diferentes.	25
2.5	Diferença de fase das frentes de onda do laser de prova em função do tempo	
	para vários valores de m em $r = \omega_{1p}$	26
2.6	Diferença de fase das frentes de onda do las er de prova em função de m em	
	$r = \omega_{1p}$	27
2.7	Diagrama representando o percurso das frentes de onda após a saída da	
	amostra até o plano de entrada do detector	28

2.8	Efeito do termo L n para a intensidade do feixe de prova (a) quando $\theta=0,2$	
	e (b) quando $\theta = 0, 4$	32
2.9	Curva característica da lente térmica em função do tempo para uma amostra	
	com (a) $\left(\frac{dn}{dT}\right) < 0$ e (b) $\left(\frac{dn}{dT}\right) > 0$	33
2.10	Curva de Lente Térmica para diferentes valores de t_c	34
2.11	Curva de Lente Térmica para diferentes valores de θ	34
2.12	Geometria utilizada para o Efeito Miragem.	35
2.13	Esquema da estrutura de 3 meios utilizada para o Efeito Miragem	36
2.14	Distribuição da temperatura em função da coordenada radial para diferen-	
	tes valores do raio do feixe de excitação.	41
2.15	Distribuição da temperatura em função da profundidade na amostra para	
	diferentes coeficientes de absorção óptica	42
2.16	Esquema do desvio sofrido por um feixe luminoso	43
2.17	Curva característica da amplitude do Efeito Miragem (a) Normal e (b)	
	Transversal.	45
2.18	Curva característica da fase do Efeito Miragem (a) Normal e (b) Transversal.	45
2.19	Amplitude da Deflexão Normal para o feixe de prova em função da distância	
	entre os feixes para diferentes raios do laser de excitação	46
2.20	Amplitude da Deflexão Normal para o feixe de prova em função da altura	
	do mesmo em relação à superfície da amostra	46
2.21	Amplitude da Deflexão Normal para o feixe de prova em função da freqüência	
	de modulação do feixe de excitação	47
2.22	Influência do raio do laser de prova sobre a Amplitude da Deflexão Normal.	48
3.1	Esquema da montagem experimental para a lente térmica	50
3.2	Posicionamento do fotodiodo para medidas do raio do feixe do laser	51
3.3	Perfil de intensidade para o las er de excitação ao longo do eixo Z	53
3.4	Perfil de intensidade para o laser de prova ao longo do eixo Z	53

3.5	Esquema da montagem experimental para o efeito miragem. \ldots \ldots \ldots	54
3.6	Esquema da estrutura onde a amostra é posicionada	55
4.1	Curva de lente térmica e seu ajuste realizados para a amostra de 65 \min	
	quando a potência do las er de excitação sobre a amostra foi de 430 mW_{\cdot} .	57
4.2	Comportamento de t_c em função da potência para a amostra de 65 min.	58
4.3	Comportamento de α em função do tempo de tratamento térmico. A linha	
	contínua é uma B-Spline	59
4.4	Comportamento de θ em função da potência para a amostra de 65 $\min.$.	60
4.5	Espectro fotoacústico para diferentes tempos de tratamento térmico em	
	vidros dopados com CdTe	61
4.6	Comportamento de $(-A\lambda_p \alpha/LS_{Fotoacustico})$ em função do tempo de trata-	
	mento térmico.	62
4.7	Curva característica de lente térmica para a amostra de 300 \min quando a	
	potência do laser de excitação sobre a amostra foi de 430 $\min.$ Os disparos	
	foram feitos com intervalos de 2 <i>min</i>	63
4.8	Comportamento de θ em função da potência para a amostra de 300 $min.$.	64
4.9	Curva de lente térmica para a amostra de 65 \min sob o efeito prolongado	
	$({\sim}150\ ms)$ do laser de excitação com 350 mW de potência	65
4.10	Superposição entre as curvas de subida e de descida para a amostra de	
	65 min	65
4.11	Comportamento do sinal de lente térmica em função do tempo sob o efeito	
	prolongado do laser de excitação com potências altas para a amostra de (a)	
	300 min e (b) 360 min	66
4.12	Partes real e imaginária da constante dielétrica $({\cal K})$ na vizinhança de duas	
	ressonâncias (curva preta) e somente para a primeira delas (curva vermelha).	68

4.13	Amplitude do sinal do efeito miragem em função da potência do laser de	
	excitação modulado a 10 Hz para amostras com diferentes tempos de trata-	
	mento térmico.	70
4.14	Amplitude do sinal do efeito miragem em função da potência do laser de	
	excitação modulado a 3 kHz para amostras com diferentes tempos de trata-	
	mento térmico.	71

Lista de Tabelas

1.1	Tempo de tratamento térmico a 540 °C e espessura das amostras dopadas			
	$\operatorname{com} CdTe.$	7		
1.2	Primeiras raízes das funções de bessel esféricas $j_l(x)$ para $l = 0, 1, 2, 3.$	13		
1.3	Propriedades do semicondutor CdTe (extraído da referência [11]). * m_0			
	representa a massa do elétron livre que vale 0,511 $MeV/c^2.$	14		
3.1	Parâmetros experimentais da lente térmica	52		
4.1	Valores para o coeficiente angular de θ em função de P_0 para as diferentes			
	amostras.	61		
4.2	Principais características entre a técnica da lente térmica e a técnica do			
	efeito miragem.	69		

Apresentação

Quando se quer investigar propriedades térmicas e ópticas de materias transparentes, logo se pensa na técnica de Lente Térmica. Tal técnica pertence a uma família de técnicas, conhecidas como Técnicas Fototérmicas, que têm em comum a detecção do calor gerado na amostra após absorver luz. Devido a alta sensibilidade, a Lente Térmica vem sendo muito utilizada no estudo de traços de impurezas em materiais poucos absorvedores.

Este trabalho tem como objetivo explorar a técnica de lente térmica para a determinação da difusividade térmica e do comportamento da taxa de variação do índice de refração com a temperatura de vidros borossilicatos dopados com nanocristais de CdTe. Apresentaremos os resultados obtidos para esses vidros em função do tempo de tratamento térmico de cada amostra e discutiremos o comportamento dos mesmos em função da potência do laser utilizado para provocar o efeito. Devido às características observadas, compararemos tais resultados com a técnica do efeito miragem, outra técnica fototérmica.

O processo de fabricação e as propriedades fundamentais obtidas com este tipo de material serão apresentadas no capítulo 1. Além disso, será discutido um modelo que possa explicar de forma bem simplificada os efeitos provocados no processo de absorção óptica. O desenvolvimento teórico de cada técnica será apresentado no capítulo 2. No capítulo 3 apresentaremos as montagens experimentais e no capítulo 4 os resultados obtidos, seguidos da análise e interpretação dos mesmos. No último capítulo apresentamos as conclusões e perspectivas de continuação do trabalho.

Capítulo 1

Proposta de Estudo e Descrição das Amostras

1.1 Introdução

Os sistemas eletrônicos têm sido substituídos, com certa freqüência, por sistemas ópticos devido à necessidade de se transmitir muito mais informação em um mesmo espaço de tempo. O limite de operação alcançado pelos sistemas ópticos (em torno de 200 Gbits/s) é muito maior que o limite da eletrônica atual que é da ordem de 10 Gbits/s. Isso ocorre pois os fótons, que não possuem massa nem carga, sofrem pouca influência do meio de transporte sendo muito mais rápidos do que os elétrons, os quais estão baseados toda a eletrônica, que possuem massa e carga e sofrem grande influência do meio de transporte. Entretanto, essa fraca interação com a matéria dificulta o controle através de agentes externos, fazendo desse um dos grandes desafios no desenvolvimento de dispositivos ópticos. Hoje, a falta de materiais adequados bloqueia muitas propostas de chaveamento óptico.

Nos últimos anos, tem-se estudado muito os vidros dopados com nanocristais de CdTe (nosso material de trabalho) devido às suas interessantes propriedades ópticas e eletrônicas, tendo com objetivo a aplicação dos mesmos em dispositivos ópticos, moduladores de luz e lasers. O interesse em estudar tais estruturas se deve ao fato de que elas apresentam, em geral, fortes não-linearidades e tempos de resposta rápidos, características essenciais para a utilização como dispositivos de chaveamento. Isso está relacionado com os efeitos de confinamento quântico que esses materiais apresentam, devido à presença das nanoestruturas semicondutoras.

Neste capítulo, descreveremos de forma simplificada quais as novas características do material provocadas pela presença dessas nanoestruturas, em especial no processo de absorção óptica. Além disso, estudaremos o processo geral de fabricação de vidros dopados com nanocristais, especificando o caso de nossas amostras.

1.2 Vidros com quantum-dots de semicondutor

Pontos quânticos são nanocristais de semicondutores menores do que o raio de Bohr (a_B) do semicondutor *bulk*, geralmente com raios médios entre 10 e 100 Å, cujas propriedades ópticas sofrem o efeito do confinamento quântico de mais alto grau, capaz de mudar completamente o *gap* óptico desses materiais.

O efeito do confinamento quântico altera os níveis de energia provocando uma mudança nos estados permitidos que os elétrons podem ocupar. A densidade de estados $\rho(E)$, que varia de um modo contínuo no caso do semicondutor *bulk*, sofre uma quantização (devido ao confinamento dos portadores) fazendo com que os estados permitidos que os elétrons podem ocupar assumam valores discretos. A *fig.*1.1 ilustra como essa densidade de estados varia em função do grau de confinamento.

No caso particular dos pontos quânticos, os vidros dopados com semicondutores são um dos poucos materiais disponíveis com este tipo de confinamento. A seguir, estudaremos as características do processo de fabricação desses materiais, fundamentais para se compreender a origem dos pontos quânticos.



Figura 1.1: Descrição da alteração das densidades de estados em função do grau de confinamento.

1.3 Processo de fabricação

Os vidros dopados com semicondutores são obtidos através da mistura de um pó de vidro silicato com componentes (geralmente óxidos) de elementos formadores da estrutura semicondutora como Cd, S, Se, Te, Cu e Pb. A mistura é fundida a temperaturas que variam entre 1100 e 1400 °C, até que os componentes sejam dissolvidos no vidro. Essa temperatura, relativamente alta, é necessária devido à composição da matriz vítrea.

A solução é então resfriada o mais rapidamente possível para a temperatura ambiente para se evitar a cristalização do material e também o crescimento descontrolado das nanoestruturas. Se este processo, conhecido como *quenching*, é realizado de forma suficientemente rápida, a matriz vítrea será composta com átomos do material semicondutor uniformemente distribuídos.

Entretanto, o processo de resfriamento torna o vidro muito quebradiço e, portanto, deve ser submetido a um processo de recozimento a temperaturas relativamente baixas (tipicamente de aproximadamente 400 °C) quando comparadas à temperatura de fusão do vidro a fim de se retirar as tensões internas do vidro remanescentes da etapa anterior. Essa fase é conhecida como stress-free ou annealing.

A nucleação e o crescimento das nanoestruturas é determinada na etapa seguinte, onde o vidro já dopado passa por um tratamento térmico utilizando-se temperaturas que variam de 500 a 800 °C, ficando assim acima da temperatura de fusão do material semicondutor com o qual se dopou a matriz. Isso confere mobilidade aos átomos do material semicondutor dentro da matriz, possibilitando o seu agrupamento. Outro fator importante é o tempo de permanência nessa fase, o qual determinará algumas características da amostra.

O processo de tratamento térmico pode ser dividido em três estágios interligados: nucleação, crescimento normal e coalescência. Na nucleação ocorre a formação da fase semicondutora separada da fase já existente (matriz vítrea) por uma superfície bem definida. O material semicondutor na forma atômica, está numa quantidade de saturação e tende a precipitar-se formando as "sementes" dos nanocristais.

A distibuição do tamanho dos raios dos nanocristais em torno do raio médio R_m , nessa etapa do processo, é dada por uma gaussiana [1, 2]:

$$P(R) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\Delta R} \exp\left[-\frac{(R-R_m)^2}{2\Delta R^2}\right]$$
(1.1)

onde P(R) é a probabilidade de flutuação, normalizada, do raio R em torno do raio médio. A dispersão da distribuição $(2\Delta R)$ é dada por:

$$2\Delta R = 2\left(\frac{3kT}{8\pi\sigma}\right)^{1/2} \tag{1.2}$$

onde T é a temperatura, k é a constante de Boltzmann e σ é a energia livre na interface por unidade de área.

