

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Medidas de Lente Térmica em vidros borossilicato
com pontos quânticos de CdTe

Vagner Luiz da Silva

Orientador: Prof. Dr. Antonio Manoel Mansanares

UNICAMP

IFGW

Campinas, São Paulo

5 de janeiro de 2006

“Mistérios não necessariamente são milagres.”

Goethe.

Agradecimentos

A Deus, por chegar até aqui, mesmo apesar dos meus erros e tropeços.

Aos meus pais que distante, nunca deixaram de me apoiar, mesmo nos momentos de dificuldade.

Ao Prof. Antonio Mansanares pela orientação.

Ao Prof. Barbosa pelos vidros dopados.

Um especial agradecimento para a Dinah e ao Rickson pela paciência para ler a tese. A todos os colegas de grupo, e ao prof. Edson pela agradável convivência e aos inúmeros cafés à tarde.

Para os meus amigos do IFGW, com os quais compartilhei momentos de muita descontração.

À CAPES que me apoiou economicamente para que eu pudesse desenvolver minha pesquisa no IFGW.

Sumário

Resumo	1
Abstract	4
Apresentação	5
1 Fundamentos Teóricos	7
1.1 Introdução	7
1.2 Modelo Lente Térmica aberrante 2D infinito	11
1.2.1 Aumento de temperatura na amostra	11
1.2.2 Variação no índice de refração	14
1.2.3 Propagação do laser de prova até o detector	15
1.2.4 Intensidade do laser de prova no detector	20
1.2.5 Forma da curva para o sinal de lente térmica	24
1.2.6 Considerações sobre a validade do modelo	26
1.3 O efeito fotoacústico	27

1.3.1	Modelo de Rosencwaig e Gersho para o sinal fotoacústico	27
2	Material e Métodos	32
2.1	Montagem Experimental de Lente Térmica	32
2.1.1	Determinação dos parâmetros experimentais	35
2.2	Montagem Experimental de Fotoacústica	39
2.3	Medidas de Transmitância	40
2.4	Amostras	41
2.4.1	Características de vidros com pontos quânticos [18]	41
2.4.2	Preparação das amostras	48
3	Resultados e Discussão	54
3.1	Resultados de Fotoacústica e Transmitância	54
3.2	Resultados de Lente Térmica	57
3.2.1	Difusividade Térmica	58
3.2.2	dn/dT	61
4	Conclusões e Perspectivas	68
	Bibliografia	70

Lista de Figuras

1.1	Montagem experimental para a configuração de um feixe de modo casado	9
1.2	Esquema experimental para a espectroscopia de lente térmica com o uso de dois feixes laser: (a) modo casado e (b) modo descasado.	10
1.3	Distribuição de temperatura em função da coordenada radial	14
1.4	Diagrama representando o percurso das frentes de onda após a saída da amostra até o plano de entrada do detector	18
1.5	Representação dos dois feixes laser na amostra para a configuração de modo descasado. A amostra fica na cintura do laser de excitação z_1 , e na posição confocal do laser de prova	19
1.6	Simulação numérica, usando a equação 1.36 para a variação do sinal de lente térmica em uma amostra com $dn/dT > 0$, para diferentes valores de t_c	24
1.7	Simulação numérica, usando a equação (1.36), para a variação do sinal de lente térmica em uma amostra com $dn/dT > 0$, para diferentes valores de θ	25
1.8	Geometria de uma célula fotoacústica	28

2.1	Montagem experimental de lente térmica	33
2.2	Perfil de intensidade do feixe de prova ao longo do eixo z	37
2.3	Perfil de intensidade do feixe de excitação ao longo do eixo z	38
2.4	Montagem experimental de fotoacústica	40
2.5	Descrição esquemática das mudanças de densidade de energia em função do confinamento quântico	44
2.6	Esquema do espectro de energia de um semiconductor (esquerda). As ener- gias de elétrons e buracos num ponto quântico estão representadas no lado direito da figura	45
2.7	Diagrama esquemático de nanoestruturas semicondutoras de $CdTe$ (repre- sentados em círculos vermelhos) embebidas no vidro [18].	49
3.1	Espectros fotoacústicos para amostras tratadas a 540^0C para 20 (curva na base) 65, 150, 255, 300, 360 e 480 min (curva no topo)	55
3.2	Espectros de Transmitância	56
3.3	Sinal de lente térmica para as amostras tratadas por 20 min e 300 min. Potência do laser de excitação: 300 mW	59
3.4	Difusividade térmica das amostras como função do tempo de tratamento térmico a 540^0C , determinada através das medidas de lente térmica.	60
3.5	Valores de θ normalizados	63

3.6	Índice de refração calculado a partir da equação 3.8 para os dois valores de λ_0 e para $\left(\frac{\lambda_0}{\lambda_p}\right) = 1$	64
3.7	Diferença Δn entre as curvas da figura 3.6 e a derivada numérica do índice de refração em relação a $\left(\frac{\lambda}{\lambda_0}\right)$	65
3.8	Valores de θ normalizados e a derivada da transmitância T_{trans} com respeito ao comprimento de onda como função do período de tratamento térmico	67

Lista de Tabelas

2.1	Parâmetros experimentais de lente térmica	39
2.2	Espessuras das amostras	53
3.1	Valores médios de t_c e θ ajustados para cada amostra.	58

Resumo

Os vidros dopados com semicondutores são objeto de grande interesse como materiais ópticos não lineares e estudos intensivos acerca dos efeitos de confinamento quântico e não linearidade ótica tem sido realizados. Apesar do grande interesse nas propriedades óticas desses materiais, os dados térmicos e opto-térmicos são ainda escassos e raros. Neste trabalho utilizamos a espectroscopia de lente térmica na configuração de modo descasado para determinar a difusividade térmica e o comportamento do coeficiente de temperatura do índice de refração dn/dT em amostras de vidros de borossilicato dopados com $CdTe$. As amostras estudadas foram vidros tratados termicamente a $540^{\circ}C$ para períodos de 20, 65, 150, 255, 300, 360 e 480 min. Também foram realizados espectros fotoacústicos com estas amostras.

Para os espectros fotoacústicos notamos que as amostras tratadas para 20 e 65 min são quase transparentes na faixa do visível, apresentando banda de absorção no ultravioleta, característica de dielétricos tais como esses vidros. Para amostras tratadas a 150 min ou mais, aparece uma banda de absorção adicional no visível, e que se desloca para comprimentos de onda mais longos com o tempo de tratamento. Esta banda é

consequência dos efeitos de confinamento quântico do elétron, associado à existência de nanocristais de CdTe no vidro.

Os resultados de lente térmica mostraram os valores de difusividade térmica encontrados em função do tratamento térmico das amostras. Estes valores são próximos à difusividade térmica de vidros de borossilicato relatados na literatura e mostram uma diminuição pequena do parâmetro térmico para amostras tratadas para longos períodos. Este efeito pode ser causado pela perturbação na propagação de calor introduzida pelos pontos quânticos. O comportamento de dn/dT (em 632,8 nm) obtido das medidas de Lente Térmica, devidamente normalizados pelo Sinal Fotoacústico, mostrou clara correlação com a evolução das bandas de absorção em função da temperatura de tratamento, indicando que o efeito da modulação térmica se dá principalmente através do deslocamento da banda de absorção.

Abstract

Glasses doped with semiconductors are of great interest as non-linear optical materials, and intensive studies on quantum confinement and non-linear optics in these structures have been carried out. Despite the importance of their optical properties, thermal and opto-thermal properties are still not well characterized in these materials. In this work we used the thermal lens technique to determine the thermal diffusivity and the behavior of the temperature coefficient of the refractive index, dn/dT , in CdTe quantum dots borosilicate glasses. Samples annealed at 540°C for 20, 65, 150, 255, 300, 360 and 480 min were investigated. Optical absorption spectra were also determined using photoacoustic technique.

The photoacoustic spectra for the samples treated for 20 and 65 min did not show significant absorption in the visible range, presenting only the well known UV band of glasses. The samples treated for 150 min and further presented an additional band in the visible, which shifts up to long wavelengths with annealing. This band arises in the quantum confinement in the CdTe nanocrystals dispersed in the glass matrix.

Thermal lens measurements allowed the determination of the thermal diffusivity of the

samples as a function of the thermal treatment. The found values are in good agreement with literature data for borosilicate glasses, and present a slight decrease for samples treated for long periods. This decrease can be related to the perturbation introduced by the CdTe aggregates in the heat propagation. Finally, the behavior of dn/dT (at 632,8 nm) obtained through thermal lens measurements showed a net correlation with the evolution of the absorption bands with thermal treatment. This indicates that the effect of the thermal modulation is dominated by the shift of the absorption band to longer wavelengths.

Apresentação

A Espectroscopia de Lente Térmica (TLS) é uma técnica sensível, não destrutiva e eficaz na investigação de materiais transparentes, fornecendo informações de suas propriedades ópticas e térmicas. Ela pertence a uma família de técnicas, chamadas Técnicas Fototérmicas que têm em comum a detecção do calor gerado na amostra após absorção de luz. Estas técnicas diferem entre si pela forma de detecção da onda de calor gerada. A mais tradicional delas é a Espectroscopia Fotoacústica (PAS), que detecta a variação de pressão numa câmara fechada contendo a amostra. Podemos citar também a Radiometria Infravermelha e as técnicas baseadas na detecção de deformações (por expansão térmica) na amostra, seja pelo desvio de um feixe laser ou pelo uso de um detector piezoelétrico. Outras técnicas fototérmicas baseiam-se de um modo geral na dependência entre o índice de refração e a temperatura, como é o caso do Efeito Miragem, da Reflexão Fototérmica e da Espectroscopia de Lente Térmica. Cada uma destas técnicas é apropriada para o estudo de amostras que possuem certas propriedades tais como: opacidade, transparência, espalhamento de luz, etc.

Este trabalho tem como objetivo explorar a técnica de Lente Térmica (TL) para a

determinação da difusividade térmica e do comportamento do coeficiente de temperatura do índice de refração (dn/dT) de vidros de borossilicato dopados com semicondutores ($CdTe$). Essa técnica permite medir simultaneamente a difusividade térmica e o coeficiente (dn/dT). No entanto, a completa determinação deste último depende de parâmetros como a condutividade térmica e o coeficiente de absorção óptica. Assim medidas de PAS foram usadas para complementar a caracterização opto-térmica do material, permitindo a obtenção do comportamento de (dn/dT).

A configuração experimental usada foi a de modo descasado, por ter se mostrado em trabalhos anteriores [1, 13], a mais sensível. A formação da lente térmica foi acompanhada em domínio temporal após a incidência do feixe laser de excitação na amostra. As curvas experimentais obtidas foram ajustadas por uma expressão analítica derivada do modelo de lente aberrante.

No Capítulo 1 apresentamos o modelo aberrante utilizado neste trabalho. Além das expressões analíticas são apresentados resultados de simulações numéricas que mostram a evolução temporal da lente térmica, bem como considerações sobre a validade do modelo. No Capítulo 2 temos a montagem experimental para a TLS e para a PAS e descrevemos como foram produzidas as amostras utilizadas neste trabalho. No Capítulo 3 mostramos as medidas realizadas com as técnicas de lente térmica e fotoacústica e a análise dos resultados baseados na difusividade térmica ($\alpha = \frac{k}{\rho c}$) e na variação do índice de refração com a temperatura (dn/dT). Por fim apresentamos no Capítulo 4 as conclusões do trabalho e as perspectivas nesta linha de pesquisa.

Capítulo 1

Fundamentos Teóricos

1.1 Introdução

A Espectroscopia de Lente Térmica TLS tem como ponto de partida a incidência de um feixe laser de perfil gaussiano em um meio absorvedor. A energia do feixe laser, ao ser absorvida, produz aquecimento na região iluminada, e como a intensidade é maior em seu centro, uma distribuição radial de temperatura é criada, produzindo uma variação no índice de refração em função do aquecimento, e consequentemente variando o caminho óptico percorrido pelo laser. Isto faz com que a região iluminada se comporte como uma lente que poderá mudar a intensidade do centro do feixe laser. Esta mudança depende das propriedades ópticas e térmicas do material analisado, tais como o coeficiente de absorção óptica, o coeficiente de temperatura do índice de refração (dn/dT), a condutividade e a difusividade térmica. A formação da lente térmica ocorre através de um transiente

que é da ordem de milissegundos para a montagem experimental utilizada. Este é o tempo necessário para que o fluxo de calor da região iluminada para a vizinhança torne-se estacionário. Existem dois métodos para se monitorar a intensidade do feixe laser depois de passar pela lente térmica e atingir o detector: no primeiro, as medidas são realizadas em escala temporal, e no segundo elas são realizadas no estado estacionário.