Se prolongarmos o tempo de tratamento térmico, o material dissolvido na matriz continua a precipitar-se agregando-se às sementes nanocritalinas, aumentando o raio médio da distribuição. Temos então o estágio de crescimento normal descrito por [1, 2]:

$$R^2 = ct + R_0^2 \tag{1.3}$$

onde R é o raio do nanocristal após um tempo t de tratamento térmico. R_0 é o raio do nanocristal ($\approx R_m$ da nucleação)) e c é o coeficiente de crescimento. Nessa etapa, temos o crescimento linear da área da superfície do nanocristal em função do tempo.

Após um tempo muito grande (da ordem de horas) de tratamento térmico, não temos mais material semicondutor na forma atômica dissolvido na matriz vítrea. Isso faz com que o equilíbrio termodinâmico seja deslocado de tal forma que os nanocristais menores começam a se redissolver na matriz, fornecendo assim material para que os nanocristais maiores continuem crescendo. Esta é a etapa da coalescência ou crescimento competitivo.

Nesse processo de crescimento competitivo, a dispersão do raio dos nanocristais é descrita pela distribuição assimétrica de Lyfshitz-Slyozov [1, 2, 3]:

$$P(u) = \begin{cases} 3^{4}2^{-5/3} e \ u^{2}(u+3)^{-7/3} (\frac{3}{2}-u)^{-1/3} \exp\left[\left(\frac{2u}{3}-1\right)^{-1}\right] & para \ u < \frac{3}{2} \\ 0 & para \ u \ge \frac{3}{2} \end{cases}$$
(1.4)

onde $u = R/R_c$. R_c é o raio crítico o qual determina se o nanocristal crescerá $(R > R_c)$ ou se será redissolvido na matriz $(R < R_c)$.

As amostras utilizadas neste trabalho são vidros borossilicatos dopados com CdTe, preparados pelo Grupo de Fenômenos Ultrarápidos e Comunicações Ópticas da Unicamp [4, 5]. A matriz foi composta dos seguintes óxidos: SiO_2 , ZnO, B_2O_3 , Na_2O , à qual foi adicionado 2% em peso da mistura de CdO e Te metálico. O tratamento térmico, que a partir daqui faremos referência ao processo de nucleação e crescimento, foi realizado fixando a temperatura em 540 °C e variando o tempo de permanência nessa fase do processo, obtendo assim um conjunto de amostras identificadas na tabela 1.1. Essa tabela também contém informações sobre a espessura de cada amostra após o polimento da mesma.

Como resultado final, conseguimos uma amostra onde a densidade dos nanocristais é de apenas poucos % de material semicondutor na mistura. Devido à essa baixa densidade de nanocristais presentes na matriz vítrea, as propriedades macroscópicas dessas amostras, como a densidade, expansão térmica, condutividade elétrica, etc, estarão associadas predominantemente à matriz hospedeira. Por outro lado, como o vidro borossilicato é transparente numa faixa que vai desde o ultravioleta até o infravermelho próximo, as propriedades ópticas lineares e não-lineares estarão associadas à presença dos cristais semicondutores na matriz vítrea. Na seção seguinte, discutiremos um pouco sobre as características do espectro de absorção óptica (β) dessas amostras.

Tempo de Tratamento	Espessura
Térmico da Amostra	
20 min	$700 \ \mu m$
65 min	910 μm
150 min	$600 \ \mu m$
255 min	$860 \ \mu m$
300 min	770 μm
360 min	1120 μm
480 min	1280 μm

Tabela 1.1: Tempo de tratamento térmico a 540 °C e espessura das amostras dopadas com CdTe.

1.4 Coeficiente de absorção óptica (β)

Um modelo simples de confinamento quântico capaz de fornecer as tendências das transições para os estados fundamentais pode ser obtido pelo modelo do poço de potencial esférico infinito¹ [6, 7].

O cálculo das bandas de energia consiste em resolver a equação de Schrödinger

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\vec{r})\right]\Psi(\vec{r}) = E\Psi(\vec{r})$$
(1.5)

onde m é a massa do elétron (buraco) livre, \hbar é a constante de Planck (h) dividida por 2π , $V(\vec{r})$ é o potencial para uma dada posição \vec{r} , $\Psi(\vec{r})$ é a função de onda do estado eletrônico e E a energia.

Considerando duas bandas (bandas de condução e de valência) e que os níveis de energia estão definidos conforme a *fig.*1.2, podemos reescrever a equação 1.5 para cada tipo de portador:

$$\begin{cases} \left[-\frac{\hbar^2}{2m_{ef}^{e^-}} \nabla^2 + V(\vec{r}) \right] \Psi(\vec{r}) = (\varepsilon - E_{gap}) \Psi(\vec{r}) \quad para \text{ os elétrons} \\ \left[-\frac{\hbar^2}{2m_{ef}^{b^+}} \nabla^2 + V(\vec{r}) \right] \Psi(\vec{r}) = (-\varepsilon') \Psi(\vec{r}) \quad para \text{ os buracos} \end{cases}$$
(1.6)

onde $m_{e\!f}^{e^-}$ e $m_{e\!f}^{b^+}$ são as massas efetivas² do elétron e do buraco, respectivamente.

¹Existem modelos mais sofisticados que podem corrigir as energias, forças de osciladores, larguras de linha observadas e prever transições proibidas no modelo simples, entretanto, estas correções são importantes para os níveis excitados de forma que o modelo simples adotado é suficiente para os nossos propósitos.

 $^{^{2}}$ A transformação da massa livre para a massa efetiva pode ser encontrada, com detalhes, em outros trabalhos [2, 6].



Figura 1.2: Diagrama de energia considerando elétrons e buracos.

O laplaciano (∇^2) é definido em coordenadas esféricas como:

$$\nabla^2 = \left(\frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial^2}{\partial r^2}\right) + \frac{1}{r^2}\left(\frac{1}{\tan\theta}\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{\partial^2}{\partial\theta^2}\right) + \frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}$$
(1.7)

Mas, temos que (também em coordenadas esféricas) [8]:

$$\mathbf{L}^{2} = -\hbar^{2} \left(\frac{\partial^{2}}{\partial \theta^{2}} + \frac{1}{\tan \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^{2} \theta} \frac{\partial^{2}}{\partial \phi^{2}} \right)$$
(1.8)

onde \vec{L} é o momento angular.

Assim:

$$\nabla^2 = \left\{ \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} - \frac{\mathbf{L}^2}{r^2 \hbar^2} \right\}$$
(1.9)

Desta maneira, substituimos a equação 1.9 em 1.6 e no caso dos elétrons (o caso dos buracos é análogo) obtemos:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_{ef}^{e^-}}\frac{\partial^2}{\partial r^2} - \frac{\hbar^2}{2m_{ef}^{e^-}}\frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{\mathbf{L}^2}{2m_{ef}^{e^-}r^2} + V(\vec{r})\right]\Psi(\vec{r}) = (\varepsilon - E_{gap})\Psi(\vec{r})$$
(1.10)

O poço de potencial esférico infinito é definido como:

$$V(\vec{r}) = \begin{cases} 0 & se \ |\vec{r}| < R\\ \infty & se \ |\vec{r}| \ge R \end{cases}$$
(1.11)

onde R é o raio da esfera considerada, ou seja, o raio do quantum-dot.

Supondo uma função de onda do tipo

$$\Psi(\vec{r}) = F(r)Y_l^m(\theta, \phi) \tag{1.12}$$

onde $Y_l^m(\theta,\phi)$ são os harmônicos esféricos, e lembrando que

$$\mathbf{L}^{2}Y_{l}^{m}(\theta,\phi) = l(l+1)\hbar^{2}Y_{l}^{m}(\theta,\phi)$$
(1.13)

conseguimos separar a parte radial (a de nosso interesse devido à simetria considerada) da equação 1.10, quando $|\vec{r}| < R$ (para $|\vec{r}| \ge R$ a função de onda é nula pois $V(\vec{r}) = \infty$):

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_{ef}^{e^-}}\frac{\partial^2}{\partial r^2} - \frac{\hbar^2}{2m_{ef}^{e^-}}\frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2m_{ef}^{e^-}r^2}\right]F(r) = (\varepsilon - E_{gap})F(r)$$
(1.14)

Fazendo

$$u^2 = \frac{2m_{ef}^{e^-}}{\hbar^2} \left(\varepsilon - E_{gap}\right) \tag{1.15}$$

Obtemos

$$\left[\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r} - \frac{l(l+1)}{r^2} + u^2\right]F(r) = 0$$
(1.16)

Fazendo a troca de variável

$$ur = \rho \tag{1.17}$$

reescrevemos a equação 1.16:

$$\left\{\frac{\partial^2}{\partial\rho^2} + \frac{2}{\rho}\frac{\partial}{\partial\rho} + \left[1 - \frac{l(l+1)}{\rho^2}\right]\right\}F(\rho) = 0$$
(1.18)

A equação 1.18 é a equação diferencial das funções esféricas de Bessel de ordem l que apresenta as seguintes soluções para $F(\rho)$ [9]:

$$\begin{cases} j_{l}(\rho) = \sqrt{\frac{\pi}{2\rho}} J_{l+1/2}(\rho) \\ n_{l}(\rho) = \sqrt{\frac{\pi}{2\rho}} N_{l+1/2}(\rho) \end{cases}$$
(1.19)

onde J é a função de Bessel e N é a função de Neumann.

Como $n_l(\rho)$ diverge na origem, a solução, escrita explicitamente, será dada por [9]:

$$j_l(\rho) = (-1)^l \rho^l \left(\frac{1}{\rho} \frac{d}{d\rho}\right)^l \frac{\sin \rho}{\rho}$$
(1.20)

Portanto, a solução para a função de onda é:

$$\Psi(\vec{r}) = j_l(ur)Y_l^m(\theta,\phi) \tag{1.21}$$

Os autovalores podem ser obtidos através da consideração de que a função de onda se anula na fronteira do *quantum-dot*, ou seja,

$$\Psi(\vec{r}) = 0 \quad para \ r = R \tag{1.22}$$

Temos, então

$$j_l(uR) = 0 \tag{1.23}$$

Seja $\chi_{n,l}$ a n-ésima raiz não nula da função $j_l(uR),$ de maneira que

$$uR = \chi_{n,l} \tag{1.24}$$

e recordando que

$$u^2 = \frac{2m_{ef}^{e^-}}{\hbar^2} \left(\varepsilon - E_{gap}\right) \tag{1.25}$$

encontramos, portanto, as energias:

$$\varepsilon_{n,l} = E_{gap} + \frac{\chi_{n,l}^2 \hbar^2}{2m_{ef}^e R^2}$$
(1.26)

Para os buracos encontramos, analogamente, os autovalores das energias:

$$\varepsilon_{n,l}' = -\frac{\chi_{n,l}^2 \hbar^2}{2m_{ef}^{b^+} R^2}$$
(1.27)

A fig. 1.3 mostra o comportamento das funções j_l on de a localização exata das primeiras raízes está contida na tabela 1.2.



Figura 1.3: Funções de Bessel esféricas $j_l(x)$ para l = 0, 1, 2, 3.

Raízes da Funções de Bessel Esféricas					
	j_0	j_1	j_2	j_3	
n = 1	π	4,49341	5,76346	6,98793	
n=2	2π	7,72525	9,09501	10,4171	
n=3	3π	10,9041	12,3229	13,698	
n=4	4π	14,0662	15,5146	16,9236	

Tabela 1.2: Primeiras raízes das funções de bessel esféricas $j_l(x)$ para l = 0, 1, 2, 3.

A energia total da transição (E_{tran}) é dada por:

$$E_{tran} = \varepsilon - \varepsilon' = E_{gap} + \frac{\chi_{n,l}^2 \hbar^2}{2m_{ef}^e R^2} + \frac{\chi_{n',l'}^2 \hbar^2}{2m_{ef}^{b+} R^2}$$
(1.28)

Entretanto, há uma regra de seleção para as possíveis transições definida pelo produto

$$\langle u_v \Psi_{n,l} | \vec{e} \cdot \hat{p} | u_c \Psi_{n',l'} \rangle = \langle \Psi_{n,l} | \Psi_{n',l'} \rangle \langle u_v | \vec{e} \cdot \hat{p} | u_c \rangle + \langle u_v | u_c \rangle \langle \Psi_{n,l} | \vec{e} \cdot \hat{p} | \Psi_{n',l'} \rangle$$
(1.29)

onde \vec{e} é a polarização da luz incidente, \hat{p} é o operador momento ($\hat{p} = -i\hbar\nabla$) e u é a função de Bloch [10].

Como $\langle u_v | u_c \rangle = 0$, pois as paridades das funções u para as bandas de valência e de condução são opostas, e devido à ortogonalidade das funções Ψ , só temos transições para $\Delta l = 0$, de modo que $n \in l$ sejam idênticos.

Dessa forma, definindo a massa reduzida como

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_{e^-}^{ef}} + \frac{1}{m_{b^+}^{ef}},\tag{1.30}$$

as energias dos picos de absorção são dadas por:

$$E_{tran} = E_{gap} + \frac{\chi_{n,l}^2 \hbar^2}{2\mu R^2}$$
(1.31)

Utilizando as informações contidas na tabela 1.3, podemos visualizar o comportamento da energia de transição em função do raio do *quantum-dot* através da *fig.*1.4a. Percebemos que a medida que o raio aumenta, a energia da transição se aproxima da energia do *gap* do material dopante, que em nosso caso é o CdTe. Além disso, usando a relação

$$E = \frac{hc}{\lambda} \tag{1.32}$$

onde c é a velocidade da luz e λ é o comprimento de onda, vemos que dependendo do tamanho do ponto quântico, algumas das possíveis transições ocorrem na faixa do visível, como mostra a *fig.*1.4b.

Semicondutor	$E_{gap} \ (eV)$	$m_{ef}^{e^-}$ (m_0*)	$m_{ef}^{b^+}$ (m_0*)
CdTe	1,475	0,096	0, 63

Tabela 1.3: Propriedades do semicondutor CdTe (extraído da referência [11]). * m_0 representa a massa do elétron livre que vale $0,511 \ MeV/c^2$.



Figura 1.4: Comportamento (a) da energia e (b) do comprimento de onda das transições em função do raio do *quantum-dot*.

Vimos no processo de fabricação que, de um modo geral, quanto maior for o tempo de tratamento térmico das amostras, maior será o raio do ponto quântico. Além disso, vimos através do modelo proposto para as possíveis transições que as mesmas ocorrem para energias cada vez menores em função do aumento do raio, ou seja, o comprimento de onda das transições aumenta. Tais características são verificadas experimentalmente a partir do espectro de absorção óptica para nossas amostras, obtidos através de medidas de refletância e transmitância (*fig.*1.5). Podemos ver que para as amostras com curtos tempos de tratamento, amostras de 20 e 65 min, o primeiro pico de absorção ocorre aproximadamente em 450 nm. Já para as outras amostras, amostras com longos tempos de tratamento, o mesmo pico de absorção desloca-se para comprimentos de onda por volta dos 580 nm.



Figura 1.5: Espectro de absorção para diferentes tempos de tratamento térmico em vidros dopados com CdTe.

1.5 Proposta de estudo

Este trabalho tem como objetivo explorar a técnica de lente térmica para a determinação da difusividade térmica e do comportamento da taxa de variação do índice de refração com a temperatura de vidros borossilicatos dopados com nanocristais de CdTe. Apresentaremos os resultados obtidos para esses vidros em função do tempo de tratamento térmico de cada amostra e discutiremos o comportamento dos mesmos em função da potência do laser utilizado para provocar o efeito. Devido às características observadas, compararemos tais resultados com a técnica do efeito miragem.

O desenvolvimento teórico de cada técnica será apresentado no próximo capítulo. No capítulo 3 apresentaremos as montagens experimentais e no capítulo 4 os resultados obtidos, seguidos da análise e interpretação dos mesmos. No último capítulo apresentamos as conclusões e perspectivas de continuação do trabalho.

Capítulo 2

Teoria dos Efeitos de Lente Térmica e Miragem

2.1 Introdução

A utilização das Técnicas Fototérmicas tem se mostrado bastante eficiente para a caracterização dos materiais. Elas são um conjunto de técnicas que têm em comum a detecção do calor gerado na amostra após absorver luz e se diferenciam apenas pela forma de detecção. A partir delas podemos obter parâmetros térmicos e ópticos de diferentes materiais, já que cada uma das técnicas é particularmente apropriada para a investigação de certos tipos dos mesmos (amostras opacas, transparentes, sólidas, líquidas, etc.).

Neste trabalho, exploramos as técnicas de Lente Térmica e do Efeito Miragem que estão intimamente ligadas à dependência do índice de refração com a temperatura. Através da solução da equação de difusão de calor obtemos a temperatura na amostra. Embora se trate das mesmas amostras e sob as mesmas condições experimentais, as soluções não são as mesmas devido às considerações utilizadas para cada técnica. A principal diferença entre elas está no tipo de regime adotado, a saber, regime temporal para a lente térmica e regime de freqüência para o efeito miragem. Assim, para analisarmos o sinal de lente térmica encontramos a solução da equação de difusão do calor em regime temporal. Já para analisarmos o sinal miragem precisamos resolver a mesma equação em regime de freqüência.

Outra diferença está no fato de que para o efeito miragem, a amostra foi considerada como tendo um coeficiente de absorção óptica β qualquer, e no caso da lente térmica consideramos $\beta L \ll 1$, ou seja, tratamos apenas o caso de meios com baixo coeficiente de absorção óptica. Isto foi feito para simplificar o cálculo do sinal de lente térmica sem prejuízo da análise final. Como o tempo de exposição ao laser de excitação é muito curto (da ordem de milisegundos), o fluxo de calor se dá eminentemente na direção radial, de modo que o termo de fonte de calor pode ser considerado constante ao longo da amostra.

Finalmente, uma última diferença está na escolha dos meios adjacentes à amostra em cada técnica. Enquanto na lente térmica escolhemos o vácuo, para o efeito miragem, o tratamento é feito considerando o ar. Isso é necessário pois deve existir um fluxo de calor, mesmo que pequeno, para o meio adjacente para que o efeito ocorra. Entretanto, a presença do ar adjacente não muda significativamente o perfil de temperatura na amostra.

2.2 A Lente Térmica

Em 1965, Gordon *et al* descobriram o efeito de lente térmica [12]. Eles verificaram que, ao introduzirem corante dentro da cavidade de um laser de He-Ne, a intensidade no centro do laser sobre o detector sofria uma variação. A partir daí, várias mudanças na configuração experimental foram acontecendo, chegando à mais sensível delas na qual se utiliza um laser de prova com diâmetro na amostra maior do que o do laser de excitação.

O efeito de lente térmica é produzido iluminando uma amostra transparente com um laser de perfil gaussiano. Parte da energia é absorvida e gera uma distribuição térmica radial pois a intensidade é maior no centro do feixe. Isso provoca proporcionalmente uma mudança no índice de refração que altera o caminho ótico percorrido pelo laser. Assim, a região iluminada se comporta como uma lente que pode mudar significativamente a intensidade do centro do feixe do laser. Este efeito só pode ser observado numa escala de milisegundos, tempo necessário para que o equilíbrio térmico da região iluminada se estabeleça. Um esboço da formação de uma lente térmica convergente pode ser visto na *fig.*2.1.



Figura 2.1: Esboço da formação de uma Lente Térmica Convergente.

2.2.1 Modelo matemático

O primeiro modelo proposto, chamado modelo parabólico, foi desenvolvido por Gordon et al [12]. Ele considerava a amostra sendo termicamente infinita nas direções radial e axial, e a lente formada na amostra pelo fenômeno térmico, fina, ideal e de formato parabólico. Porém este modelo não considerava as aberrações esféricas na lente térmica. Posteriormente Sheldon propôs um novo modelo de lente térmica [13], chamado modelo aberrante, o qual fundamentava-se na teoria de difração de Fresnel. Sheldon considerava as mesmas condições térmicas de contorno mas, agora, a lente térmica formada era de natureza aberrante. Neste modelo, já era considerada a utilização de dois feixes, um para excitar o efeito de lente térmica e outro para observar a evolução da mesma, porém o tratamento era feito com os feixes atingindo a amostra com diâmetros iguais.

J. Shen observou experimentalmente que o sinal de lente térmica no detector crescia com o aumento do raio do laser de prova em relação ao raio do laser de excitação na amostra [14, 15]. Assim, propôs um modelo que considerava a incidência de dois lasers sobre a amostra com diâmetros diferentes, substituindo o modelo de Sheldon. Este modelo, desenvolvido por Shen, será estudado na seção seguinte.

2.2.2 Mudança no índice de refração

A variação no índice de refração da amostra (n) pode ser escrita em função do aumento de temperatura (ΔT) :

$$n(\vec{r},t) = n_0 + \left(\frac{dn}{dT}\right) \Delta T(\vec{r},t)$$
(2.1)

onde $\left(\frac{dn}{dT}\right)$ é a taxa de mudança de n com a temperatura e n_0 é o índice de refração da amostra a temperatura ambiente, sendo t o tempo e \vec{r} a posição.

Através da solução da equação de difusão de calor, podemos obter o aumento da temperatura local (ΔT):

$$k\nabla^2[\Delta T(\vec{r},t)] - c\rho[\frac{\partial}{\partial t}\Delta T(\vec{r},t)] = -Q(\vec{r},t)$$
(2.2)

onde c é o calor específico, ρ a densidade, k a condutividade e Q a quantidade de calor gerado por unidade de volume. Podemos reescrever a equação 2.2 em termos de uma nova constante chamada difusividade térmica (α), definida com sendo $k/\rho c$. Portanto:

$$\nabla^2[\Delta T(\vec{r},t)] - \frac{1}{\alpha} [\frac{\partial}{\partial t} \Delta T(\vec{r},t)] = -\frac{Q(\vec{r},t)}{k}$$
(2.3)

Considerando a amostra sendo infinita nas direções radial e axial e utilizando a simetria cilíndrica (garantida no caso de um aquecimento gaussiano e para amostras com baixo coeficiente de absorção óptica), o problema se resume em encontrar a solução para o aumento de temperatura apenas na direção radial ($\Delta T(\vec{r}, t) = \Delta T(r, t)$).

A intensidade de um feixe gaussiano em função da coordenada radial (I(r)) é escrita como sendo [13]:

$$I(r) = \frac{2P_0}{\pi\omega_1^2} \exp\left(-\frac{2r^2}{\omega_1^2}\right)$$
(2.4)

onde P_0 e ω_1 são a potência e o raio do feixe do laser de excitação na amostra (ω_1 é definido como sendo a distância necessária para que a intensidade I(r) caia a $1/e^2$).

Para um pulso escada como fonte de calor, a quantidade de calor por unidade de volume Q(r, t) é dada por:

$$Q(r,t) = \begin{cases} \beta I(r) & para \ t > 0 \\ 0 & para \ t < 0 \end{cases}$$
(2.5)

onde β é o coeficiente de absorção óptica da amostra.

As seguintes condições de contorno são consideradas para este modelo:

$$\begin{cases} \Delta T(r \to \infty, t) = 0 \qquad para \ qualquer \ t \\ \Delta T(r, t = 0) = 0 \qquad para \ qualquer \ r \end{cases}$$
(2.6)

Assim, a solução da equação de difusão de calor, para Q(r, t) e as condições de contorno acima consideradas, é dada por [16]:

$$\Delta T(r,t) = \int_0^\infty \int_0^t 2\pi r' Q(r',t') G(r,r',t') dt' dr'$$
(2.7)

onde $G(r,r^\prime,t^\prime)$ é a Função de Green dada por

$$G(r, r', t') = \frac{1}{4\pi kt'} \exp\left(-\frac{r^2 + r'^2}{4\alpha t'}\right) I_0\left(\frac{rr'}{2\alpha t'}\right)$$
(2.8)

e I_0 é a Função de Bessel modificada de ordem zero $(I_0(x) = J_0(ix))$.