O limite de detecção alcançado para o coeficiente de absorção óptica é da ordem de 10^{-7}cm^{-1} , quatro ordens de grandeza mais sensível que a espectroscopia convencional de transmissão (10^{-3}cm^{-1}). Isto fez com que a TLS tenha sido utilizada para a determinação de baixas concentrações de impurezas em água e álcool com precisão não obtida antes. Nos primeiros experimentos foram utilizados arranjos com apenas um feixe laser, usado tanto para o aquecimento da amostra como para observar a evolução da lente térmica. O uso de dois lasers, um de excitação para produzir a TL e outro como laser de prova possibilitou tanto o aumento de sensibilidade quanto de versatilidade desta técnica, permitindo a análise simultânea da amostra em diferentes comprimentos de onda, tendo aplicação imediata no levantamento de curvas de absorção óptica. Na configuração de dois feixes, pode-se utilizar o arranjo de modo casado ou de modo descasado.

A configuração que utilizamos nesse trabalho foi a de modo descasado [2] - [10]. Esta configuração consiste na utilização de dois feixes lasers, um para excitação com a cintura na amostra (intensidade máxima), e outro para provar a lente criada em função da absorção, com a amostra no seu ponto confocal. O ângulo de inclinação entre os dois feixes facilita o alinhamento e reduz a quantidade de elementos ópticos presentes

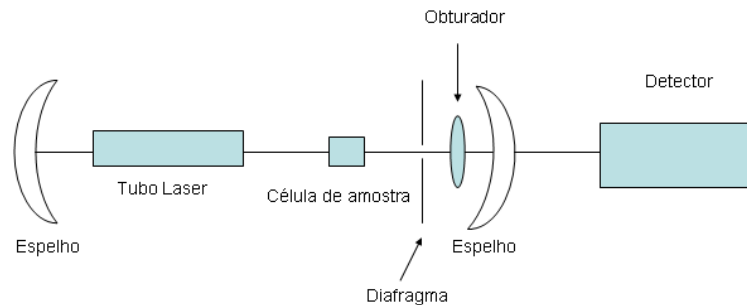


Figura 1.1: Montagem experimental para a configuração de um feixe de modo casado na montagem experimental, como divisor de feixe e filtros no detector para eliminar o laser de excitação. Esta configuração é a mais sensível já encontrada e só começou a ser utilizada em estudos quantitativos nos últimos anos. Já o arranjo de modo casado utiliza dois feixes, com diâmetros iguais na amostra.

A utilização da TLS para estudos quantitativos teve início com o desenvolvimento do modelo parabólico, que foi apresentado por Gordon [11]. Este modelo considera a lente térmica como sendo uma lente fina, ideal e de formato parabólico. Entretanto esta descrição se mostrou limitada porque não previa os anéis de difração observados no detector durante a formação da lente térmica. Para descrever os anéis de difração acima citados foi desenvolvido um modelo que considerasse a natureza aberrante da lente

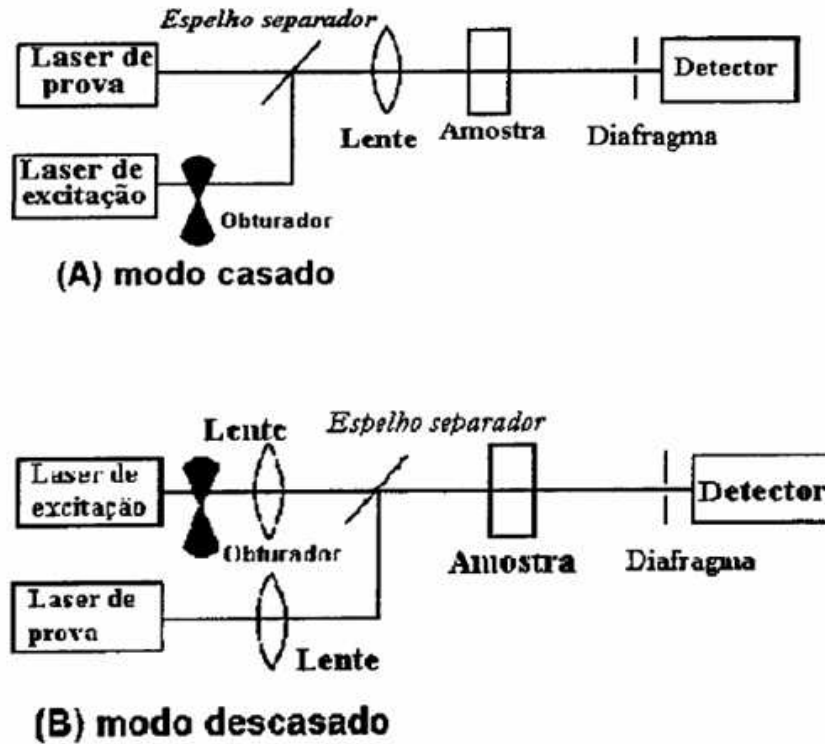


Figura 1.2: Esquema experimental para a espectroscopia de lente térmica com o uso de dois feixes laser: (a) modo casado e (b) modo descasado.

térmica. Esta contribuição começou com o trabalho de Sheldon [12], que apresenta o modelo aberrante para as configurações que utilizam um feixe laser ou dois feixes no modo casado. Para o modo descasado o efeito de lente térmica aumenta significativamente à medida que a razão entre o diâmetro do laser de prova e o de excitação é aumentada.

1.2 Modelo Lente Térmica aberrante 2D infinito

Sheldon foi o primeiro a propor um modelo de lente térmica aberrante, fundamentando-se na teoria de difração de Fresnel. Neste modelo consideramos a amostra do ponto de vista térmico, como sendo um meio infinito, tanto na direção axial como radial e a lente térmica formada na amostra como uma lente de natureza aberrante. No modelo proposto por Sheldon a configuração de dois feixes é explicitada (feixe de prova e feixe de excitação), mas o tratamento é feito para o modo casado (situação onde o diâmetro do laser de prova é o mesmo que o diâmetro do laser de excitação). Mais tarde este modelo foi aperfeiçoado por J.Shen [13], com o tratamento para o modo descasado (onde o diâmetro do laser de prova é maior que o diâmetro do laser de excitação). O desenvolvimento teórico do modelo aberrante para estas duas configurações segue três passos básicos:

1. Determinar o aumento de temperatura na amostra $\Delta T(r, t)$.
2. Determinar a mudança no índice de refração devida à variação de temperatura.
3. Determinar a intensidade de campo elétrico resultante no detector, via teoria de difração de Fresnel.

1.2.1 Aumento de temperatura na amostra

O aumento local $\Delta T(r, t)$ de temperatura é dado pela solução da equação de difusão de calor em um meio isotrópico [14].

$$c\rho\frac{\partial}{\partial t}\Delta T(r,t) - k\nabla^2\Delta T(r,t) = Q(r,t) \quad (1.1)$$

onde c é o calor específico, ρ é a densidade e k é a condutividade térmica da amostra.

A simetria cilíndrica é garantida no caso de aquecimento por um feixe gaussiano e amostra com baixo coeficiente de absorção óptica. Neste caso o problema passa a não depender de z e θ , dependendo apenas da coordenada radial r . O calor gerado pela absorção óptica da amostra por unidade de comprimento e unidade de tempo, no caso de simetria cilíndrica, é dado pela seguinte equação [15]:

$$Q(r,t) = 2\pi r A I(r,t) \quad (1.2)$$

onde A é o coeficiente de absorção óptica da amostra e $I(r,t)$ é a intensidade do feixe incidente. A intensidade de um feixe gaussiano em função da coordenada radial pode ser escrita como:

$$I(r) = \frac{2P}{\pi\omega_1^2} \exp\left(-\frac{2r^2}{\omega_1^2}\right) \quad (1.3)$$

onde P é a potência do laser (de excitação) e ω_1 é o raio do feixe na amostra.

No experimento de Lente Térmica, temos a seguinte situação para $I(r,t)$:

$$I(r,t) = \begin{cases} 0 & \text{se } t < 0 \\ I(r) & \text{se } t > 0 \end{cases}$$

onde $I(r)$ é dado por (1.3).

A solução de (1.1) para $t > 0$ neste caso é dada pela equação (1.4). As condições de contorno aplicadas para se chegar a equação (1.4) são:

$$\Delta T(r, t) = \begin{cases} 0 & \text{quando } r \rightarrow \infty \\ 0 & \text{quando } t = 0 \end{cases}$$

$$\Delta T(r, t) = \frac{2PA}{\pi c \rho \omega_1^2} \int_0^t \frac{1}{1 + 2t'/t_c} \exp\left(-\frac{2r^2/\omega_1^2}{1 + 2t'/t_c}\right) dt' \quad (1.4)$$

$$t_c = \frac{\omega_1^2}{4\alpha} \quad (1.5)$$

sendo α a difusividade térmica da amostra dada pela equação

$$\alpha = \frac{k}{\rho c} \quad (1.6)$$

A figura (1.3) mostra a distribuição de temperatura, em função da coordenada radial, para diversos valores do tempo t (em função de t_c), obtida a partir da solução numérica da equação (1.4). Do gráfico vemos 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. Além disso, a temperatura aumenta inicialmente com o tempo, tendendo ao estado estacionário quando $t \gg t_c$, sendo t_c a constante característica de tempo térmico. Esta constante representa o tempo de formação da lente térmica.

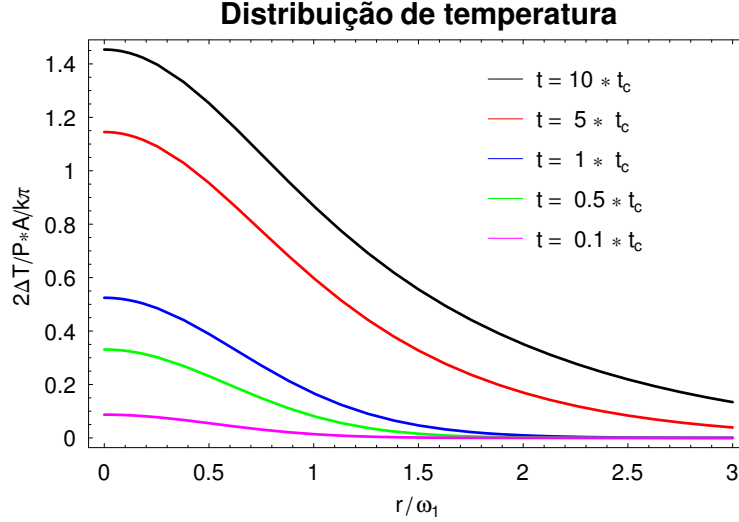


Figura 1.3: Distribuição de temperatura em função da coordenada radial

1.2.2 Variação no índice de refração

O princípio básico do modelo aberrante é a mudança de caminho óptico sofrida pelo feixe de prova, devida à variação radial no índice de refração da amostra em função da temperatura. As frentes de onda deste feixe se propagam através de caminhos ópticos diferentes, de maneira que a fase relativa entre elas se altera ao longo do raio da amostra.