Através da substituição da equação 2.8 em 2.7 e integrando-se em r' obtemos:

$$\Delta T(r,t) = \frac{P_0 \beta}{2\pi k t_c} \int_0^t \frac{1}{1 + 2t'/t_c} \exp\left(-\frac{2r^2/\omega_1^2}{1 + 2t'/t_c}\right) dt'$$
(2.9)

onde

$$t_c = \frac{\omega_1^2}{4\alpha} \tag{2.10}$$

é definido como sendo o tempo característico de formação da lente térmica, ou seja, o tempo necessário para que o calor gerado em r = 0 atinja a posição $r = \omega_1$.

Então, a variação no índice de refração da amostra é obtida pela substituição direta da equação 2.9 em 2.1:

$$n(r,t) = n_0 + \left(\frac{dn}{dT}\right) \frac{P_0\beta}{2\pi k t_c} \int_0^t \frac{1}{1 + 2t'/t_c} \exp\left(-\frac{2r^2/\omega_1^2}{1 + 2t'/t_c}\right) dt'$$
(2.11)

Na fig.2.2 podemos visualizar a distribuição de temperatura (determinada pela equação 2.9), em função da relação entre a coordenada radial e o raio do feixe de excitação, para diversos valores de tempo. A partir dela, confirmamos que o aumento de temperatura é maior no centro do feixe, tendendo a zero para valores de r/ω_1 muito maiores do que a unidade. O aumento da temperatura em função do tempo é melhor visto na fig.2.3, onde podemos perceber que a taxa de aumento de temperatura diminui a medida que a relação entre $t e t_c$ se amplia.


Figura 2.2: Distribuição da temperatura na amostra em função da relação entre $r \in \omega_1$ para diferentes valores de t.



Figura 2.3: Distribuição da temperatura na amostra em função da relação entre $t e t_c$.

2.2.3 Cálculo da diferença de fase

A diferença de fase que as frentes de onda sofrem por se propagarem por caminhos óticos diferentes ao longo da amostra (direção z), devido à mudança no índice de refração da mesma, pode ser encontrada por:

$$\Phi(r,t) = \frac{2\pi}{\lambda_p} \int_0^L [n(r,t) - n(0,t)] dz$$
(2.12)

onde λ_p é o comprimento de onda do las er de prova e L é a espessura da amostra.

Substituindo a equação 2.11 na expressão anterior obtemos:

$$\Phi(r,t) = -\frac{P_0\beta L}{kt_c\lambda_p} \left(\frac{dn}{dT}\right) \int_0^t \frac{1}{1+2t'/t_c} \left(1 - \exp\left[-\frac{2r^2/\omega_1^2}{1+2t'/t_c}\right]\right) dt'$$
(2.13)

Fazendo

$$\theta = -\frac{P_0\beta L}{k\lambda_p} \left(\frac{dn}{dT}\right) \tag{2.14}$$

onde θ representa a magnitude da lente térmica formada, reescrevemos a equação 2.13:

$$\Phi(r,t) = \frac{\theta}{t_c} \int_0^t \frac{1}{1 + 2t'/t_c} \left(1 - \exp\left[-\frac{2r^2/\omega_1^2}{1 + 2t'/t_c}\right] \right) dt'$$
(2.15)

Até agora, o modelo proposto por Shen não apresentava nada novo. Foi a partir da utilização da equação 2.15 que os apectos adicionados por Shen inovaram a teoria da lente térmica.

Considere agora a geometria da *fig.*2.4. Temos que ω_{0p} e ω_0 são, respectivamente, o raio do laser de prova e de excitação na cintura de cada feixe e ω_{1p} é o raio do laser de prova na amostra (no nosso caso, o raio do laser de excitação na amostra será o mesmo que o da cintura, ou seja, $\omega_1 = \omega_0$). A distância entre as cinturas dos feixes é dada por Z_1 .



Figura 2.4: Representação da geometria da Lente Térmica para utilização de dois feixes de diâmetros diferentes.

Para representar a razão entre os raios dos feixes do laser de prova e do laser de excitação definimos

$$m = \left(\frac{\omega_{1p}}{\omega_1}\right)^2 \tag{2.16}$$

e para representar a relação entre uma posição radial e o raio do feixe do laser de prova na amostra definimos

$$g = \left(\frac{r}{\omega_{1p}}\right)^2 \tag{2.17}$$

Assim,

$$mg = \left(\frac{r}{\omega_1}\right)^2 \tag{2.18}$$

pode substituir o termo r/ω_1 da equação 2.15 e obtemos a expressão final para a diferença de fase:

$$\Phi(g,t) = \frac{\theta}{t_c} \int_0^t \frac{1}{1 + 2t'/t_c} \left(1 - \exp\left[-\frac{2mg}{1 + 2t'/t_c}\right] \right) dt'$$
(2.19)

A fig.2.5 mostra o comportamento da diferença de fase, em função do tempo, que as frentes de onda sofrem por atravessarem caminhos óticos diferentes quando r é igual ao raio do feixe de prova na amostra (ω_{1p}) . Podemos ver que a medida que m aumenta a diferença de fase também aumenta, o que reflete no aumento da sensibilidade da lente térmica. É importante lembrar que um aumento de m significa que o diâmetro do laser de prova aumentou em relação ao diâmetro do laser de excitação. Embora o aumento de m implique no aumento da sensibilidade da lente térmica, implica também no aumento do tempo para atingir a condição do estado estacionário, ou seja, o tempo de aquisição dos dados será maior. Além disso, a taxa de aumento na fase fica menor à medida que mcresce (fig.2.6).



Figura 2.5: Diferença de fase das frentes de onda do laser de prova em função do tempo para vários valores de m em $r = \omega_{1p}$.



Figura 2.6: Diferença de fase das frentes de onda do laser de prova em função de m em $r = \omega_{1p}$.

2.2.4 Cálculo da intensidade do laser de prova sobre o detector

Considere o esquema representado na fig.2.7 para o caminho óptico percorrido pelo laser de prova até o detector após o mesmo passar através da amostra (distância Z_2).

A amplitude complexa do campo elétrico (U_p) do laser de prova sobre o detector é dada por [13, 17]:

$$U_p(t) = \frac{i}{\lambda_p} \int_0^\infty \int_0^{2\pi} U_0(r,t) \left(\frac{1+\cos\alpha}{2}\right) \frac{\exp\left[-i\frac{2\pi}{\lambda_p} \left|\vec{Z}_2 - \vec{r}\right|\right]}{\left|\vec{Z}_2 - \vec{r}\right|} r dr d\theta$$
(2.20)

onde U_0 é a amplitude complexa do campo elétrico do laser de prova na saída da amostra. O segundo fator no integrando é o fator de inclinação e o terceiro é a fase e a atenuação da onda após percorrer a distância $\left| \vec{Z}_2 - \vec{r} \right|$.



Figura 2.7: Diagrama representando o percurso das frentes de onda após a saída da amostra até o plano de entrada do detector.

Como $Z_2 >> r$, podemos fazer as seguintes aproximações:

$$\frac{1+\cos\alpha}{2} \approx 1 \tag{2.21}$$

$$\left| \vec{Z}_2 - \vec{r} \right| \approx Z_2$$
 (no denominador de 2.20) (2.22)

$$\exp\left[-i\frac{2\pi}{\lambda_p}\left|\vec{Z}_2 - \vec{r}\right|\right] \approx \exp\left[-i\frac{2\pi}{\lambda_p}\left(Z_2 + \frac{1}{2}\frac{r^2}{Z_2}\right)\right]$$
(2.23)

Assim, já integrando em θ , obtemos:

$$U_p(t) = i\frac{2\pi}{\lambda_p Z_2} \exp\left(-i\frac{2\pi}{\lambda_p} Z_2\right) \int_0^\infty U_0(r,t) \exp\left(-i\frac{\pi}{\lambda_p} \frac{r^2}{Z_2}\right) r dr$$
(2.24)

A amplitude complexa do campo elétrico do laser de prova na saída da amostra (U_0) é obtida pela composição de ondas esféricas de curvatura R_{1p} na posição Z_1 e uma distribuição de amplitude Gaussiana, multiplicadas por um fator de normalização[18]. Então:

$$U_0(r) = \sqrt{\frac{2P_p}{\pi}} \frac{1}{\omega_{1p}} \exp\left(-i\frac{2\pi}{\lambda_p} Z_1\right) \exp\left[-i\left(\frac{\pi}{\lambda_p} \frac{r^2}{R_{1p}} + \Phi\right)\right] \exp\left(-\frac{r^2}{\omega_{1p}^2}\right)$$
(2.25)

onde P_p é a potência do laser de prova na amostra e Φ é a diferença de fase induzida pela lente térmica.

Substituindo a equação 2.25 em 2.24, obtemos, portanto, a amplitude complexa do campo elétrico resultante incidente no centro do detector dada por:

$$U_{p}(t) = C_{1} \int_{0}^{\infty} \exp\left[-i\left(\frac{\pi}{\lambda_{p}}\frac{r^{2}}{Z_{2}} + \frac{\pi}{\lambda_{p}}\frac{r^{2}}{R_{1p}} + \Phi\right) - \frac{r^{2}}{\omega_{1p}^{2}}\right] r dr$$
(2.26)

e C_1 é dado por:

$$C_1 = i\sqrt{\frac{2P_p}{\pi}} \frac{1}{\omega_{1p}} \exp\left(-i\frac{2\pi}{\lambda_p}Z_1\right) \frac{2\pi}{\lambda_p Z_2} \exp\left(-i\frac{2\pi}{\lambda_p}Z_2\right)$$
(2.27)

Será através da utilização da equação 2.26 que obteremos a intensidade do laser de prova sobre o detector, mas antes podemos fazer algumas simplificações.

 Como

$$g = \left(\frac{r}{\omega_{1p}}\right)^2 \tag{2.28}$$

е

$$dg = \frac{2r}{\omega_{1p}^2} dr \tag{2.29}$$

podemos reescrever a equação 2.26:

$$U_p(t) = C_2 \int_0^\infty \exp\left[-g - i \left(Vg + \Phi\right)\right] dg$$
 (2.30)

onde

$$V = \frac{\pi \omega_{1p}^2}{\lambda_p} \left(\frac{1}{R_{1p}} + \frac{1}{Z_2} \right) \tag{2.31}$$

е

$$C_2 = \frac{1}{2}\omega_{1p}^2 C_1 \tag{2.32}$$

Temos da ótica de propagação de feixes gaussianos [17]:

$$\omega_{1p}^{2} = \omega_{0p}^{2} \left[1 + \left(\frac{Z_{1}}{Z_{c}} \right)^{2} \right]$$
(2.33)

$$R_{1p} = \frac{Z_1^2 + Z_c^2}{Z_1} \tag{2.34}$$

$$Z_c = \frac{\pi \omega_{0p}^2}{\lambda_p} \tag{2.35}$$

Utilizando as equações 2.33, 2.34 e 2.35 em V e fazendo a aproximação de que $Z_2 >> Z_c$, obtemos:

$$V = \frac{Z_1}{Z_c} \tag{2.36}$$

Além disso, podemos simplificar a equação 2.30 escrevendo-a da seguinte forma:

$$U_p(t) = C_2 \int_0^\infty \exp\left[-g\left(1 + iV\right)\right] \exp\left[-i\Phi\right] dg$$
(2.37)

Se $\Phi \ll 1$ podemos usar a seguinte expansão:

$$\exp\left(-i\Phi\right) \approx 1 - i\Phi \tag{2.38}$$

Através da substituição das equações 2.38 e 2.19 em 2.37 obtemos

$$U_p(t) = C_2 \int_0^\infty \left\{ 1 - i \frac{\theta}{t_c} \left[\int_0^t \frac{1}{1 + 2t'/t_c} \times \left(1 - \exp\left(-\frac{2mg}{1 + 2t'/t_c}\right) \right) \right] \right\} \exp\left[-g\left(1 + iV\right)\right] dt' dg$$
(2.39)

A expressão final para U_p é obtida fazendo-se a integração primeiro em g e depois em t'. Assim:

$$U_p(t) = \left(\frac{C_2}{1+iV}\right) \left\{ i\frac{\theta}{4} \ln\left[\frac{\left[1+\frac{2m}{(1+2t/t_c)}\right]^2 + V^2}{(1+2m)^2 + V^2}\right] + 1 - \frac{\theta}{2} \arctan\left[\frac{2mV}{\left[(1+2m)^2 + V^2\right](t_c/2t) + 1 + 2m + V^2}\right] \right\}$$
(2.40)

Podemos obter a intensidade do feixe do laser de prova no centro do detetor apenas encontrando o módulo quadrado do campo elétrico resultante, ou seja,

$$I(t) \propto |U_p(t)|^2 \tag{2.41}$$

Então, aplicando a equação 2.40 na equação anterior, obtemos:

$$I(t) = I(0) \left\{ \left[1 - \frac{\theta}{2} \arctan\left[\frac{2mV}{\left[(1+2m)^2 + V^2 \right] (t_c/2t) + 1 + 2m + V^2} \right] \right]^2 + \left[\frac{\theta}{4} \ln\left[\frac{\left[1 + \frac{2m}{(1+2m)^2 + V^2} \right]^2 + V^2}{(1+2m)^2 + V^2} \right] \right]^2 \right\}$$
(2.42)

onde

$$I(0) \propto \left| \frac{C_2}{1+iV} \right|^2 \tag{2.43}$$

é a intensidade do laser no detector antes da formação da lente térmica na amostra.