Esta diferença de fase pode ser encontrada através da seguinte expressão:

$$\Phi(r_1, t) = \frac{2\pi}{\lambda_p} \int_0^L [n(r_1, z, t) - n(0, z, t)] dz \quad (1.7)$$

Sabendo-se que o índice de refração varia com a temperatura da forma abaixo:

$$n(r, t) = n_0 + \left(\frac{dn}{dT} \right) \Delta T(r, t) \quad (1.8)$$

e substituindo $\Delta T(r, t)$ de (1.4) chegamos a

$$\Phi(r, t) = \frac{\theta}{t_c} \int_0^t \left[\left(\frac{1}{1 + 2\frac{t'}{t_c}} \right) \left(1 - \exp \left(-\frac{2r^2/\omega_1^2}{1 + 2\frac{t'}{t_c}} \right) \right) \right] dt' \quad (1.9)$$

onde t_c é dado por (1.5) e θ é dado por:

$$\theta = -\frac{PLAdn/dT}{\lambda_p k} \quad (1.10)$$

onde λ_p é o comprimento de onda do laser de prova e L a espessura da amostra

1.2.3 Propagação do laser de prova até o detector

A amplitude complexa do campo elétrico do laser de prova antes de incidir na amostra é dada por:

$$U_p(r, z_1) = \sqrt{\frac{2P_p}{\pi}} \frac{1}{\omega_{1p}} \exp \left[-i \frac{\pi}{\lambda_p} \left(2z_1 + \frac{r^2}{R_{1p}} \right) - \frac{r^2}{\omega_{1p}^2} \right] \quad (1.11)$$

onde P_p é a potência e R_{1p} e ω_{1p} são o raio de curvatura das frentes de onda e o raio do feixe de prova na posição z_1 . O efeito da lente térmica formada na amostra é variar a fase das frentes de onda do laser de prova. A amplitude complexa do campo elétrico no plano de saída da amostra pode ser representada pela seguinte equação:

$$U_p(r, z_1) = \sqrt{\frac{2P_p}{\pi}} \frac{1}{\omega_{1p}} \exp \left\{ -i \left[\frac{\pi}{\lambda_p} \left(2z_1 + \frac{r^2}{R_{1p}} \right) + \Phi \right] - \frac{r^2}{\omega_{1p}^2} \right\} \quad (1.12)$$

onde Φ é a diferença de fase induzida pela lente térmica. A amplitude complexa do campo elétrico, incidente no detector, é uma superposição das ondas provenientes de todos os pontos do plano de saída da amostra, sendo dada por:

$$U(z_1 + z_2, t) = \frac{i}{\lambda_p} \int_0^\infty \int_0^{2\pi} U_p(r, z_1) \left(\frac{1 + \cos \alpha}{2} \right) \exp \left[\frac{i(2\pi/\lambda_p) |\vec{z}_2 - \vec{r}|}{|\vec{z}_2 - \vec{r}|} \right] r dr d\theta \quad (1.13)$$

Esta equação é chamada integral de difração (Fresnel-Kirchoff), onde o fator $U_p(r, z_1)$ é a amplitude complexa de campo elétrico da onda no plano de saída da amostra. O fator $\left(\frac{1 + \cos \alpha}{2} \right)$ é o fator de inclinação da onda e o terceiro fator é a atenuação da amplitude e variação da fase com a distância. Desde que $z_2 \gg r$ podemos fazer a seguinte aproximação:

$|\vec{z}_2 - \vec{r}| \approx z_2 \left(1 + \frac{r^2}{2z_2^2} \right) \approx z_2$ e daí que $\left(\frac{1 + \cos \alpha}{2} \right) \approx 1$ de maneira que o argumento da exponencial da equação (1.13) possa ser escrito como:

$$\frac{2\pi}{\lambda_p} |\vec{z}_2 - \vec{r}| = \frac{2\pi}{\lambda_p} \left(z_2 + \frac{r^2}{2z_2} \right) \quad (1.14)$$

Substituindo a equação (1.14) na equação (1.13) temos a seguinte expressão para a integral de difração:

$$U(z_1 + z_2, t) = \frac{i}{\lambda_p} \frac{1}{z_2} \int_0^\infty \int_0^{2\pi} U_p(r, z_1) \exp \left[-i \frac{2\pi}{\lambda_p} \left(z_2 + \frac{r^2}{2z_2} \right) \right] r dr d\theta \quad (1.15)$$

Integrando a equação (1.15) em θ , obtemos

$$U(z_1 + z_2, t) = B \int_0^\infty U_p(r, z_1) \exp \left[-i \frac{\pi}{\lambda_p} \left(\frac{r^2}{z_2} \right) \right] r dr \quad (1.16)$$

onde

$$B = i \frac{2\pi}{\lambda_p z_2} \exp \left[-i \frac{2\pi z_2}{\lambda_p} \right] \quad (1.17)$$

e uma vez determinada a integral de difração dada pela equação (1.16), podemos encontrar a intensidade do laser de prova no detector. A intensidade no centro do detector é dada pelo módulo quadrado do campo elétrico resultante na posição $(z_1 + z_2)$.

$$I(t) = |U(z_1 + z_2, t)|^2 \quad (1.18)$$

Historicamente o primeiro modelo teórico de lente aberrante foi desenvolvido por Sheldon [12] porém esse modelo não deixou explícito no seu desenvolvimento teórico o uso de dois feixes no experimento. Este modelo foi destinado para o arranjo experimental de feixe único ou dois feixes com mesmo raio na amostra. Em função das observações experimentais de que o sinal de lente térmica no detector cresce com o aumento do raio do laser de prova em relação ao raio do laser de excitação na amostra, J.Shen propôs um modelo considerando os dois feixes na amostra [16]. Este modelo recebe o nome de modelo aberrante de dois feixes para a configuração de modo descasado, sendo mais recente e mais geral que o modelo aberrante apresentado por Sheldon, contemplando a condição em que os dois lasers incidem na amostra com diâmetros diferentes. A diferença básica entre o modelo teórico para a TLS de dois feixes proposto por J.Shen e o modelo de

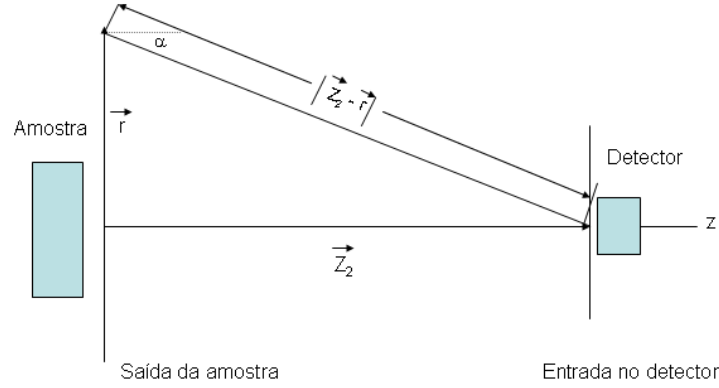


Figura 1.4: Diagrama representando o percurso das frentes de onda após a saída da amostra até o plano de entrada do detector

feixe único proposto por Sheldon, está no fato de que o modelo de J. Shen apresenta uma expressão para a mudança de fase e para a integral de difração mais geral que a expressão encontrada por Sheldon. Na figura (1.5), temos uma disposição esquemática para os dois feixes laser na configuração descasada, onde ω_{0p} é o raio do laser de prova na cintura do feixe, ω_1 é o raio do laser de excitação na amostra (normalmente a amostra é colocada na posição da cintura do feixe de excitação: $\omega_1 = \omega_e$) e ω_{1p} é o raio do laser de prova na posição z_1 .

Tomamos a seguinte razão:

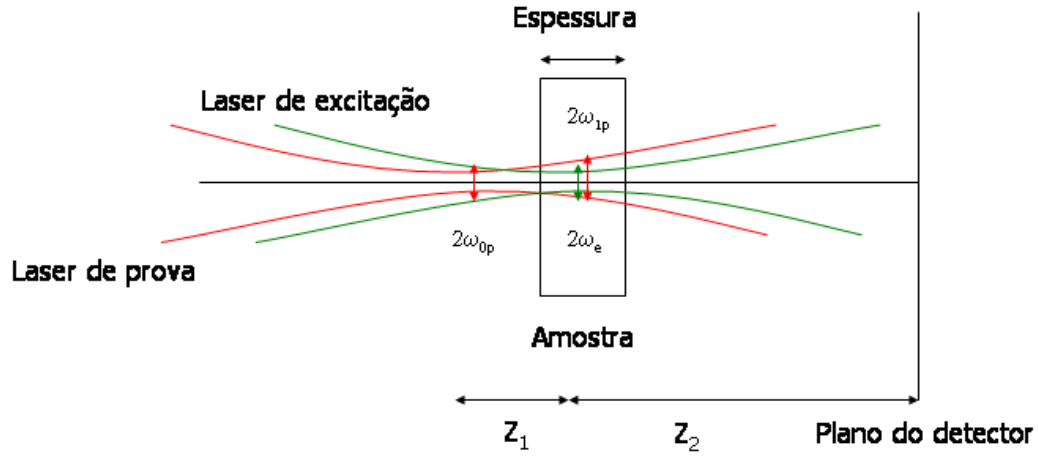


Figura 1.5: Representação dos dois feixes laser na amostra para a configuração de modo descasado. A amostra fica na cintura do laser de excitação z_1 , e na posição confocal do laser de prova

$$m = \left(\frac{\omega_{1p}}{\omega_1} \right)^2 \quad (1.19)$$

como uma variável para representar a razão entre os raios dos feixes de prova e de excitação na amostra, e

$$g = \left(\frac{r}{\omega_{1p}} \right)^2 \quad (1.20)$$

para representar a relação entre uma posição radial da amostra e o raio do feixe de prova. Multiplicando a equação (1.19) pela equação (1.20) obtemos a relação:

$$mg = \left(\frac{\omega_{1p}}{\omega_1} \right)^2 \left(\frac{r}{\omega_{1p}} \right)^2 = \left(\frac{r}{\omega_1} \right)^2 \quad (1.21)$$

e agora substituindo o termo r/ω_1 da equação (1.9) por mg temos a seguinte expressão para a diferença de fase

$$\Phi(g, t) = \frac{\theta}{t_c} \int_0^t \left[\left(\frac{1}{1 + 2\frac{t'}{t_c}} \right) \left(1 - \exp \left(-\frac{2mg}{1 + 2\frac{t'}{t_c}} \right) \right) \right] dt' \quad (1.22)$$

Neste momento, o desenvolvimento teórico de J.Shen diferencia-se do apresentado por Sheldon pelo fato de que este considera o termo r/ω_1 como u e resolve a integral de difração em du e não em dg como no modelo de J.Shen. Com esta mudança J.Shen deixa explícito no desenvolvimento teórico os dois feixes na amostra, tomando m como um parâmetro da configuração experimental.

1.2.4 Intensidade do laser de prova no detector

A amplitude complexa de campo elétrico resultante incidente no centro do detector é dada pela integral de difração:

$$U_p(z_1 + z_2, t) = B_1 \int_0^\infty \exp \left[-i \left(\frac{\pi r^2}{\lambda_p R_{1p}} + \Phi \right) - \frac{r^2}{\omega_{1p}^2} - \frac{i\pi r^2}{\lambda_p z_2} \right] dr \quad (1.23)$$

onde B_1 é dado por :

$$B_1 = i \sqrt{\frac{2P_p}{\pi}} \frac{1}{\omega_{1p}} \exp \left(-i \frac{2\pi}{\lambda_p} z_1 \right) \frac{2\pi}{\lambda_p z_2} \exp \left(-i \frac{2\pi}{\lambda_p} z_2 \right) \quad (1.24)$$

Mas, uma vez fazendo-se a mudança de variável $g = \left(\frac{r}{\omega_{1p}} \right)^2$ e $dg = \frac{2r}{\omega_{1p}^2} dr$ podemos reescrever a equação (1.23) da seguinte forma :

$$U_p(z_1 + z_2, t) = C \int_0^\infty \exp \{ -g - i[Vg + \Phi] \} dg \quad (1.25)$$

em que: $V = \frac{\pi}{\lambda_p} \left(\frac{\omega_{1p}^2}{R_{1p}} + \frac{\omega_{1p}^2}{z_2} \right)$ e $C = \frac{1}{2} \omega_{1p}^2 B_1$

Da óptica de propagação de feixes gaussianos, temos :

$$\omega_{1p}^2 = \omega_{0p}^2 \left[1 + \left(\frac{z_1}{z_c} \right)^2 \right] \quad (1.26)$$

$$R_{1p} = \frac{(z_1^2 + z_c^2)}{z_1} \quad (1.27)$$

$$z_c = \frac{\pi \omega_{0p}^2}{\lambda_p} \quad (1.28)$$

Nas equações acima ω_{1p} é o raio do feixe de prova na posição z_1 , R_{1p} é o raio de curvatura das frentes de onda e z_c é a distância confocal (posição em que o raio de curvatura das frentes de onda é máximo).

Substituindo as equações (1.26), (1.27) e (1.28) na expressão para V em (1.25):

$$V = \frac{\pi}{\lambda_p} \omega_{1p}^2 \left(\frac{1}{R_{1p}} + \frac{1}{z_2} \right) = \frac{z_1}{z_c} + \frac{z_c}{z_2} \left[1 + \left(\frac{z_1}{z_c} \right)^2 \right] = V' + \frac{z_c}{z_2} (V'^2 + 1) \quad (1.29)$$

onde $V' = \frac{z_1}{z_c}$.