Através de simulações (fig.2.8), pode-se mostrar que o segundo termo da equação 2.42 torna-se desprezível para tempos da ordem de t_c desde que m não seja exageradamente

grande e $\theta \ll 1$. Esta última condição já fora assumida na equação 2.38. Obtemos assim uma expressão simplificada da variação da intensidade no centro do laser de prova no detector:

$$I(t) = I(0) \left\{ 1 - \frac{\theta}{2} \arctan\left[\frac{2mV}{\left[(1+2m)^2 + V^2 \right] (t_c/2t) + 1 + 2m + V^2} \right] \right\}^2$$
(2.44)



Figura 2.8: Efeito do termo Ln para a intensidade do feixe de prova (a) quando $\theta = 0, 2$ e (b) quando $\theta = 0, 4$

Veremos no capítulo seguinte como obter experimentalmente os parâmetros $m \in V$ que necessariamente devem ser conhecidos.

2.2.5 Curva característica da lente térmica

A curva característica da lente térmica depende principalmente do sinal de $\left(\frac{dn}{dT}\right)$ (fig.2.9). Quando o $\left(\frac{dn}{dT}\right)$ for negativo, a lente térmica formada provocará divergência do feixe do laser e a concavidade da curva será voltada para cima. Já para $\left(\frac{dn}{dT}\right)$ positivo, o feixe do laser será focalizado e a concavidade da curva será voltada para baixo. O sinal de $\left(\frac{dn}{dT}\right)$ depende do meio, do comprimento de onda do laser de prova e da temperatura.



Figura 2.9: Curva característica da lente térmica em função do tempo para uma amostra com (a) $\left(\frac{dn}{dT}\right) < 0$ e (b) $\left(\frac{dn}{dT}\right) > 0$

Na fig.2.10 temos a simulação da curva de lente térmica, em função do tempo, de uma amostra com $\left(\frac{dn}{dT}\right) > 0$ e para diferentes valores de t_c . Quanto menor for o valor de t_c , mais rapidamente ocorre a formação da lente térmica e conseqüentemente mais rapidamente o nível estacionário é alcançado. A influência do valor do θ pode ser vista na *fig.2.11*. Se a absorção óptica aumenta, θ cresce em módulo, refletindo no aumento na diferença de fase nas frentes de onda do feixe de prova e que por conseqüência provoca um acréscimo (para $\left(\frac{dn}{dT}\right) > 0$) na intensidade do centro do mesmo.

Outra característica importante, já observada por Sheldon [13], é que o sinal de lente térmica será máximo quando a amostra estiver na posição $Z_1 = \sqrt{3}Z_c$



Figura 2.10: Curva de Lente Térmica para diferentes valores de t_c .



Figura 2.11: Curva de Lente Térmica para diferentes valores de θ .

2.3 O Efeito Miragem

Em 1980, Boccara, Fournier, e Badoz verificaram que um aumento de temperatura local, devido ao aquecimento modulado de uma superfície sólida, era detectado pela deflexão ocorrida por um laser de prova, que passava através da região gasosa adjacente à superfície aquecida. Estava nascendo uma nova Técnica Fototérmica, o Efeito Miragem [19, 20, 21]. Como a intensidade é sempre maior no centro do feixe do laser, a incidência do mesmo sobre a amostra gera uma distribuição de temperatura radial pela fração da energia que é absorvida. Isso provoca um aquecimento do meio adjacente (que na maioria das vezes é o ar) criando um gradiente de temperatura e, conseqüentemente, alterando o seu índice de refração. Quando um outro feixe de laser passa perpendicularmente à essa região acaba se desviando devido ao gradiente de temperatura produzido. Então, a Técnica do Efeito Miragem consiste no monitoramento dessa deflexão sofrida pelo laser (fig.2.12).



Figura 2.12: Geometria utilizada para o Efeito Miragem.

2.3.1 Perfil de temperatura para 3 meios (simetria azimutal)

Considere a geometria mostrada na *fig.*2.13, onde o meio 1 e o meio 3 são considerados semi-infinitos (em nosso caso, a configuração utilizada será ar-amostra-ar).



Figura 2.13: Esquema da estrutura de 3 meios utilizada para o Efeito Miragem.

Assumindo a dependência temporal do tipo $e^{+i2\pi ft}$, onde f é a freqüência de modulação do feixe de aquecimento, e que a absorção de luz se dá somente no meio 2, podemos escrever a equação de difusão de calor (equação 2.3) para cada meio já considerando a simetria cilíndrica $(T(\vec{r}) = T(r, z))$:

$$\begin{cases} \nabla^2 T_1(r,z) - \sigma_1^2 T_1(r,z) = 0 \\ \nabla^2 T_2(r,z) - \sigma_2^2 T_2(r,z) = -\frac{Q_2(r,z)}{k_2} \\ \nabla^2 T_3(r,z) - \sigma_3^2 T_3(r,z) = 0 \end{cases}$$
(2.45)

onde o coeficiente σ_i (i = 1, 2, 3) é o coeficiente complexo de difusão térmica definido como sendo $(1+i)/\mu_i$ e μ_i é o comprimento de difusão térmica, ou seja, comprimento de penetração da onda térmica até que a mesma seja atenuada a 1/e. Esse comprimento de difusão térmica é dado por $\sqrt{\alpha_i/\pi f}$. A solução para o conjunto de equações 2.45 pode ser obtida facilmente através da utilização da Transformada de Hankel. Seja $\widetilde{T}(p, z)$ a transformada de Hankel da temperatura T(r, z), então:

$$\widetilde{T}(p,z) = \int_0^\infty r J_0(pr) T(r,z) dr \qquad (2.46)$$

onde J_0 é a Função de Bessel de ordem zero.

A transformada inversa é dada por:

$$T(r,z) = \int_0^\infty p J_0(pr) \widetilde{T}(p,z) dp \qquad (2.47)$$

A transformada de Hankel também pode ser aplicada ao termo Q(r, z). Assim, chegamos ao seguinte conjunto de equações:

$$\begin{cases} \frac{\partial^2 \tilde{T}_1(p,z)}{\partial z^2} - m_1^2 \tilde{T}_1(p,z) = 0\\ \frac{\partial^2 \tilde{T}_2(p,z)}{\partial z^2} - m_2^2 \tilde{T}_2(p,z) = -\frac{\tilde{Q}_2(p,z)}{k_2}\\ \frac{\partial^2 \tilde{T}_3(p,z)}{\partial z^2} - m_3^2 \tilde{T}_3(p,z) = 0 \end{cases}$$
(2.48)

onde $m_i^2 = p^2 + \sigma_i^2$ (i = 1, 2, 3).

O calor gerado pela absorção óptica da amostra por unidade de volume e por unidade de tempo na posição r é dada por:

$$Q(r,z) = \beta e^{-\beta z} I(r) \tag{2.49}$$

lembrando que I(r) foi definido pela equação 2.4. Aplicando-se, então, a transformada de Hankel para Q(r, z) obtemos a seguinte equação:

$$\widetilde{Q}(p,z) = \frac{P_0\beta}{2\pi} e^{-\beta z} e^{-p^2 w_1^2/8}$$
(2.50)

A solução da equação homogênea para o conjunto de equações 2.48 é do tipo:

$$\widetilde{T}(p,z) = A(p)e^{+mz} + B(p)e^{-mz}$$
 (2.51)

Portanto, utilizando as equações 2.50 e 2.51, obtemos a equação da temperatura para cada meio:

$$\begin{cases} T_1(r,z) = \int_0^\infty p J_0(pr) \left[A(p) e^{+m_1 z} + B(p) e^{-m_1 z} \right] dp \\ T_2(r,z) = \int_0^\infty p J_0(pr) \left[C(p) e^{+m_2 z} + D(p) e^{-m_2 z} + E(p) e^{-\beta_2 z} \right] dp \\ T_3(r,z) = \int_0^\infty p J_0(pr) \left[F(p) e^{+m_3(z-L)} + G(p) e^{-m_3(z-L)} \right] dp \end{cases}$$
(2.52)

onde

$$E(p) = \frac{P_0 \beta_2}{2\pi k_2} \frac{1}{(m_2^2 - \beta_2^2)} \exp\left[-\frac{p^2 w_1^2}{8}\right]$$
(2.53)

fica determinado pelo solução da equação particular e depende exclusivamente da escolha do termoQ(r,z)

2.3.2 Condições de contorno

As constantes das expressões para a temperatura dos meios, obtidas na seção anterior, podem ser determinadas através da aplicação direta das condições de contorno. Considerando a continuidade da temperatura e do fluxo de calor em cada interface e que a temperatura vai a zero para regiões muito distantes das interfaces, podemos escrever as seguintes condições de contorno:

$$\begin{cases} T_1(r, z \to -\infty) = 0 & T_3(r, z \to \infty) = 0 \\ T_1(r, z = 0) = T_2(r, z = 0) & T_2(r, z = L) = T_3(r, z = L) \\ k_1 \frac{\partial T_1}{\partial z}\Big|_{z=0} = k_2 \frac{\partial T_2}{\partial z}\Big|_{z=0} & k_2 \frac{\partial T_2}{\partial z}\Big|_{z=L} = k_3 \frac{\partial T_3}{\partial z}\Big|_{z=L} \end{cases}$$
(2.54)

Então, após algumas manipulações algébricas e adotando

$$g = \frac{k_1 m_1}{k_2 m_2} \tag{2.55}$$

$$b = \frac{k_3 m_3}{k_2 m_2} \tag{2.56}$$

$$\gamma = \frac{\beta_2}{m_2} \tag{2.57}$$

podemos escrever as constantes na forma mais compacta:

$$\begin{cases}
A(p) = C(p) + D(p) + E(p) \\
C(p) = -\left[(1+g)(b-\gamma)e^{-\beta_2 L} + (g+\gamma)(1-b)e^{-m_2 L}\right]\frac{E(p)}{H} \\
D(p) = -\left[(1-g)(b-\gamma)e^{-\beta_2 L} + (g+\gamma)(1+b)e^{+m_2 L}\right]\frac{E(p)}{H} \\
G(p) = C(p)e^{+m_2 L} + D(p)e^{-m_2 L} + E(p)e^{-\beta_2 L} \\
B(p) = F(p) = 0
\end{cases}$$
(2.58)

onde

$$H = (1+g)(1+b)e^{+m_2L} - (1-g)(1-b)e^{-m_2L}$$
(2.59)

Considerando o meio 1 e o meio 3 sendo o ar, que apresenta uma condutividade térmica muito pequena ($k_{ar} = 0.0239 \ W/mK$) comparada com a da amostra (meio 2), podemos fazer a seguinte aproximação:

$$g = b \approx 0 \tag{2.60}$$

Usando a aproximação acima, podemos reescrever as constantes obtidas em 2.58:

$$\begin{cases}
A(p) = C(p) + D(p) + E(p) \\
C(p) = \gamma \left[e^{-\beta_2 L} - e^{-m_2 L} \right] \frac{E(p)}{H} \\
D(p) = \gamma \left[e^{-\beta_2 L} - e^{+m_2 L} \right] \frac{E(p)}{H} \\
G(p) = C(p)e^{+m_2 L} + D(p)e^{-m_2 L} + E(p)e^{-\beta_2 L} \\
B(p) = F(p) = 0
\end{cases}$$
(2.61)

е

$$H = e^{+m_2L} - e^{-m_2L} \tag{2.62}$$

Determinamos, então, a equação da temperatura para cada meio aplicando o conjunto das constantes obtidas acima na equação 2.52. As equações da temperatura obtidas não apresentam solução analítica e, assim, só podem ser resolvidas numericamente. A *fig.*2.14 mostra a distribuição radial da temperatura na amostra para diferentes valores do raio do feixe de excitação. Assim como na lente térmica, a temperatura é maior no centro do feixe de excitação tendendo a zero a medida que nos afastamos dele. O comportamento da temperatura ao longo da profundidade da amostra pode ser visto na *fig.*2.15, onde consideramos os valores mínimo e máximo do coeficiente de absorção óptica de nossas amostras em 514 nm (comprimento de onda do laser de excitação, ver *fig.*1.5). Vemos que a temperatura diminui com a penetração na amostra e que essa atenuação depende fortemente do coeficiente de absorção óptica da amostra.



Figura 2.14: Distribuição da temperatura em função da coordenada radial para diferentes valores do raio do feixe de excitação.



Figura 2.15: Distribuição da temperatura em função da profundidade na amostra para diferentes coeficientes de absorção óptica.

2.4 Cálculo do desvio do feixe luminoso

Quando um feixe luminoso passa por um meio que apresenta um gradiente do índice de refração (∇n), como é o caso do efeito miragem, ele sofre um desvio que pode ser calculado baseado na geometria da *fig.*2.16.

Aplicando-se a Lei de Snell temos:

$$n\sin(\varphi) = (n+\delta n)\sin(\varphi+\delta\varphi) \tag{2.63}$$

Porém, como $\delta \varphi \in \delta n$ são muito pequenos ($\delta \varphi \in \delta n \ll 1$), obtemos:



Figura 2.16: Esquema do desvio sofrido por um feixe luminoso.

$$\delta\varphi = -\frac{\delta n}{n}\frac{\sin\varphi}{\cos\varphi} \tag{2.64}$$

Mas δn pode ser escrito como sendo $\delta n = \nabla n \cdot d\vec{l}$, onde $d\vec{l}$ é o deslocamento do feixe luminoso. Assim, reescrevemos a equação 2.64:

$$\delta\varphi = -\frac{1}{n} \left| \nabla n \times d\vec{l} \right| \tag{2.65}$$

Para encontrarmos a deflexão total sofrida pelo feixe do laser, devemos fazer uma integral ao longo do caminho L. Chegamos, portanto, na expressão final para o desvio sofrido:

$$\Delta \vec{\varphi} = -\frac{1}{n} \left(\frac{dn}{dT} \right) \int_{L} \nabla T \times d\vec{l}$$
(2.66)

onde usamos o fato de que $\nabla n = \left(\frac{dn}{dT}\right) \nabla T$ e admitiu-se que n e $\frac{dn}{dT}$ são constantes ao longo de L.

A grandeza $\Delta \vec{\varphi}$ calculada na equação 2.66 é a contribuição das duas deflexões sofridas pelo feixe, a deflexão normal (φ_n) e a deflexão transversal (φ_t)(ver *fig.*2.12). Para encontrarmos a contribuição de cada uma delas separadamente, basta escrevermos ∇T em coordenadas cilíndricas e separá-las em termos das componentes. Então, obtemos:

$$\varphi_n = \frac{1}{n} \left(\frac{dn}{dT}\right) \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial T}{\partial z} dx \qquad (2.67)$$

e

$$\varphi_t = \frac{1}{n} \left(\frac{dn}{dT}\right) \int_{-\infty}^{+\infty} \sin\theta \frac{\partial T}{\partial r} dx \qquad (2.68)$$

Em nosso caso, o feixe do laser que será monitorado passa somente através do meio 1 paralelo à superfície da amostra. Então podemos obter (φ_n) e (φ_t) aplicando diretamente a expressão da temperatura do meio 1 (obtida na seção anterior) nas equações 2.67 e 2.68:

$$\varphi_n = \frac{2}{n} \left(\frac{dn}{dT}\right) \int_0^\infty A(p) m_1 e^{+m_1} \cos(py) dp \tag{2.69}$$

$$\varphi_t = -\frac{2}{n} \left(\frac{dn}{dT}\right) \int_0^\infty p A(p) e^{+m_1} \sin(py) dp \qquad (2.70)$$

onde A(p) (também obtido na seção anterior) é escrito explicitamente como:

$$A(p) = \frac{P_0 \beta_2}{2\pi k_2} \frac{1}{(m_2^2 - \beta_2^2)} \exp\left[-\frac{p^2 \omega_1^2}{8}\right] \left\{\frac{2\gamma e^{-\beta_2 L} - (1+\gamma)e^{-m_2 L} + (1-\gamma)e^{+m_2 L}}{e^{+m_2 L} - e^{-m_2 L}}\right\}$$
(2.71)

Nas figs.2.17 e 2.18 podemos ver um esboço do comportamento da amplitude e da fase do sinal detectado para o Efeito Miragem normal e transversal. Em nosso caso, a atenção será voltada para o Efeito Miragem normal, pois queremos medir a amplitude do sinal no centro do laser de excitação, ou seja, quando y = 0.

Através da *fig.*2.19, podemos ver que a desvio sofrido pelo feixe de prova será maior quando o feixe de excitação estiver sobre o mesmo, dependendo também do tamanho do raio do feixe de excitação. Essa deflexão também é influenciada pela distância entre o feixe de prova e a superfície da amostra (superfície aquecida), sendo atenuada a medida que distanciamos da amostra (*fig.*2.20). Além disso, como mostra a *fig.*2.21, a freqüência de modulação altera a maneira como o feixe de prova é desviado, principalmente quando o feixe de prova passa mais distante da superfície da amostra.



Figura 2.17: Curva característica da amplitude do Efeito Miragem (a) Normal e (b) Transversal.



Figura 2.18: Curva característica da fase do Efeito Miragem (a) Normal e (b) Transversal.



Figura 2.19: Amplitude da Deflexão Normal para o feixe de prova em função da distância entre os feixes para diferentes raios do laser de excitação.



Figura 2.20: Amplitude da Deflexão Normal para o feixe de prova em função da altura do mesmo em relação à superfície da amostra.



Figura 2.21: Amplitude da Deflexão Normal para o feixe de prova em função da freqüência de modulação do feixe de excitação.

Uma observação importante sobre o modelo desenvolvido para o efeito miragem é que até agora não falamos sobre as características do feixe de prova, ou seja, todo o tratamento baseou-se na consideração de que o feixe do laser de prova tivesse uma distribuição radial delta de Dirac. Na verdade, o feixe apresenta um certo raio R_p . Portanto, o sinal final medido será proporcional à média da deflexão nos diferentes pontos do feixe. Para amostras com simetria de translação (homogêneas), o efeito observado é equivalente à troca do feixe de excitação por um de raio efetivo dado por $R_{eff} = (R^2 + R_p^2)^{1/2}$ [22], ou seja, o resultado é um alargamento na curva como esboçado na fig.2.22



Figura 2.22: Influência do raio do laser de prova sobre a Amplitude da Deflexão Normal.

Capítulo 3

Montagens Experimentais

3.1 Esquema da montagem experimental para a lente térmica

O arranjo experimental usado para medidas de lente térmica pode ser visto na fig.3.1. Utilizamos a configuração que utiliza dois feixes de laser com diâmetros diferentes sobre a amostra. O laser que provoca o fenômeno de excitação de lente térmica, chamado laser de excitação, foi um laser de Ar^+ , 'Lexel model 95', operando em 514,5 nm. O laser que monitora a formação da lente térmica, chamado laser de prova, foi um laser de He - Ne, da marca 'Coherent', operando em 632,8 nm. O laser de prova deve ser de baixa potência para que não ocorra um fenômeno de lente térmica adicional devido à absorção do mesmo na amostra. As lentes L3 e L4 eram de 15 cm de distância focal. A incidência do laser de excitação na amostra foi controlada através de um obturador, com controle do tempo de exposição, acionado manualmente. Os espelhos E3, E4 e E5 são necessários para que o laser de prova percorra um grande caminho óptico antes de atingir o detetor. O filtro F1, da marca 'Oriel model 51310', bloqueia a passagem de luz para comprimento de onda inferiores a ~ 570 nm, assim, somente o feixe de prova consegue atingir o detector. Esse detector, que deve apresentar resposta linear para a variação de intensidade da luz incidente, baixo tempo de resposta e pequeno ruído, foi da marca 'New Focus model 0901'. O sistema de aquisição utilizado foi composto de um registrador 'Hewlett Packard model HP7090A' conectado a uma placa de comunicação do tipo 'GPIB' da marca 'STD' comandada por um programa compilado em 'DELPHI' num computador 'Pentium 166MHz'.



Figura 3.1: Esquema da montagem experimental para a lente térmica.

A lente L3 permite um ajuste fino nas direções vertical e horizontal do laser de excitação para maximizar o sinal de lente térmica e o obturador deve ser colocado no plano focal das lentes L1 e L2 (utilizamos lentes com 5 cm de distância focal) para garantir que todo o feixe do laser de excitação atravesse instantaneamente o obturador após o acionamento do mesmo.

Outra característica básica no experimento de lente térmica é a determinação dos parâmetros $m \in V$ (ver seções 2.2.3 e 2.2.4) logo após a geometria experimental ter sido estabelecida. É importante dizer que esses parâmetros são únicos para cada montagem e que a qualquer alteração da mesma devem ser recalculados.

3.2 Determinação dos parâmetros experimentais

Para determinarmos a posição e o raio da cintura do feixe, tanto para o laser de excitação quanto para o laser de prova, utilizamos um fotodiodo dotado de um "pinhole" de 10 μm de diâmetro o qual permitiu monitorar somente a intensidade do centro dos feixes. Esse fotodiodo foi posicionado de tal maneira que podia medir a intensidade em diferentes posições ao longo do eixo Z (fig.3.2) e através do ajuste da curva intensidade versus posição obtivemos os parâmetros.



Figura 3.2: Posicionamento do fotodiodo para medidas do raio do feixe do laser.

Podemos escrever as equações 2.4 e 2.33 de uma maneira mais geral em relação a posição, onde agora, $\omega = \omega(Z - Z_0)$. Assim, a intensidade de um feixe gaussiano ao longo do eixo Z é dada por [13]:

$$I(r) = \frac{2P_0}{\pi\omega^2} \exp\left(-\frac{2r^2}{\omega^2}\right) \tag{3.1}$$

e o raio para o feixe na posição Z é dado por [17]:

$$\omega^2 = \omega_{0p}^2 \left[1 + \left(\frac{Z - Z_0}{Z_c} \right)^2 \right]$$
(3.2)

onde ω_0 é o raio na cintura do feixe na posição Z_0 .

A potência no detetor é dada por:

$$P_{det}(Z - Z_0) = \int_0^\delta I(r) 2\pi r dr \approx \frac{2P_0\delta^2}{\omega^2}$$
(3.3)

onde δ é o raio do "pinhole" e $\delta^2 << \omega^2$.

Substituindo a equação 3.2 em 3.3, obtemos a expressão final para a potência no detetor:

$$P_{det}(Z - Z_0) \approx \frac{2P_0 \delta^2 / \omega_0^2}{1 + \left[(Z - Z_0) / Z_c \right]^2}$$
 (3.4)

Através de um ajuste pela equação 3.4 encontramos diretamente a cintura do feixe (Z_0) e o raio na cintura será obtido através da distância confocal (Z_c) , também obtida pelo ajuste, dada por [17]:

$$Z_c = \frac{\pi \omega_0^2}{\lambda} \tag{3.5}$$

onde λ é o comprimento de onda do laser.