Considerando o detector na posição $z_2 \gg z_c$, encontramos $V \approx V' = z_1/z_c$, o que nos permite simplificar a integral de difração na seguinte forma:

$$U_p(z_1 + z_2, t) = C \int_0^\infty \exp[-(1 + iV)g] \exp[-i\Phi(g, t)] dg \quad (1.30)$$

A solução desta integral não é trivial, mas podemos resolvê-la analiticamente fazendo uma aproximação na exponencial da fase. Sendo $\Phi \ll 1$ fazemos a seguinte expansão:

$$\exp(-i\Phi) \approx 1 - i\Phi \quad (1.31)$$

Substituindo a equação (1.31) na integral de difração dada pela equação (1.30), temos que:

$$U_p(z_1 + z_2, t) = C \int_0^\infty (1 - i\Phi) \exp[-(1 + iV)g] dg \quad (1.32)$$

e substituindo a expressão para a distribuição da fase relativa (1.22) na equação (1.32) temos:

$$U_p(z_1 + z_2, t) = C \int_0^\infty \left(1 - i \frac{\theta}{t_c} \left[\int_0^t \frac{1}{1 + 2t'/t_c} \left(1 - \exp \left(-\frac{2mg}{1 + 2t'/t_c} \right) \right) dt' \right] \right) \exp[-(1 + iV)g] dg dt' \quad (1.33)$$

A solução desta integral:

$$U(z_1 + z_2, t) = \left(\frac{C}{1 + iV} \right) \left[1 - \frac{\theta}{2} \arctan \left(\frac{2mV}{[(1 + 2m)^2 + V^2] (t_c/2t) + 1 + 2m + V^2} \right) + i \frac{\theta}{4} \ln \left(\frac{(1 + 2m/(1 + 2t/t_c))^2 + V^2}{(1 + 2m)^2 + V^2} \right) \right] \quad (1.34)$$

A intensidade total no centro do detector é dada tomando-se o módulo quadrado do campo elétrico, logo a expressão para descrever a variação de intensidade no centro do laser de prova no detector, é a seguinte:

$$I(t) = I(0) \left\{ \left[1 - \frac{\theta}{2} \arctan \left(\frac{2mV}{[(1 + 2m)^2 + V^2] (t_c/2t) + 1 + 2m + V^2} \right) \right]^2 + \left[\frac{\theta}{4} \ln \left(\frac{[1 + 2m/(1 + 2t/t_c)]^2 + V^2}{(1 + 2m)^2 + V^2} \right) \right]^2 \right\} \quad (1.35)$$

onde $I(0) = \left| \frac{C}{1 + iV} \right|^2$ é a intensidade do laser de prova no detector antes da formação da lente térmica na amostra.

A equação (1.35) representa a expressão derivada no modelo aberrante. Constata-se através de simulações computacionais que o segundo termo da equação (1.35)   desprez vel

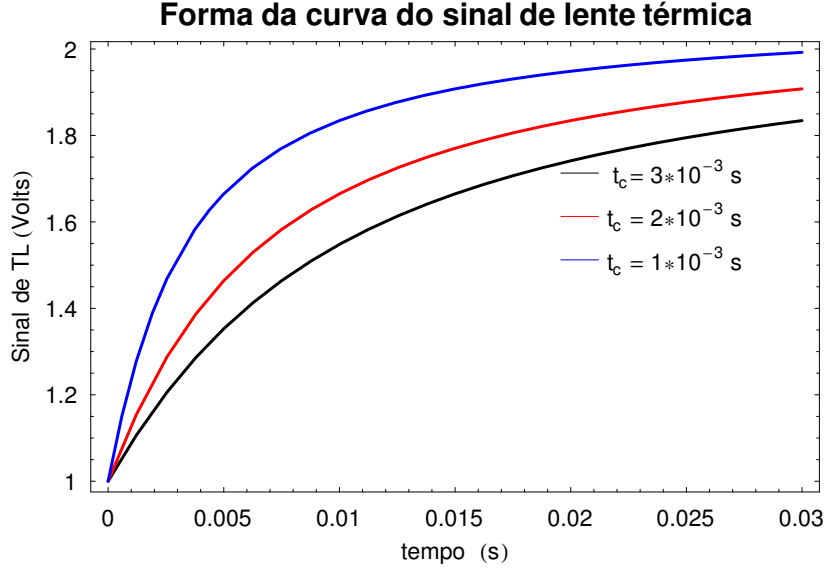


Figura 1.6: Simulação numérica, usando a equação 1.36 para a variação do sinal de lente térmica em uma amostra com $dn/dT > 0$, para diferentes valores de t_c

no caso de $\Phi \ll 1$. Deste modo ficamos com a seguinte expressão para ajuste dos dados experimentais para a configuração descasada.

$$I(t) = I(0) \left[1 - \frac{\theta}{2} \tan^{-1} \left(\frac{2mV}{[(1 + 2m)^2 + V^2](\frac{t_c}{2t}) + 1 + 2m + V^2} \right) \right]^2 \quad (1.36)$$

1.2.5 Forma da curva para o sinal de lente térmica

A forma da curva do sinal de lente térmica depende principalmente do sinal de dn/dT podendo ter concavidade voltada para cima ($dn/dT < 0$) ou concavidade voltada para baixo ($dn/dT > 0$).

Na figura (1.6) temos uma simulação para uma amostra com ($dn/dT > 0$). Qualquer

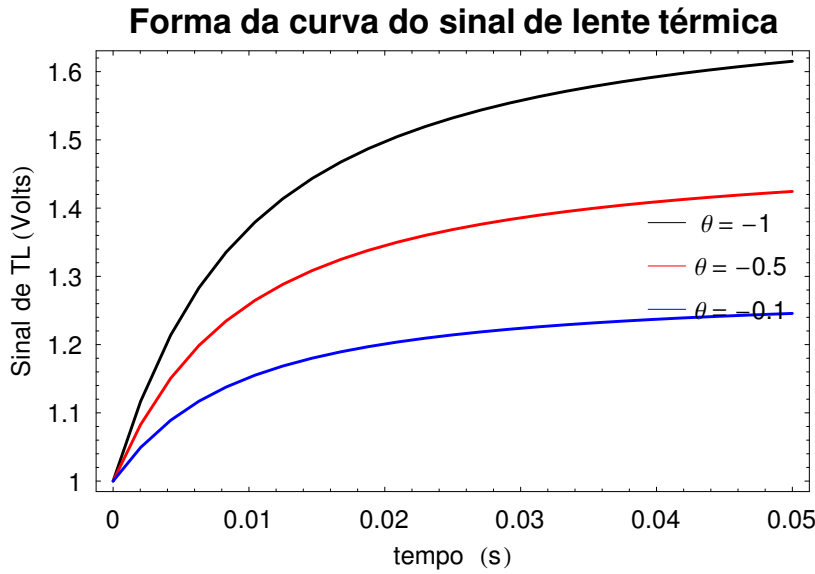


Figura 1.7: Simulação numérica, usando a equação (1.36), para a variação do sinal de lente térmica em uma amostra com $dn/dT > 0$, para diferentes valores de θ

alteração na absorção óptica ou condução térmica pode mudar a forma da curva do sinal de resolução temporal. Quando a absorção óptica aumenta, θ cresce representando um acréscimo na diferença de fase, resultando em maior distorção nas frentes de onda do feixe de prova e consequentemente um decréscimo na intensidade do centro do mesmo. Na figura (1.6) podemos observar como o sinal de lente térmica varia em função de t_c e na figura (1.7) podemos observar como o sinal de lente térmica varia em função de θ .

1.2.6 Considerações sobre a validade do modelo

As principais informações que podemos obter deste capítulo é que o modelo teórico de lente térmica infinita proposto por J.Shen representou um importante avanço para a Espectroscopia de Lente Térmica de dois feixes de modo descasado.

O modelo considera a amostra com dimensões infinitas, tanto na direção radial como na direção axial, e ,no entanto fornece ótimos resultados para a TLS em amostras grossas por meio de uma simples equação analítica. Para garantir a adequação da teoria aos dados experimentais os seguintes requisitos devem ser satisfeitos:

- Espessura da amostra com dimensões menores que uma ou duas distâncias confocais, tanto do laser de prova como do laser de excitação.
- A dimensão radial da amostra grande em relação ao diâmetro do laser de excitação.
- Potência do laser de prova mais baixa que a potência do laser de excitação, evitando-se a formação de uma lente térmica estacionária adicional.
- A condição de amostra pouco absorvedora, necessária para que a temperatura não dependa da coordenada z (ausência de fluxo axial de calor), é satisfeita desde que $\left(\frac{1}{A}\right) \gg \omega_{1e}$.

Uma vez satisfeitas estas condições podemos realizar o experimento de TLS, ajustar os pontos experimentais, encontrar os valores para θ e t_c e consequentemente tirar propriedades térmicas ou ópticas da amostra de interesse.

1.3 O efeito fotoacústico

O efeito fotoacústico consiste na geração de um sinal acústico num gás (normalmente o ar) dentro de uma célula fechada, devido à absorção de radiação modulada por parte de uma amostra contida na célula. Ao absorver a radiação, a amostra tem seus níveis internos de energia excitados, que ao decaírem de forma não radiativa causam um aquecimento periódico local. Este aquecimento difunde-se através do material dando origem a uma onda térmica que se propaga atingindo a interface amostra-gás. O principal mecanismo de geração do sinal acústico é a transferência de calor da amostra para o gás, com o consequente aquecimento de uma fina camada deste último. Esta camada de gás ao sofrer aquecimento expande-se, criando a onda acústica no interior da célula.

1.3.1 Modelo de Rosencwaig e Gersho para o sinal fotoacústico

Vamos considerar a geometria da célula fotoacústica dada na figura (1.8). Vamos supor que o gás e o suporte não absorvam a radiação incidente, de forma que nestas regiões não haja fontes de calor. Além disso, vamos supor também que as espessuras do gás e do suporte sejam muito maiores que seus respectivos comprimentos de difusão térmica, definido como: $\mu_i = \sqrt{\frac{\omega}{2\alpha_i}}$, onde $\omega = 2\pi f$ e f é a frequência de modulação (o índice i refere-se à amostra (s), gás (g) e suporte (b)).

A equação de difusão térmica deve ser resolvida para os três meios. Sendo a área iluminada (seção reta da célula) de dimensões muito maiores que o comprimento de di-

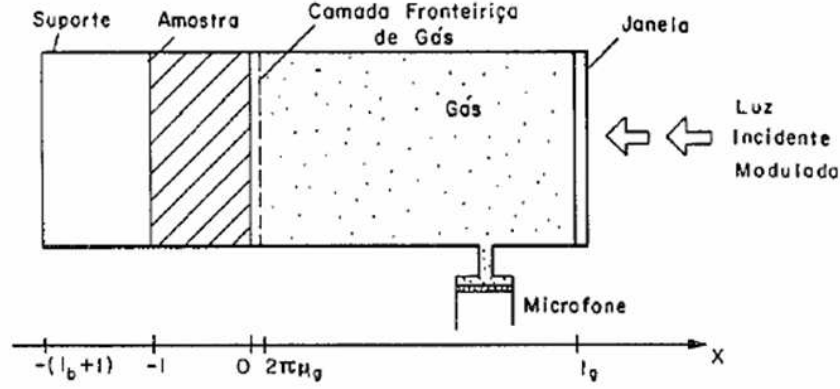


Figura 1.8: Geometria de uma célula fotoacústica

fusão térmica em qualquer meio, a aproximação unidimensional torna-se perfeitamente adequada. Em uma dimensão a equação de difusão térmica fica:

$$\frac{\partial^2 \Delta T(x, t)}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha} \frac{\partial \Delta T(x, t)}{\partial t} + f(x, t) = 0 \quad (1.37)$$

onde $f(x, t) = s(x, t)/k$ e $s(x, t)$ é a quantidade de calor gerada por unidade de volume e de tempo. Fazendo-se $\Delta T(x, t) = \Delta T(x)e^{j\omega t}$ e $f(x, t) = f(x)e^{j\omega t}$, a equação de difusão reduz-se a:

$$\frac{\partial^2 \Delta T(x)}{\partial x^2} - \frac{j\omega \Delta T(x)}{\alpha} + f(x) = 0 \quad (1.38)$$

A solução da equação homogênea para o meio i é do tipo:

$$e^{\pm(1+j)\frac{x}{\mu_i}} = e^{\pm\sigma_i x} \quad (1.39)$$

onde $\sigma_i = \frac{(1+i)}{\mu_i}$

Para encontrarmos a variação de pressão na câmara fotoacústica precisamos conhecer a distribuição de temperatura no gás, pois assim poderemos calcular a expansão térmica da camada fronteira de gás e por conseguinte a variação de pressão desejada. Como não há fontes de calor no gás, a solução da equação de difusão para este meio é dada pela expressão (1.39). Usando-se as condições de contorno de que a temperatura em $x = 0$ é $\Delta T(0)$ e que em $x = l_g$ a amplitude de oscilação da temperatura é nula (assumindo $l_g \gg \mu_g$), temos:

$$\Delta T(x) = \Delta T(0)e^{-\sigma_g x} \quad (1.40)$$

Da equação (1.40) vemos que apenas uma camada fronteira de gás, de espessura $2\pi\mu_g$, sofre influência do calor proveniente da amostra.

A expansão da camada fronteira de gás funciona como pistão acústico para o resto do gás na câmara. O problema então é encontrarmos a temperatura na interface amostra-gás ($x = 0$). Isto pode ser feito resolvendo-se as equações de difusão para os três meios (amostra, gás e suporte), usando-se o termo de fonte adequado para a região da amostra e as condições de contorno nas interfaces $x = 0$ e $x = -l$ (além de $x = l_g$ e $x = -(l_b + l)$). As condições de contorno usadas por Rosencwaig e Gersho [17] são:

$$\Delta T_i = \Delta T_j \quad (1.41)$$

e

$$k_i \frac{d\Delta T_i}{dx} = k_j \frac{d\Delta T_j}{dx} \quad (1.42)$$

onde i e j são meios adjacentes. A primeira condição, da continuidade da temperatura supõe que não há resistência térmica na interface, e a segunda condição garante a continuidade do fluxo de calor.

Absorção de Beer

Seja $I(x)$ a intensidade da luz na posição x dentro da amostra, de acordo com a lei de Beer, com I_0 sendo a intensidade em $x = 0$:

$$I(x) = I_0 e^{A(\lambda)x} \quad (1.43)$$

onde $A(\lambda)$ é o coeficiente de absorção óptica da amostra. Considerando que toda radiação absorvida na profundidade x seja convertida em calor, temos $f(x) = \frac{1}{k_s} \frac{dI(x)}{dx} = \frac{I_0 A e^{Ax}}{k_s}$. Substituindo $f(x)$ na equação (1.38) e resolvendo-a, encontramos

$$\Delta T(0) = \frac{AI_0}{k_s [A^2 - \sigma_s^2]} \left[\frac{(r-1)(b+1)e^{\sigma_s l} - (r+1)(b-1)e^{-\sigma_s l} + 2(b-r)e^{-Al}}{(g+1)(b+1)e^{\sigma_s l} - (g-1)(b-1)e^{-\sigma_s l}} \right] \quad (1.44)$$

onde $r = \frac{A}{\sigma_s}$, $b = \frac{k_b \sigma_b}{k_s \sigma_s}$ e $g = \frac{k_g \sigma_g}{k_s \sigma_s}$

Finalmente, tomando-se o caso de uma amostra sólida, podemos fazer $g \ll 1$ e $b \approx 1$.

Neste caso, se $l \gg \mu_s$ (amostra termicamente grossa) a equação (1.44) torna-se:

$$\Delta T(0) = \frac{I_0}{k_s \sigma_s^2} A \quad (1.45)$$

Da equação (1.45) vemos que o sinal fotoacústico, que é função de $\Delta T(0)$, é diretamente proporcional ao coeficiente de absorção óptica da amostra (A). Desta forma, é possível obter espectros de absorção, utilizando-se a técnica.

Capítulo 2

Material e Métodos

2.1 Montagem Experimental de Lente Térmica

O arranjo experimental para a TLS de modo descasado necessita de dois feixes lasers: um para aquecer a amostra e outro para monitorar a formação da lente térmica. O detector usado no experimento terá que ser de boa qualidade demonstrando resposta linear para a variação de intensidade de luz laser, baixo tempo de resposta e pequeno ruído. Estas características do detector permitem a sensibilidade do experimento de TLS.

Outra característica básica no experimento de lente térmica é a determinação de alguns parâmetros importantes para o mesmo como ω_1 e ω_{1p} (raio do laser de excitação na amostra e raio do laser de prova na amostra), que nos permitem o cálculo dos parâmetros $m = (\omega_{1p}/\omega_1)^2$ e $V = (z_1/z_c)$ logo após a geometria experimental ter sido estabelecida.

O arranjo experimental que utilizamos nas medidas de lente térmica foi a configuração de dois feixes no modo descasado mostrado na figura (2.1). O aparato foi montado sobre uma mesa óptica. O laser de excitação foi um laser de Ar^+ da marca Lexel 95 operando em 514,5 nm. As amostras foram colocadas a 14.93 cm à frente da lente L2 com distância focal de 15 cm. A distância da lente L2 até a lente L3 foi de 35.5 cm.

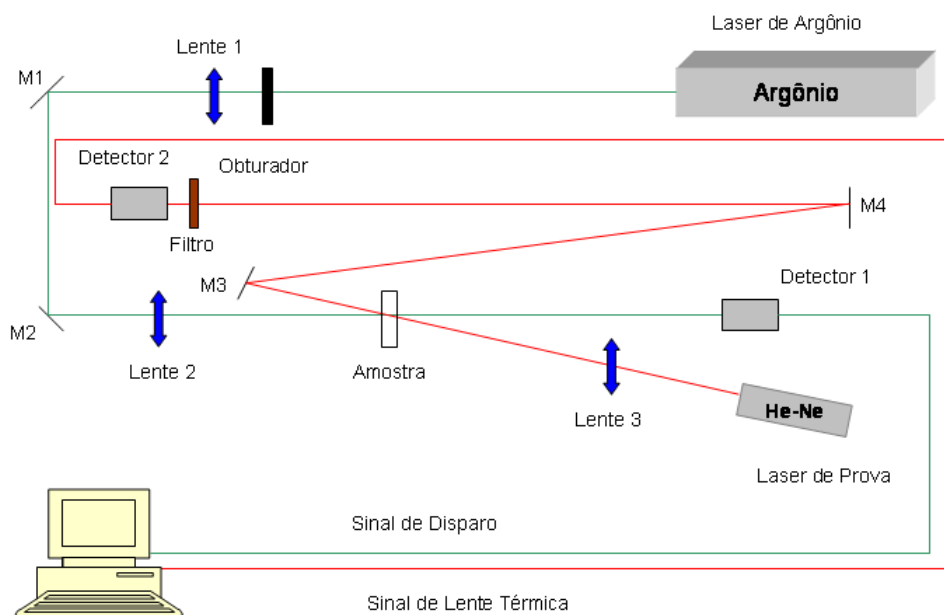


Figura 2.1: Montagem experimental de lente térmica

A incidência do laser de excitação na amostra foi controlada através de um obturador de luz acionado por um motor de passo, que estava conectado a uma interface de controle comandada por sinais digitais provenientes da porta de comunicação paralela do microcomputador Pentium 200 MHz. O detector 1 tem como função fornecer o sinal de disparo

para o sistema de aquisição de dados. O sistema de aquisição utilizado foi composto de um registrador digital HP7090, conectado a uma placa de comunicação do tipo GPIB marca STD comandada por instruções de código, executadas no ambiente gráfico Windows 98. O laser de prova, He-Ne da marca Uniphase operando em 632,8 nm após passar pela amostra, foi desviado através dos espelhos M3 e M4 para o detector 2 conectado ao sistema de aquisição de dados. Um filtro foi colocado sobre o detector 2 permitindo a passagem de luz somente no comprimento de onda do laser de prova. O ângulo de inclinação do laser de prova foi de aproximadamente 3.5° em relação ao feixe de excitação. A lente L2 permite um ajuste fino na direção do laser de excitação, possibilitando centralizar a lente térmica no centro do laser de prova, maximizando o sinal. Os espelhos M3 e M4 tornam possível um grande caminho óptico para o laser de prova desde a amostra até o detector. O procedimento de medidas consiste nos seguintes passos: alinhar os dois feixes de maneira que tenham a mesma altura em relação ao plano da mesa óptica. Neste momento não precisamos de nenhuma lente no caminho óptico. Os feixes devem se cruzar no local planejado para a posição determinada. Coloca-se agora a lente L2 com o feixe de excitação passando exatamente no centro. Encontra-se visualmente a posição da cintura do feixe de excitação (onde se centraliza a célula de amostra) devido à lente L2, ou medindo-se a intensidade do feixe ao longo do eixo. O laser de prova deve cruzar nesta posição antes e depois de acrescentar a lente L3. Depois de ajustar as posições das lentes L2 e L3 acrescentamos o obturador. A lente térmica formada na amostra, após o disparo do obturador, pode ser centralizada no feixe de prova deslocando a lente L2.

2.1.1 Determinação dos parâmetros experimentais

A medida da posição da cintura do feixe e do raio do mesmo na cintura pode ser feita por meio de um *pinhole* (um furo) acoplado ao detector. Este furo, centralizado em uma chapa fina e circular, deve ser posicionado sobre o detector de forma que a região do mesmo, exposta a entrada de luz, seja somente a abertura do *pinhole*. Com o uso do *pinhole* de $25\mu m$ de diâmetro pode-se monitorar a intensidade do centro do feixe do laser em diferentes posições ao longo do eixo. O gráfico da intensidade detectada em função da posição pode mostrar a posição de máximo localizado na cintura do feixe. Devido à intensidade do feixe mudar muito pouco próximo à cintura do feixe, não podemos determinar a posição da cintura do feixe de modo preciso, de forma que precisamos efetuar um ajuste nos pontos experimentais. A intensidade de um feixe laser gaussiano, ao longo do eixo é dada por:

$$I(r) = \frac{2P}{\pi\omega^2(z)} \exp\left[-\frac{2r^2}{\omega^2(z)}\right] \quad (2.1)$$

e

$$\omega^2(z) = \omega_0^2 \left[1 + \left(\frac{z}{z_c}\right)^2\right] \quad (2.2)$$

para o raio do feixe na posição z . Nas equações acima P é a potência do feixe, ω_0 é o raio na cintura, z_c é a distância confocal e r é a coordenada radial.

Como o *pinhole* tem diâmetro de micrometros, ele deixa passar somente o centro

do feixe, tornando possível ao detector sentir qualquer variação na sua intensidade. A potência no detector pode então ser dada como:

$$P = 2\pi \int_0^\delta I(r) dr \approx \frac{2P\delta^2}{\omega^2(Z)} \quad (2.3)$$

onde $[\delta^2 \ll \omega^2(z)]$ e onde δ é o raio do *pinhole*

Trocando z por $z - z_0$ as equações (2.2) e (2.3) podem ser reescritas como:

$$\omega^2(z - z_0) = \omega_0^2 \left[1 + \left(\frac{z - z_0}{z_c} \right)^2 \right] \quad (2.4)$$

e

$$P(z - z_0) \approx \frac{2P\delta^2}{\omega^2(z - z_0)} \quad (2.5)$$

onde $[\delta^2 \ll \omega^2(z - z_0)]$

e agora substituindo a equação (2.4) na equação (2.5) temos que a equação para a potência no detector pode ser dada em função de Z .

$$P(z - z_0) \approx \frac{2P\delta^2/\omega_0^2}{1 + [(z - z_0)/z_c]^2} \quad (2.6)$$

com $[\delta^2 \ll \omega^2(z - z_0)]$

onde $2P\delta^2/\omega_0^2$ é uma constante que depende do feixe laser usado no experimento e da área de incidência no detector, z_0 é a posição da cintura do feixe laser e z_c é a distância confocal do laser devido à lente.

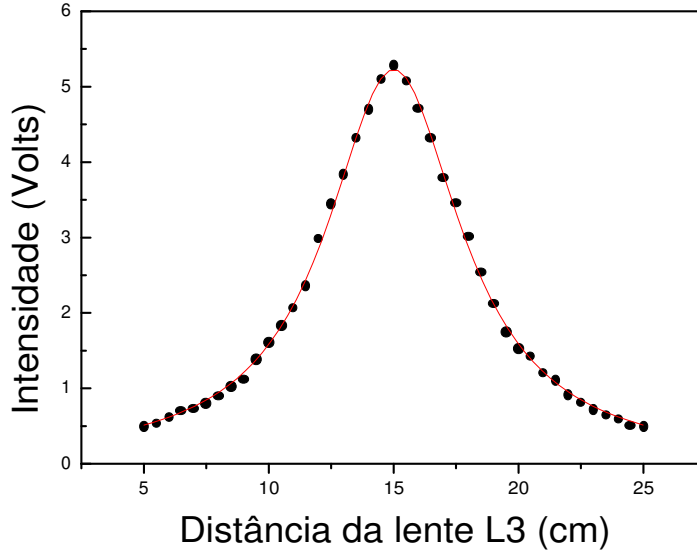


Figura 2.2: Perfil de intensidade do feixe de prova ao longo do eixo z

A equação (2.6) pode ser usada para ajustar os dados experimentais obtidos ao longo do eixo z e por sua vez ela permite encontrar os valores de z_0 , z_c e $2P\delta^2/\omega_0^2$. Encontrando-se a distância confocal dada por:

$$z_c = \frac{\pi\omega_0^2}{\lambda} \quad (2.7)$$

onde λ é o comprimento de onda do laser, podemos obter ω_0 (raio do laser de excitação ou raio do laser de prova na cintura). Nas figuras (2.2) e (2.3) temos o ajuste dos dados experimentais nas medidas da posição da cintura do feixe laser de prova e posição na cintura do feixe laser de excitação.