As figs.3.3 e 3.4 mostram os ajustes obtidos para o laser de excitação e para o laser de prova, respectivamente. A partir desses ajustes, obtemos os parâmetros contidos na tabela 3.1, onde também se encontram informações sobre as potências dos lasers utilizados.

Potência do laser de excitação na amostra	\sim 40 a 500 mW
Potência do laser de prova na amostra	$\sim 9 \ mW$
Raio do feixe de excitação na amostra (ω_1)	$52 \ \mu m$
Raio do feixe de prova na amostra (ω_{1p})	159 μm
m	9, 3
V	1,9

Tabela 3.1: Parâmetros experimentais da lente térmica.



Figura 3.3: Perfil de intensidade para o laser de excitação ao longo do eixo Z.



Figura 3.4: Perfil de intensidade para o laser de prova ao longo do eixo Z.

3.3 Esquema da montagem experimental para o efeito miragem

O arranjo experimental utilizado para medidas de efeito miragem pode ser visto na fig.3.5. O laser de excitação foi o mesmo usado na lente térmica e o laser de prova foi também de He - Ne porém da marca 'Uniphase model 1135'. Os comprimentos de onda dos lasers foram os mesmos usados na lente térmica. Um chopper da marca 'EG&G Instruments model 650', capaz de operar entre 10 Hz e 3 kHz, foi usado para modular o laser de excitação que atingia a amostra focalizado pela lente L1 com distância focal de 15 cm. O laser de prova, também focalizado na amostra através da lente L2 com distância focal de 15 cm, atingia o detector composto de um sensor de 4 quadrantes.



Figura 3.5: Esquema da montagem experimental para o efeito miragem.

Um sistema de translação com motor DC da '*Newport model UE16cc*' foi usado para controlar a posição, em relação ao centro do feixe de prova, em que o laser de excitação

atingia a amostra. Além disso, os espelhos E1, E2 e E3 foram necessários para garantir a perpendiculariedade entre o laser de excitação e o laser de prova na posição da amostra.

A estrutura onde a amostra foi posicionada pode ser vista na *fig.*3.6. Como nossas amostras eram opticamente transparentes, essa estrutura foi necessária pois, assim, a luz que atravessasse a amostra não seria reabsorvida após a reflexão no suporte de alumínio. Tal fato está garantido pelo uso do acrílico alaranjado, capaz de absorver intensamente no comprimento de onda do feixe de excitação. Além disso, é necessário uma certa distância entre o acrílico e a superfície inferior da amostra (em nosso caso, essa distância foi em torno de 1 *cm*) para que não ocorra nenhuma contribuição térmica no sinal provocada pela absorção no acrílico.

O sistema de aquisição utilizado foi composto de um *lock-in 'Stanford model SR530'* conectado a uma placa de comunicação do tipo '*GPIB*' comandada por instruções de código compilados em '*QBASIC*' num computador '*Pentium 166MHz*'.



Figura 3.6: Esquema da estrutura onde a amostra é posicionada.

Capítulo 4

Resultados Experimentais e Discussão

4.1 Resultados obtidos com a técnica da lente térmica

Durante as medidas de lente térmica, detectamos a presença de um comportamento anômalo para as nossas amostras. Tal comportamento foi comprovado mais tarde através das medidas de efeito miragem. Embora essa anomalia apareça em ambas as técnicas, existem certas condições em que o modelo matemático desenvolvido continua válido. Sendo assim, dividiremos esta seção em comportamento normal, que ocorre para baixas potências do laser de excitação e para curtos tempos de medidas, e comportamento anômalo, que occore para altas potências do laser de excitação e/ou para longos tempos de medidas.

4.1.1 Comportamento normal

A *fig.*4.1 mostra uma curva de lente térmica para a amostra de 65 *min* de tempo de tratamento térmico quando a potência do laser de excitação sobre a amostra foi de

430 mW. Os valores obtidos para I_0 , $t_c \in \theta$ vieram através do ajuste da curva experimental pela equação 2.44. A nossa atenção está voltada para os valores dos parâmetros $t_c \in \theta$ de onde podemos obter informações sobre a amostra como a difusividade térmica (α) e a variação do índice de refração com a temperatura (dn/dT) (ver equações 2.10 e 2.14). Assim, para se obter valores confiáveis desses parâmetros, o processo de obtenção dos mesmos consistiu em se realizar medidas seqüênciais (as quais chamaremos de disparos, ou seja, cada disparo equivale a uma medida), separadas por um intervalo de tempo de 2 min, de onde calculou-se a média e o desvio padrão. Esse mesmo processo foi feito para diferentes potências do laser de excitação e, só então, através da análise dos gráficos de t_c $e \theta$ em função da potência, obtivemos as características da amostra.



Figura 4.1: Curva de lente térmica e seu ajuste realizados para a amostra de 65 min quando a potência do laser de excitação sobre a amostra foi de 430 mW.

Seguindo como exemplo a amostra de 65 min, a difusividade térmica foi obtida a partir da média de t_c em baixas potências, região em que este permaneceu quase constante (fig.4.2). Os ajustes foram feitos para tempos indo de zero a 15 ms. Adiante veremos porque este procedimento não é válido para potências mais altas. O comportamento da difusividade térmica em função do tempo de tratamento pode ser visto na *fig.*4.3. Percebemos que o valor de α permanece quase constante para tempos de tratamentos inferiores a 360 *min* e sofre um pequeno acréscimo quando o tempo de tratamento aumenta. É claro que este comportamento é apenas sugestivo e para assegurarmos que esta alteração realmente acontece, deveríamos obter resultados com um número maior de amostra nesse intervalo.



Figura 4.2: Comportamento de t_c em função da potência para a amostra de 65 min.


Figura 4.3: Comportamento de α em função do tempo de tratamento térmico. A linha contínua é uma B-Spline.

Vimos na seção 2.2.3 que θ depende linearmente da potência:

$$\theta = -\frac{\beta L}{k\lambda_p} \left(\frac{dn}{dT}\right) P_0 \tag{4.1}$$

Então, através de uma regressão linear (fig.4.4), podemos obter uma grandeza proporcional ao (dn/dT) da amostra:

$$\frac{\beta}{k} \left(\frac{dn}{dT}\right) = -\frac{A\lambda_p}{L} \tag{4.2}$$

onde A é o coeficiente angular obtido pelo ajuste.

A lineariedade entre θ e P_0 é satisfeita se a potência sobre a amostra for de até aproximadamente 150 mW. Após esse valor, somente as amostras com curtos tempos de tratamento térmico (amostras de 20 e 65 min) mantêm essa mesma dependência. A



Figura 4.4: Comportamento de θ em função da potência para a amostra de 65 min.

tabela 4.1 mostra os valores obtidos para o coeficiente angular (A) para as diferentes amostras.

Os valores de L e de λ_p são conhecidos. Apesar de também conhecermos o valor de β (fig.1.5), não o substituiremos diretamente em 4.2 e sim a razão entre β e k obtida em outro trabalho [23] a partir do espectro do sinal fotoacústico para essas amostras (fig.4.5). Nesse caso, o sinal fotoacústico é dado por:

$$S_{Fotoacustico} \propto I_0 \frac{\beta}{k} \left(\frac{\alpha}{i2\pi f} \right)$$
 (4.3)

de forma que:

$$\frac{\beta}{k} \propto \frac{S_{Fotoacustico}}{\alpha} \tag{4.4}$$

Portanto, podemos escrever:

$$\frac{dn}{dT} \propto -\frac{A\lambda_p}{L} \frac{\alpha}{S_{Fotoacustico}}$$
(4.5)

A fig.4.6 mostra os valores relativos de $(-A\lambda_p\alpha/LS_{Fotoacustico})$ em função do tempo de tratamento térmico onde os valores do sinal fotoacústico foram extraídos dos espectros, no comprimento de onda do laser de excitação (514, 5 nm).

Amostra	Coeficiente	Amostra	Coeficiente
	Angular $(10^{-1}/W)$		Angular $(10^{-1}/W)$
20 min	-(3,8+0,04)	300 min	-(30,3+1,2)
65 min	-(9,48+0,09)	360 min	-(15,9+0,7)
150 min	-(17,6+0,2)	480 min	-(12,8+0,7)
255 min	-(21,3+0,3)		

Tabela 4.1: Valores para o coeficiente angular de θ em função de P_0 para as diferentes amostras.



Figura 4.5: Espectro fotoacústico para diferentes tempos de tratamento térmico em vidros dopados com CdTe.



Figura 4.6: Comportamento de $(-A\lambda_p\alpha/LS_{Fotoacustico})$ em função do tempo de tratamento térmico.

Uma análise simplificada do comportamento de dn/dT consiste em considerar que o efeito da temperatura na função dielétrica do material seja o de deslocar o centro das ressonâncias para comprimentos de onda maiores [24].

4.1.2 Comportamento anômalo

Baseado na *fig.*4.7, fica evidente que algum outro fenômeno está ocorrendo simultaneamente ao fenômeno de lente térmica em amostras com maiores tempos de tratamento térmico. O sinal medido pelo detector deveria permanecer no estado estacionário indefinidamente, porém há uma queda do sinal para amostras tratadas por longos períodos. Este fenômeno é bem acentuado para a região em que se deu a saturação de θ em função da potência. Outra característica importante que este gráfico apresenta é a diferença entre as medidas. Neste caso, a amplitude da lente térmica aumentou ao longo de cada medida. Este comportamento indica que está ocorrendo algum efeito cumulativo, possivelmente fruto de processos de deexcitação com tempos característicos muito longos. Isto já foi observado neste tipo de material [25].

Para as curvas de lente térmica onde esse comportamento foi observado, os ajustes foram realizados para tempos indo de zero até o ponto onde iniciava-se a queda (por exemplo, no caso na *fig.*4.7 foi por volta dos 12 ms).

Quando o tempo de tratamento térmico das amostras cresce, verificamos que a dependência linear entre θ e P_0 não é satisfeita, como mostra a *fig.*4.8 onde o tempo de tratamento térmico da amostra foi de 300 *min*. A lineariedade é satisfeita apenas para potências baixas e a medida em que a potência aumenta, θ tende à uma saturação (como sugere a curva tracejada).



Figura 4.7: Curva característica de lente térmica para a amostra de 300 *min* quando a potência do laser de excitação sobre a amostra foi de 430 *min*. Os disparos foram feitos com intervalos de 2 *min*.



Figura 4.8: Comportamento de θ em função da potência para a amostra de 300 min.

Podemos ver através da *fig.*4.9 que, mesmo quando o tempo de exposição (neste caso, de aproximadamente 150 ms) ao laser de excitação para uma potência alta é longo, amostras com curtos tempos de tratamento térmico não apresentam a queda do sinal de lente térmica. Entretanto, se for feita a superposição da curva de subida sobre a curva de descida (*fig.*4.10) notamos uma pequena diferença para tempos de medida longos, mostrando que o efeito também está presente neste caso. É claro que para amostras com curtos tempos de tratamento térmico, o efeito ocorre de forma bem mais amena, de modo que se o tempo de exposição ao laser de excitação for curto e a potência do mesmo for baixa, o efeito não causa grandes interferências no processo de medida, daí o fato da escolha do intervalo para se obter a difusividade térmica da amostra a partir de t_c .



Figura 4.9: Curva de lente térmica para a amostra de 65 min sob o efeito prolongado (~150 ms) do laser de excitação com 350 mW de potência.



Figura 4.10: Superposição entre as curvas de subida e de descida para a amostra de 65 min.

Se analisarmos, agora, o sinal de lente térmica em função do tempo, para as amostras com tempos de tratamento térmico maiores (255 min a 480 min), sob o efeito prolongado (dezenas ou centenas de ms) do laser de excitação, encontramos o comportamento geral exemplificado nos gráficos da fig.4.11. Em todas as medidas, logo após o laser de excitação atingir a amostra (representado no gráfico pela seta ON) o sinal cresce, devido ao efeito de lente térmica. Em seguida há uma queda do sinal para níveis inferiores ao inicial (antes da incidência do laser de excitação). Uma vez que o laser de excitação é desligado (OFF), o sinal volta a crescer, passa sempre por um máximo, e depois de um longo tempo decresce novamente para o nível inicial.