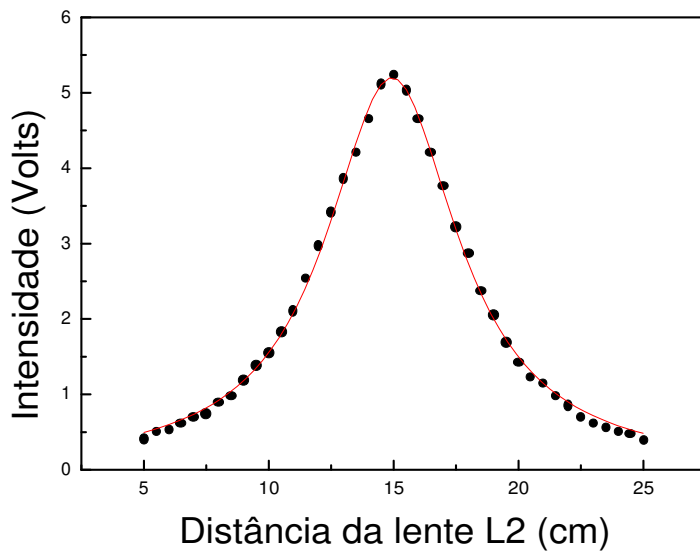


Figura 2.3: Perfil de intensidade do feixe de excitação ao longo do eixo z

Utilizando o valor de z_c encontrado no ajuste podemos calcular o raio do laser na amostra por meio da equação (2.7) e em seguida o valor de V . Na tabela (2.1) a seguir temos os valores dos parâmetros utilizados em nossos experimentos.

Potência do laser de excitação na amostra	$200mW$ e $300mW$
Potência do laser de prova na amostra	$5mW$
Raio do laser de excitação na amostra	$7,3 \times 10^{-3}cm$
Raio do laser de prova na amostra	$1,6 \times 10^{-2}cm$
m	4,8
V	1,7

Tabela 2.1: Parâmetros experimentais de lente térmica

2.2 Montagem Experimental de Fotoacústica

A montagem experimental utilizada para a observação do efeito fotoacústico é apresentada a seguir. Utilizamos como fonte de luz uma lâmpada de arco Xenônio (Oriel, mod 6128, 1000W). À frente da lâmpada de Xenônio, coloca-se um modulador (chopper, PAR, mod. 192). Este modulador tem uma célula fotoelétrica responsável pelo sinal de referência da modulação. A fase do sinal fotoacústico será dada em relação a esta referência.

Para obter luz modulada em um comprimento de onda específico, utiliza-se um monocromador (Oriel, mod. 77250). A abertura da fenda selecionada permite controlar a resolução do comprimento de onda.

O modulador e o microfone da célula fotoacústica são conectados a um amplificador síncrono (lock-in, PAR-EGG, mod. 5210) que deste modo recebe informações sobre a frequência de referência e o sinal fotoacústico. O amplificador síncrono mede simultanea-

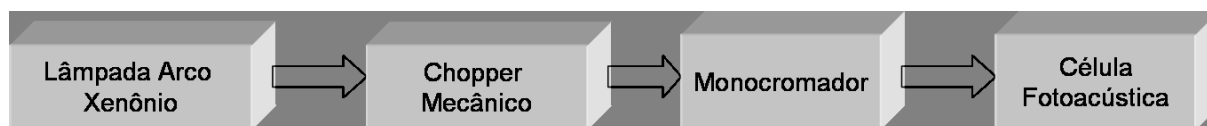


Figura 2.4: Montagem experimental de fotoacústica

mente a amplitude e a defasagem do sinal do microfone em relação à referência fornecida pelo modulador e é conectado (via GPIB) a um microcomputador para aquisição dos dados experimentais.

A célula fotoacústica usada consiste de uma câmara com uma reentrância na qual é colocada a amostra; esta câmara é ligada a um microfone através de um duto de ar. A modulação da pressão gera um movimento oscilatório no diafragma do microfone; isto é detectado pelas mudanças na capacitância entre o diafragma e a placa metálica fixa montada atrás deste. Para garantir o isolamento acústico, a cavidade é geralmente vedada com uma janela transparente e anéis de borracha.

2.3 Medidas de Transmitância

Os espectros de transmitância das amostras foram obtidos usando um espectrofotômetro convencional, da marca Perkin-Elmer (mod. Lambda 9), com faixa de trabalho entre 300 nm até 3200 nm.

Este espectrofotômetro é um equipamento que permite medir a transmitância e a refletância de amostras sólidas e líquidas. Geralmente este tipo de equipamento é de

duplo feixe, e no caso da medida de transmissão, a radiação de um deles atravessa a amostra, o segundo feixe, denominado feixe de referência, não sofre interação com a amostra. A transmissão é definida como a relação entre as intensidades de ambos os feixes: $T_{trans} = I/I_0$ onde I e I_0 são as intensidades dos feixes da amostra e de referência respectivamente.

2.4 Amostras

2.4.1 Características de vidros com pontos quânticos [18]

Os vidros dopados com *CdTe* têm sido estudados nos últimos anos devido a suas interessantes propriedades ópticas e eletrônicas, para aplicações como dispositivos ópticos, moduladores de luz e lasers [18]. A característica principal destes vidros dopados é apresentar nanoestruturas semicondutoras com raios médios de $10\text{\AA}$ a $100\text{\AA}$, o que é suficiente para apresentar efeitos de confinamento quântico como pontos quânticos. O interesse em estudar tais estruturas se deve ao fato de que graças ao confinamento quântico elas apresentam em geral não linearidades altas e tempos de resposta rápidos. Em termos do controle das propriedades ópticas de semicondutores através de confinamento dimensional, os resultados mais concretos são aqueles ligados aos poços quânticos. O sucesso obtido nas investigações com esse tipo de estrutura despertou um grande interesse no estudo das propriedades de estruturas semicondutoras que apresentam um grau maior de confinamento dimensional, tais como os fios quânticos (confinamento bidimensional) e os

pontos quânticos. O efeito de confinamento dimensional altera os níveis de energia e essa alteração pode ser descrita em termos da densidade de estados, que mostra o número de estados discretos permitidos de um elétron num intervalo fixo de energia. A figura (2.5) ilustra como essa densidade de estados varia em função do grau de confinamento dimensional.

A energia necessária para transferir um elétron da camada de valência para a de condução é a chamada energia do *gap* E_g que é simplesmente a diferença entre os estados de maior energia da banda de valência e os estados de menor energia da banda de condução, tipicamente medida em elétrons-volts (eV).

A energia dos elétrons em cristais semicondutores é descrita pela teoria de bandas. Quando os átomos são colocados juntos de forma organizada para formar um cristal, seus níveis de energia se somam para formar bandas de energia. No caso do semicondutor *bulk* (3-D), a densidade de estados $\rho(E)$ que os elétrons podem ocupar varia de um modo contínuo. Quando se colocam barreiras de potenciais limitando o seu movimento em uma das direções dos portadores no material, verifica-se que ocorre uma mudança na densidade de estados de energia permitidos. Limitando um dos lados deste cubo tridimensional, os elétrons ficam aprisionados em duas dimensões e a densidade de estados eletrônicos se torna quantizada, conforme apresenta a figura (2.5). Estes são os chamados poços quânticos. Se continuarmos limitando as dimensões, teremos então os chamados fios quânticos (1-D) e os pontos quânticos (0-D). A densidade de estados de pontos quânticos, diferentemente dos outros, é discreta e tem características similares a átomos.

Os pontos quânticos são sistemas que podem ser utilizados para investigar o comportamento dos semicondutores em um regime de tamanho finito, têm poucos nanômetros de diâmetro e são formados por poucos milhares de átomos.

A redução dos tamanhos nas três direções em pontos quânticos, além de modificar a densidade de estados, faz com que os portadores de carga sofram um confinamento quântico, aumentando a energia do *gap*. Sendo assim, o *gap* aumenta com o decréscimo do tamanho da partícula. Devido a este efeito os espectros de absorção dos semicondutores se deslocam para energias mais altas conforme a diminuição do tamanho das partículas.

O confinamento dos portadores faz com que o espectro dos estados de energia nas bandas de condução e de valência seja formado por uma série de linhas discretas. Além disso, como podemos observar na figura (2.6), o efeito de confinamento de elétrons e buracos faz com que a energia de transição entre os seus primeiros estados confinados ($h, 1s - e, 1s$) na notação da figura seja maior do que a energia do *gap* do semicondutor *bulk* (transição em $k = 0$). Isto significa que o espectro de absorção de um ponto quântico apresenta um limiar num valor de energia que é maior do que aquele apresentado pelo semicondutor *bulk*. A variação em energia do limiar de absorção, devido ao efeito de confinamento quântico, depende do raio do nanocristal.

Em geral, quando se fala em fabricação de nanoestruturas com confinamento quântico, a primeira imagem que se usa é aquela que envolve sofisticadas tecnologias de crescimento de cristais. Contudo, no caso particular dos pontos quânticos, os vidros dopados com semicondutores são um dos poucos exemplos de materiais disponíveis com este tipo de

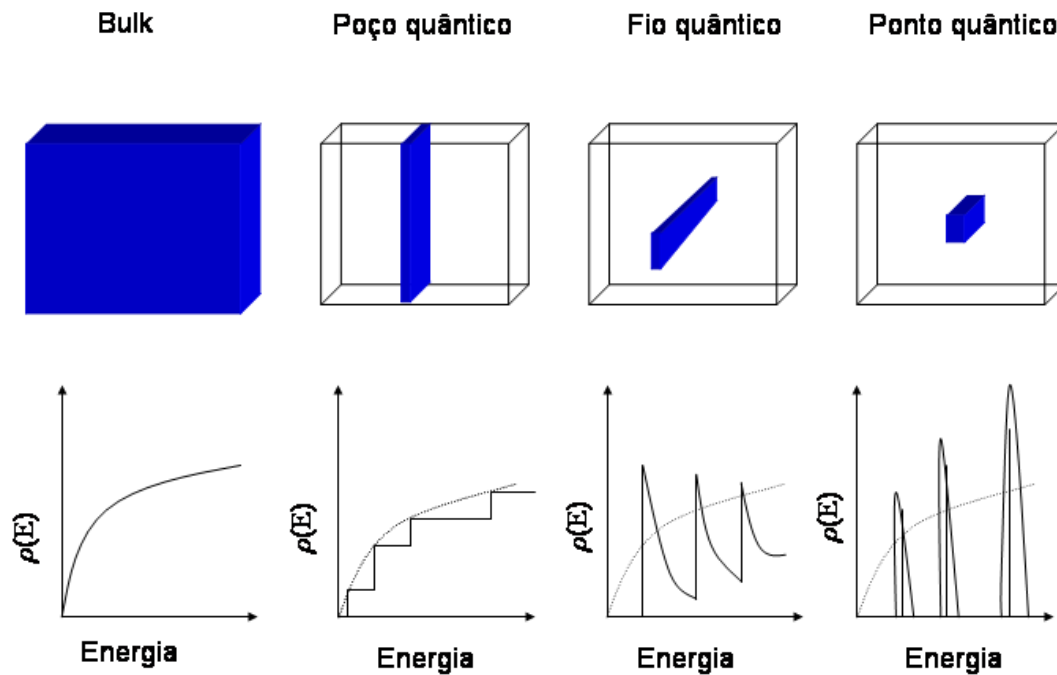


Figura 2.5: Descrição esquemática das mudanças de densidade de energia em função do confinamento quântico

confinamento quântico. Apesar da relativa simplicidade de sua fabricação, nesses materiais encontramos cristais semicondutores com diâmetros que podem ser bem menores que $60 \text{ \AA}$.

Uma característica desejável num sistema ideal de pontos quânticos é que todos os pontos tenham um só tamanho, pois com isso seria possível reduzir o alargamento inhomogêneo introduzido pela distribuição de tamanhos. Outra característica importante em qualquer material semiconductor é que o cristal crescido apresente o menor número de impurezas

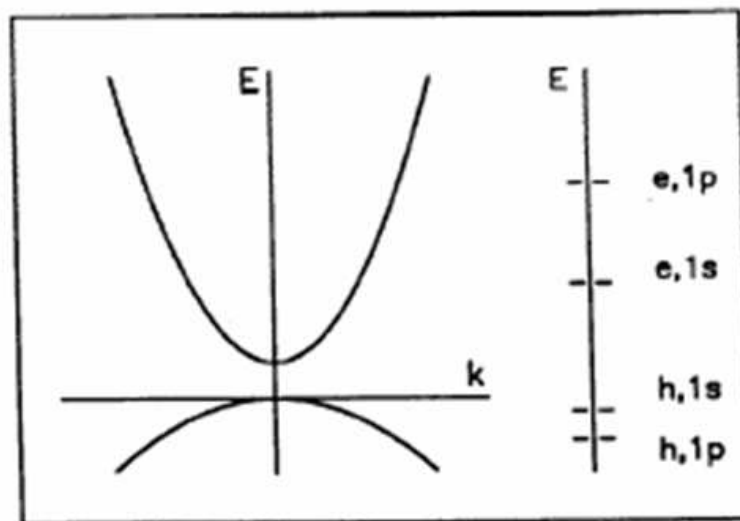


Figura 2.6: Esquema do espectro de energia de um semicondutor (esquerda). As energias de elétrons e buracos num ponto quântico estão representadas no lado direito da figura e defeitos. Por serem fabricados com uma técnica que não permite exercer um controle muito preciso desses parâmetros, os vidros dopados com semicondutores ainda não podem ser considerados como um sistema ideal de pontos quânticos. Assim, mesmo não sendo um sistema ideal de pontos quânticos, os vidros dopados com semicondutores representam hoje uma das poucas alternativas para se avançar na compreensão das propriedades deste tipo de sistema.

Para analisar o confinamento dos portadores [19] consideraremos que os nanocristais

possuem a forma de uma esfera de raio R . Chamaremos um nanocristal semicondutor de ponto quântico se:

$$I_c \ll R \cong a_b \quad (2.8)$$

onde I_c é o parâmetro de rede do semicondutor e a_b é o raio de Bohr dos portadores fotoexcitados. Ou seja, em comparação com uma célula unitária, um ponto quântico tem um tamanho macroscópico, mas em qualquer outra escala macroscópica ele é considerado pequeno. Se um elétron é excitado da banda de valência para a de condução de um semicondutor, deixando um buraco na banda de valência, o elétron e o buraco podem criar um estado ligado por interações coulombianas. Este estado ligado, conhecido como éxciton, tem uma energia de recombinação um pouco menor do que a energia do *gap* entre as bandas. O raio de Bohr do éxciton (a_b) é dado pela seguinte equação:

$$a_b = \frac{4\pi\epsilon_0\epsilon_\infty\hbar^2}{m_0e^2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) \quad (2.9)$$

onde ϵ_∞ é a constante dielétrica relativa do meio para alta frequência e m_e^* e m_h^* são as massas efetivas do elétron e do buraco, respectivamente (ambas em função de m_0) e m_0 é a massa do elétron em repouso. O raio de Bohr resultante para os éxcitons em semicondutores é muito maior do que o de um átomo de Hidrogênio, uma vez que as massas efetivas dos portadores são consideravelmente menores que a massa de um elétron em repouso, e ϵ_∞ é consideravelmente maior do que 1 para um semicondutor. Valores para a_b para semicondutores, como o Sulfeto de Zinco (ZnS) e o Seleneto de Cádmio

(*CdSe*) por exemplo, estão no intervalo de 1 a 10 *nm*.

No caso do ponto quântico, o modelamento é feito assumindo-se um potencial de confinamento quântico infinito com a condição de contorno de que a função de onda do elétron ou do buraco se anule na superfície do ponto. Tendo o *gap* da matriz vítrea um valor aproximado de 3,5 eV, enquanto que o *CdTe* tem um *gap* de 1,5 eV, e sendo este hospedeiro um material amorfo, esta aproximação até que é bem válida.

Uma questão central é entender como o espectro óptico do semicondutor evolui com o tamanho do nanocristal. Enquanto nos semicondutores *bulk*, à temperatura ambiente (300 K), o espectro de absorção é um contínuo acima do *gap* do material, nos pontos quânticos o espectro é altamente estruturado. Esta estrutura é devida ao confinamento do par elétron-buraco pelas condições de contorno do ponto. Em princípio, a força do oscilador *bulk* está concentrada em uma série discreta de transições similares às atômicas. Por esta razão, os pontos quânticos são chamados algumas vezes por “átomos artificiais”. Entretanto, enquanto este comportamento atômico seria muito útil em dispositivos ópticos semicondutores, tais como o chaveamento óptico, na prática este comportamento não é totalmente idêntico ao atômico. A questão que surge é se esta inabilidade de representar o comportamento atômico por completo é inerente à física dos pontos quânticos e seu uso como rótulos luminescentes em sistemas biológicos.

Devido à versatilidade química destas superfícies, os pontos quânticos podem ser dispersos em uma variedade de materiais hospedeiros, como polímeros, solventes e outros semicondutores. Recentemente, sistemas ordenados de pontos quânticos têm sido fabri-

cados, apresentando toda uma nova classe de materiais para nanocristais. Com o intuito de eliminar os efeitos do alargamento inomogêneo (devido à distribuição de tamanhos de nanocristais), recentemente foi demonstrado que é possível medir o espectro de emissão de pontos quânticos individualmente.

Além dos efeitos de confinamento quântico, outros efeitos podem influenciar as propriedades ópticas destas nanopartículas. Um dos efeitos é o surgimento de estados de energia de superfícies diferentes daqueles dos outros átomos no cristal. Estes estados têm uma grande influência nas propriedades ópticas, pois podem agir como centros de decaimento não-radiativo. Entretanto, estes mesmos centros podem estar relacionados com transições radiativas. Na literatura este tipo de material é denominado de compósitos devido ao fato de conter dois tipos de estruturas, neste caso, uma estrutura vítrea (matriz) e outra estrutura cristalina (nanocristal semiconductor). A figura (2.7) ilustra de maneira esquemática estas estruturas.

2.4.2 Preparação das amostras

As amostras utilizadas neste trabalho são vidros borossilicatos dopados com Cd e Te , preparados pelo Grupo do Prof. Luiz Carlos Barbosa, do Departamento de Eletrônica Quântica, IFGW, Unicamp [20, 21].

Os processos que envolvem a preparação dos vidros dopados são descritos a seguir. Compostos na forma de pó são adequadamente pesados seguindo uma determinada estequiometria, misturados, homogeneizados e levados para o processo de fusão onde formarão

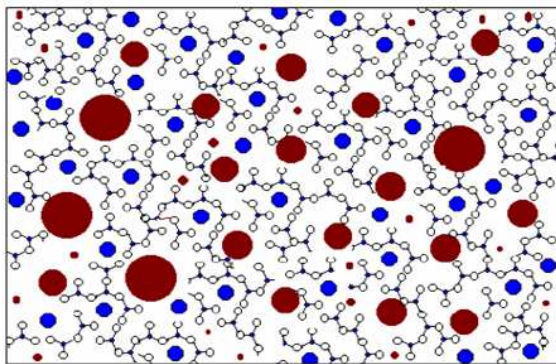


Figura 2.7: Diagrama esquemático de nanoestruturas semicondutoras de $CdTe$ (representados em círculos vermelhos) embebidas no vidro [18].

o vidro com os compostos do semicondutor dissolvidos na matriz vítrea na forma de íons em determinados estados de oxidação.

No caso das nossas amostras, a matriz era composta dos seguintes óxidos: SiO_2 : ZnO : B_2O_3 : Na_2O , aos quais foram adicionados (2 %) em peso de CdO e Te metálico. O vidro foi preparado num forno de fusão a $1400^{\circ}C$ em atmosfera redutora. Para evitar a precipitação destes íons e o crescimento das nanoestruturas é necessário fazer um esfriamento rápido da alta temperatura de fusão à temperatura ambiente (*quenching*), pois uma vez que, dependendo das quantidades de dopantes e da temperatura de fusão atingida, o esfriamento lento favoreceria a rápida nucleação dos cristais, e seria impossível

dessa forma controlar o crescimento.

Depois desta etapa, o vidro é submetido ao processo de recozimento a baixas temperaturas para a diminuição das tensões internas. A seguir, o vidro já dopado é submetido a processos de tratamento térmico em determinadas temperaturas e tempos para o controle do crescimento das nanoestruturas.

O processo de controle do crescimento dos nanocristais na forma de nanoestruturas semicondutoras é de importância fundamental do ponto de vista de obter um sistema com características de confinamento quântico. Este crescimento segue processos cinéticos bem definidos através de mudanças de fases por efeitos térmicos ao qual estes materiais são submetidos, e depende da temperatura e do tempo de tratamento térmico que desempenham um papel fundamental na natureza estrutural das nanoestruturas semicondutoras.

Esse tratamento foi realizado fixando a temperatura em $540^{\circ}C$ e variando o tempo em períodos de 20, 65, 150, 255, 300, 360 e 480 minutos para causar a precipitação controlada das partículas do semicondutor, sendo que após esses tratamentos, a matriz era polida e realizava-se a caracterização óptica das mesmas através de medidas de transmitância. Dependendo das temperaturas e tempos de tratamento térmico, três processos de crescimento podem ser identificados: nucleação, crescimento normal e crescimento competitivo (coalescência).

No processo de nucleação ocorre a formação de pequenas estruturas cristalinas precipitadas em uma nova fase originada a partir de uma fase já existente e separadas desta por uma superfície bem definida. A característica principal do estágio de nucleação é que as

partículas pequenas formadas por flutuações térmicas crescerão se o seu raio R for maior que o raio crítico $R_c = 2\sigma/\Delta G_v$ onde σ é a energia livre na interface por unidade de área e ΔG_v é a energia livre do *bulk* por unidade de volume. Partículas com raio menor que o raio crítico são redissolvidas no meio. Neste estágio a distribuição do tamanho dos raios dos nanocristais, em torno do raio crítico (médio), é dada por uma gaussiana.

$$P(R) = \frac{1}{2\pi} \frac{1}{\Delta R} \exp \left[-\frac{(R - R_c)^2}{2\Delta R^2} \right] \quad (2.10)$$

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

$$\Delta R^2 = \frac{3kT}{8\pi\sigma} \quad (2.11)$$

O processo de crescimento dos nanocristais após a nucleação é descrito por:

$$R^2 = c_1 t + R_0^2 \quad (2.12)$$

onde R é o raio do nanocristal após um tempo t de tratamento térmico, R_0 é o raio inicial do nanocristal e c_1 é o coeficiente de crescimento. Um ponto importante dessa etapa é que o raio do nanocristal é proporcional à raiz quadrada do tempo de tratamento. O tamanho e a distribuição de tamanho é controlado principalmente pela temperatura do tratamento térmico e pelo tempo em que a amostra é submetida ao tratamento.

Se prolongarmos muito o tempo de tratamento(horas) não teremos mais material semi-

condutor na forma atômica dissolvido na matriz vítrea. Isto faz com que o equilíbrio termodinâmico seja deslocado de tal forma que os nanocristais menores começam a se redissolver na matriz vítrea, e fornecer assim material para que os nanocristais maiores continuem crescendo. Esta fase do tratamento térmico é denominada coalescência. Nessa etapa também existe um raio crítico tal que o nanocristal estará em equilíbrio com a solução. Assim, quando o raio R dos nanocristais for maior que o raio crítico, $R > R_c$, eles crescerão e se $R < R_c$ os mesmos serão redissolvidos na matriz vítrea. Os nanocristais exibem um crescimento monotônico com o tratamento térmico até que todos os íons de Cd e Te disponíveis na matriz vítrea sejam incorporados aos cristais. Assim, os cristais maiores crescem em detrimento dos menores, ou seja, ocorre uma transferência de massa dos cristais menores para os maiores. Entretanto, na prática é difícil separar esses três tipos de crescimento, uma vez que eles podem coexistir durante todo o processo de tratamento térmico.

Antes de realizarmos as medidas polimos as superfícies das amostras uma a uma com lixa e água, com o objetivo de deixar as superfícies lisas e eliminar sinais de rugosidades que pudessem eventualmente dificultar as medidas.