Figura 4.11: Comportamento do sinal de lente térmica em função do tempo sob o efeito prolongado do laser de excitação com potências altas para a amostra de (a) 300 min e
(b) 360 min.

Uma possível explicação para o comportamento anômalo presenciado durante este trabalho seria a saturação dos níveis de energia eletrônicos dos pontos quânticos. Esta saturação pode ser causada por fortes taxas de injeção de fótons (alta intensidade do laser de excitação) durante longos períodos, se o tempo de recombinação dos portadores for suficientemente longo. Esta situação pode ocorrer se o mecanismo de recombinação envolver uma série de estados de superfície dos nanocristais (estados de defeitos) [25]. Alguns destes estados podem ter tempo de vida muito longo, levando à saturação do estado eletrônico excitado.

A fig.4.12 mostra como n, que está relacionado com a constante dielétrica do material (K) [26], diminui para freqüências baixas quando uma banda de absorção é suprimida. A curva em preto mostra a superposição de duas ressonâncias e a curva em vermelho mostra somente a primeira delas. Podemos ver a diminuição de $Re \ K$ e por consequência o decréscimo de n em baixas freqüências. No nosso caso, as freqüências de absorção do ponto quântico estão sempre acima daquela do laser de prova (632, 8 nm). Desta forma, a supressão da absorção em 514, 5 nm (laser de excitação) produz uma redução de n em 632, 8 nm, o que faz com que a lente formada na amostra torne-se divergente, resultando num decréscimo do sinal.

Outro efeito decorrente da saturação da absorção é a diminuição da taxa de geração de calor, o que diminuiria o efeito da lente térmica com o passar do tempo, reforçando a queda no sinal medido.

Ao desligarmos o laser de excitação, os estados eletrônicos são depopulados e o índice de refração é então restabelecido. O calor gerado pela recombinação dos portadores restabelece a lente térmica que é desfeita em seguida.



Figura 4.12: Partes real e imaginária da constante dielétrica (K) na vizinhança de duas ressonâncias (curva preta) e somente para a primeira delas (curva vermelha).

4.2 Resultados obtidos com a técnica do efeito miragem

O comportamento não-linear obtido para o parâmetro θ em função da potência do laser de excitação não é previsto no modelo discutido no capítulo 2. Vimos que θ é diretamente proporcional ao coeficiente de absorção óptica (β) e à variação do índice de refração com a temperatura (dn/dT), ambos da amostra, que talvez sejam as possíveis grandezas modificadas pelo aumento da potência do laser de excitação. A utilização da técnica do efeito miragem, acompanhada da técnica da lente térmica, serve para excluir alterações ocorridas no (dn/dT) da amostra, ou seja, ambas as técnicas dependem do β da amostra, mas só a técnica da lente térmica depende do (dn/dT) da mesma. Esta comparação entre as técnicas pode ser melhor esclarecida através da tabela 4.2.

Lente Térmica	β da amostra	
	$\left(\frac{dn}{dT}\right)$ da amostra	
Efeito Miragem	β da amostra	
	$\left(\frac{dn}{dT}\right)$ do ar	

Tabela 4.2: Principais características entre a técnica da lente térmica e a técnica do efeito miragem.

O sinal do efeito miragem é diretamente proporcional ao desvio sofrido pelo feixe do laser de prova (φ):

Sinal Efeito Miragem
$$\propto \varphi$$
 (4.6)

Vimos (seção 2.4) que φ depende linearmente da potência do laser de excitação sobre a amostra (P_0):

$$\varphi \propto P_0$$
 (4.7)

Sendo assim, podemos escrever a dependência entre o sinal do efeito miragem e a potência sobre a amostra como:

$$Sinal \ Efeito \ Miragem = constante \times P_0 \tag{4.8}$$

As medidas de efeito miragem realizadas em amostras com diferentes tempos de tratamento térmico, na freqüência de 10 Hz (fig.4.13), mostram que o comportamento linear obtido entre o sinal e a potência sobre a amostra (equação 4.8) só é satisfeito em amostras com baixos tempos de tratamento térmico (amostra de 20 e 65 min). Vemos que quando o tempo de tratamento das amostras cresce, aparece um comportamento de saturação do sinal para potências altas. Tal comportamento indica que a alteração provocada na amostra devido ao laser de excitação está relacionada com o coeficiente de absorção óptica da mesma (embora isto não descarte a possibilidade da alteração também no dn/dT).



Figura 4.13: Amplitude do sinal do efeito miragem em função da potência do laser de excitação modulado a 10 Hz para amostras com diferentes tempos de tratamento térmico.

A fig.4.14 mostra medidas de efeito miragem com o laser de excitação modulado em 3 kHz. Vemos que o comportamento linear para as amostras com curtos tempos de tratamento térmico (amostra de 20 e 65 min) é mantido. Além disso, a tendência de saturação é reduzida. Este comportamento é compatível com aquele da fig.4.7, onde se observou a saturação e queda no sinal de lente térmica para tempos longos. Esta queda é detectada na medida em baixa freqüência (10 Hz, 100 ms de amostragem), e não é detectada em altas freqüências (3 kHz, 0, 3 ms de amostragem).

Em suma, fica claro a partir das medidas de efeito miragem que além da modificação no dn/dT da amostra, o uso de altas potências do laser de excitação resulta num menor rendimento da produção de calor nas amostras tratadas por longos tempos (menor quan-



tidade de calor gerado para uma dada quantidade de energia incidente).

Figura 4.14: Amplitude do sinal do efeito miragem em função da potência do laser de excitação modulado a 3 kHz para amostras com diferentes tempos de tratamento térmico.

Capítulo 5

Conclusões e Perspectivas

Nesse trabalho, estudamos o comportamento de vidros dopados com nanocristais de CdTe em função da potência do laser de excitação, utilizando a técnica da lente térmica. Obtivemos a difusividade térmica (α) da amostra e o comportamento da variação do índice de refração da mesma com a temperatura (dn/dT), ambos em função do tempo de tratamento térmico ao qual as amostras foram submetidas. Vimos que a difusividade se manteve aproximadamente constante com o tempo de tratamento, apresentando um ligeiro aumento quando esse tempo foi maior que 360 min. O comportamento de dn/dT só foi possível ser obtido com os dados da espectroscopia fotoacústica obtidos em outro trabalho [23].

Encontramos um efeito anômalo, não descrito pelo modelo utilizado, quando as amostras foram submetidas a altas potências e/ou a longos tempos de exposição ao laser. Uma possível explicação para o efeito observado é a saturação dos níveis de energia eletrônicos dos pontos quânticos. Isto leva à redução do índice de refração no comprimento de onda do laser de prova.

Medidas de efeito miragem mostraram que também há um efeito de saturação nos processos de geração de calor na amostra, de forma que o comportamento anômalo do sinal de lente térmica não deve ser completamente explicado a partir da mudança no índice de refração.

Como sequência do estudo dessas amostras, é necessário realizar medidas simultâneas de absorção, transmissão e luminescência para uma contabilização do balanço de energia. Medidas sistemáticas em função da freqüência de modulação (efeito miragem) podem dar informação sobre a dinâmica de recombinação dos portadores. Finalmente, o uso de diferentes comprimentos de onda de excitação e prova permitiriam a comprovação das hipóteses aqui levantadas.

Referências Bibliográficas

- J.M.M. Rios, Estudo de relaxações ultra-rápidas em vidros dopados com CdTe, Tese de Doutorado, Instituto de Física 'Gleb Wataghin', Unicamp (1993).
- [2] C.R.M. de Oliveira, Estudo de confinamento quântico em semicondutores II-IV: poços quânticos e pontos quânticos, Tese de Doutorado, Instituto de Física 'Gleb Wataghin', Unicamp (1995).
- [3] L. Liu and S.H. Risbud, Quantum-dot size-distribution analysis and precipitation stages in semiconductor doped glasses, Journal of Applied Physics 68, 28-32 (1990).
- [4] L.C. Barbosa, V.C.S. Reynoso et al, CdTe quantum dots by melt heat treatment in borosilicate glasses, Journal of Non-Crystalline Solids 219, 205-211 (1997).
- [5] W.A.A. Espinoza, Absorção óptica e fotoluminescência em pontos quânticos de CdTe em vidros dopados, Tese de Mestrado, Instituto de Física 'Gleb Wataghin', Unicamp (1996).
- [6] G.E. Tudury, Medidas de propriedades não lineares resolvidas no tempo em vidros dopados com pontos quânticos semicondutores, Tese de Doutorado, Instituto de Física 'Gleb Wataghin', Unicamp (2001).

- [7] W.L. Moreira, Síntese e estabilização de pontos quânticos coloidais de semicondutores II-VI e IV-VI, Tese de Mestrado, Instituto de Física 'Gleb Wataghin', Unicamp (In Press).
- [8] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu and F. Laloë, *Quantum mechanics*, John Wiley & Sons, New York (1977).
- [9] G.B. Arfken and H.J. Weber, *Mathematical methods for physists*, 5th Ed. Academic Press, California (2001).
- [10] N.W. Ashcroft and N.D. Mermin, *Solid state physics*.
- [11] A.A.R. Neves, Nanocristais coloidais de semicondutores II-VI e IV-VI, Tese de Mestrado, Instituto de Física 'Gleb Wataghin', Unicamp (2002).
- [12] J.P. Gordon, R.C.C. Leite, R.S. Moore and J.R. Whinnery, *Long-transient effects* in lasers with inserted liquid samples, Journal of Applied Physics 36, 3-8 (1965).
- [13] S.J. Sheldon, L.V. Knight and J.M. Thorne, *Laser-induced thermal lens effect:* a new theoretical model, Applied Optics 21, 1633-1668 (1982).
- [14] J. Shen and R.D. Snook, A radial finite model of thermal lens spectrometry and the influence of sample radius upon the validity of the radial infinite model, Journal of Applied Physics 73, 5286-5288 (1993).
- [15] M.L. Baesso, J. Shen and R.D. Snook, Mode-mismatched thermal lens determination of temperature coefficient of optical path length in soda lime glass at different wavelengths, Journal of Applied Physics 75, 3732-3737 (1994).
- [16] H.S. Carslaw and J. Jaerger, Conduction of heat in solids, 2nd Ed. Clarendon Press, Oxford (1959).

- [17] A.E. Siegman, An introduction to lasers and masers, Ed. McGraw-Hill, New York (1971).
- [18] J.R.D. Pereira, Espectroscopia de lente térmica: propriedades térmicas de cristais líquidos, Tese de Mestrado, Instituto de Física 'Gleb Wataghin', Unicamp (1998).
- [19] A.C. Boccara, D. Fournier and J. Badoz, *Thermo-optical spectroscopy:* detection by the 'mirage effect', Applied Physics Letters 36, 130-132 (1980).
- [20] M. Woelker, B.K. Bein, J. Pelzl and H.G. Walther, Contributions to the technique and interpretation of the photothermal beam deflection experiment, Journal of Applied Physics 70, 603-610 (1991).
- [21] W.B. Jackson, N.M. Amer, A.C. Boccara and D. Fournier, *Photothermal deflection spectroscopy and detection*, Applied Optics 20, 1333-1344 (1994).
- [22] K.R. Grice, L.J. Inglhart, L.D. Favro et al, Thermal wave imaging of closed cracks in opaque solids, Journal of Applied Physics 54, 6245-6255 (1983).
- [23] V.L da Silva, Medidas de lente térmica em vidros borossilicato com pontos quânticos de CdTe, Tese de Mestrado, Instituto de Física 'Gleb Wataghin', Unicamp (In Press).
- [24] V.L. da Silva, R.C. Mesquita et al, Thermal diffusivity and photoacoustic spectroscopy measurements in CdTe quantum dots borosilicate glasses, Journal de Physique IV 125, 273-276 (2005).
- [25] L.A. Padilha, A.A.R. Neves et al, Recombination processes in CdTe quantumdot-doped glasses, Applied Physics Letters 85, 3256-3258 (2004).
- [26] J.R. Reitz, F.J. Milford and R.W. Christy, *Fundamentos da teoria eletro-magnética*, 7th Ed. Editora Campus (1982).