Na tabela (2.2) temos as amostras estudadas com seus respectivos tempos de tratamento térmico e suas espessuras.

Amostra	Espessura
CdTe 20 min	700 μm
CdTe 65min	910 μm
CdTe 150min	600 μm
CdTe 255min	860 μm
CdTe 300min	770 μm
CdTe 360min	1120 μm
CdTe 480min	1280 μm

Tabela 2.2: Espessuras das amostras

Capítulo 3

Resultados e Discussão

3.1 Resultados de Fotoacústica e Transmissão

Os espectros de absorção à temperatura ambiente das amostras estudadas, obtidos por fotoacústica, estão apresentados na figura (3.1). A faixa varrida foi de 400 a 700 nm. A frequência de modulação utilizada foi de 17 Hz . Para obter estes espectros realizamos dez medidas com cada amostra nas mesmas condições mencionadas anteriormente. Podemos notar que as amostras tratadas para 20 minutos e 65 minutos são quase transparentes na faixa do visível, apresentando banda de absorção no ultravioleta (400 nm), característica de dielétricos. Observamos também que há um deslocamento e crescimento da intensidade das bandas até 150 minutos de tratamento térmico (565 nm). Para amostras tratadas a 150 minutos ou mais, aparece uma banda de absorção adicional situada no visível (582 nm) que se desloca para comprimentos de onda mais longos. A partir dela, conforme aumenta

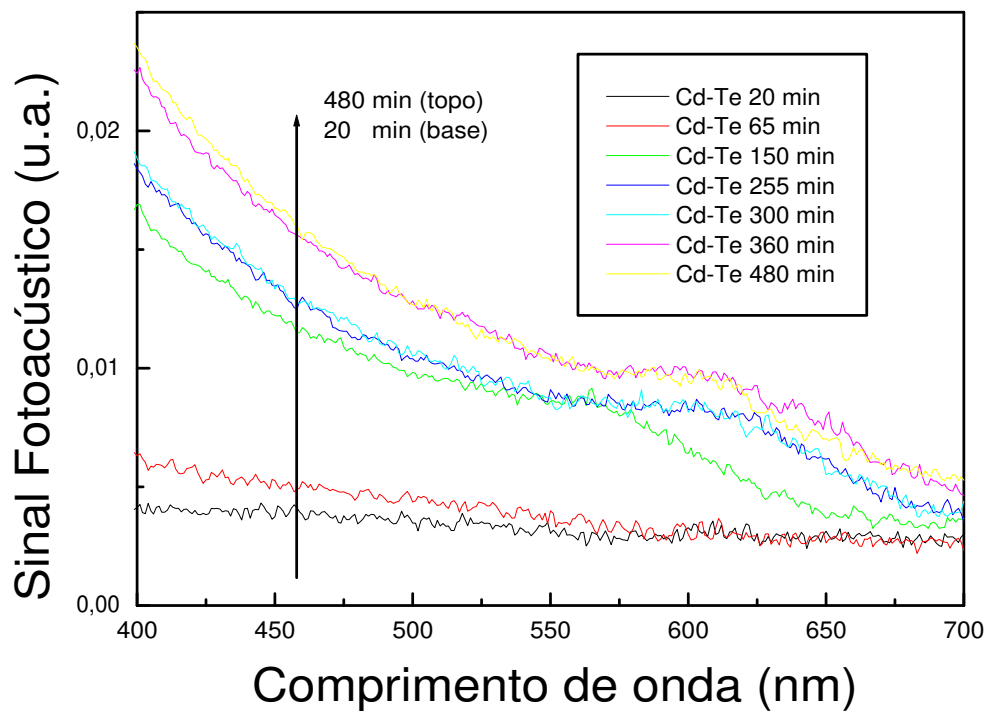


Figura 3.1: Espectros fotoacústicos para amostras tratadas a 540°C para 20 (curva na base) 65, 150, 255, 300, 360 e 480 min (curva no topo)

o tempo de tratamento térmico posterior, vemos que não aumenta substancialmente a intensidade de absorção sugerindo provavelmente vários processos, tais como dificuldade no crescimento devido ao esgotamento dos íons dopantes e começo da coalescência.

Assumindo que o deslocamento da energia de absorção está relacionado ao tamanho dos nanocristais nas amostras, de maneira que o deslocamento se dá para energias maiores nos nanocristais menores, e para os nanocristais maiores o deslocamento aproxima-se

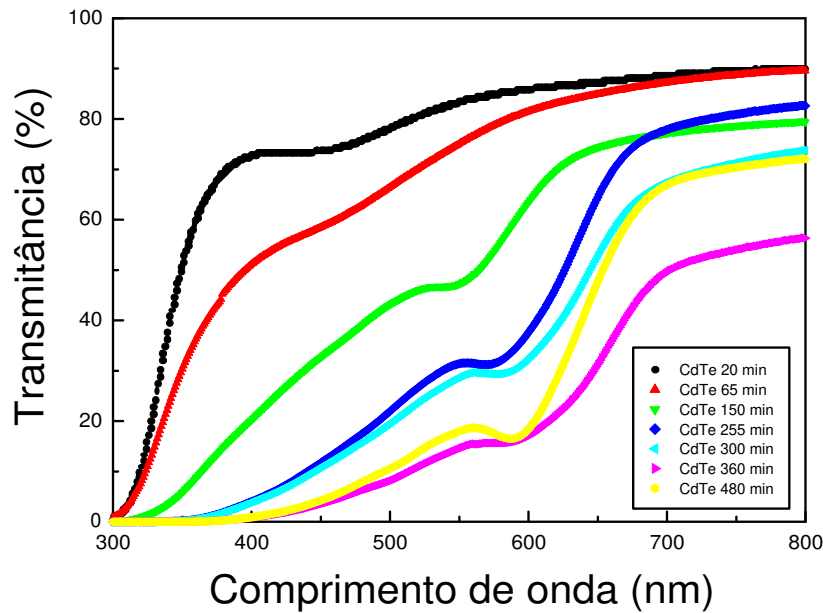


Figura 3.2: Espectros de Transmissão

do valor do *gap* do material *bulk* ($1,5\text{eV}$ ou 830nm), concluímos que as amostras estão comportando-se qualitativamente como o previsto pelos modelos de crescimento de nanocristais em matrizes vítreas. Ou seja, o tamanho do cristal cresce, com o aumento do tempo e da temperatura de tratamento térmicos.

A figura (3.2) mostra os espectros de transmissão, na faixa de 300 a 800 nm, obtidos com o espectrômetro Perkin-Elmer (mod. Lambda 9). Nestes espectros podemos observar a mesma evolução na banda do visível associada aos pontos quânticos.

3.2 Resultados de Lente Térmica

A fim de determinar a difusividade térmica das amostras, medidas de lente térmica no domínio temporal foram realizadas. Os dados da evolução temporal da lente térmica foram ajustados através do modelo teórico (1.36) e através dos parâmetros de ajuste, os valores da magnitude de lente térmica (θ) e da constante de tempo da Lente Térmica (t_c) foram obtidos. A partir deste último os valores de difusividade térmica (α) foram determinados.

Nos gráficos da figura (3.3) temos medidas de lente térmica obtidas com duas amostras. Os círculos abertos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa a equação de ajuste de curva (1.36). Nos ajustes, foram deixados livres os parâmetros I_0 , θ e t_c . Observamos no gráfico (3.3) que a formação da lente térmica ocorre na escala de milissegundos. Nesta faixa o equilíbrio térmico é alcançado. Posteriormente à formação da lente térmica, o sinal começa a estabilizar-se, apresentando saturação quando o sinal de lente térmica atinge seu valor máximo.

A tabela (3.1) apresenta os valores médios de t_c e de θ (normalizado pela potência do laser de excitação, 200 ou 300 mW) ajustados para cada amostra. A média foi feita a partir de três repetições da medida e do ajuste.

Diferentemente do que ocorre com t_c , que apresentou valores praticamente constantes, os valores para θ nas amostras apresentam um comportamento decrescente para as amostras de 20 a 255 minutos, que se segue por um aumento nas amostras de 300 e 360 minutos,

Amostra	$t_c(ms) \pm erro \%$	$(\theta/P)(1/W) \pm erro \%$
CdTe 20 min	$2,7 \pm 5$	$-0,44 \pm 2$
CdTe 65min	$2,9 \pm 5$	$-0,73 \pm 4$
CdTe 150min	$2,7 \pm 7$	$-1,2 \pm 0$
CdTe 255min	$2,7 \pm 4$	$-2,9 \pm 2$
CdTe 300min	$3,0 \pm 2$	$-2,8 \pm 5$
CdTe 360min	$3,1 \pm 5$	$-2,2 \pm 2$
CdTe 480min	$2,8 \pm 4$	$-3,1 \pm 5$

Tabela 3.1: Valores médios de t_c e θ ajustados para cada amostra.

para em seguida registrar novamente um decréscimo para a amostra de 480 minutos.

3.2.1 Difusividade Térmica

A difusividade térmica é a propriedade dos materiais que governa o fluxo de calor quando a temperatura está variando com o tempo, sendo importante na determinação da evolução de sistemas que sofrem processos de aquecimento ou resfriamento. Essa propriedade permite prever a velocidade da penetração de calor no interior de um material. A difusividade está relacionada com a condutividade térmica (k), com o calor específico (c) e com a densidade linear (ρ) pela equação (1.6).

As difusividades térmicas das amostras foram obtidas a partir dos valores ajustados de t_c da tabela (3.1) usando-se a equação (1.5).

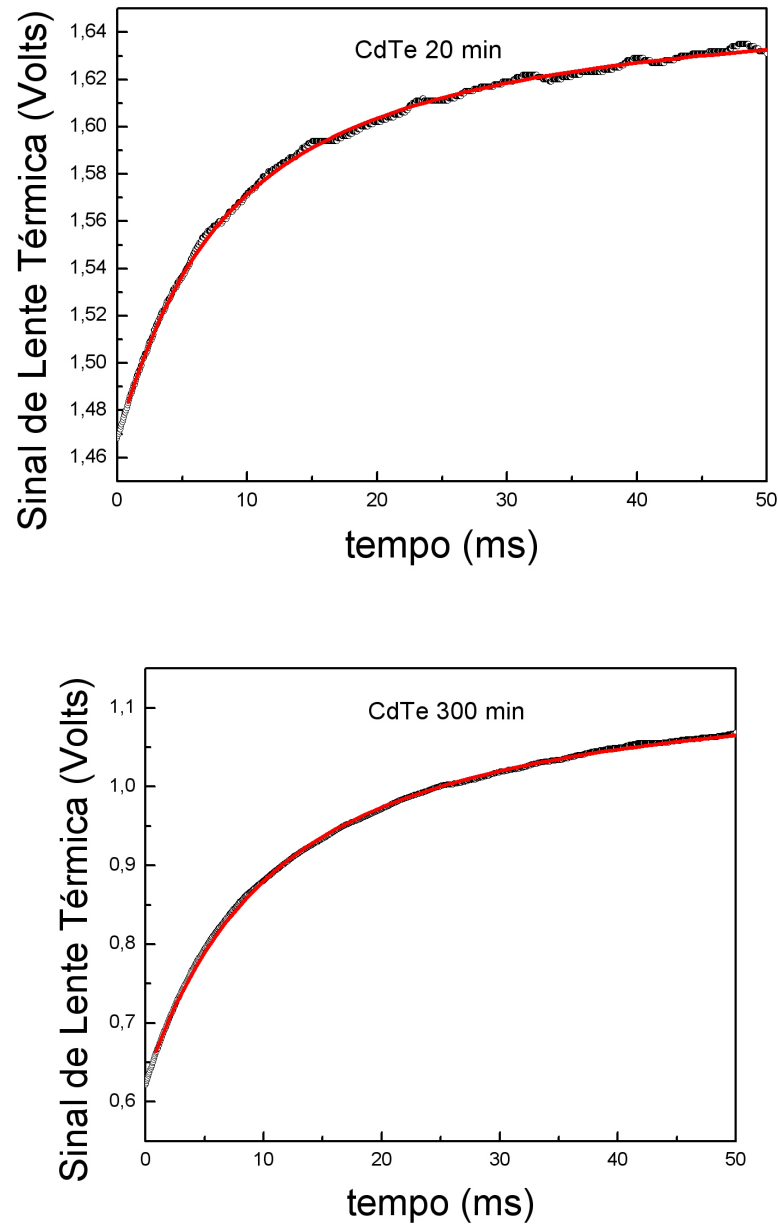


Figura 3.3: Sinal de lente térmica para as amostras tratadas por 20 min e 300 min.

Potência do laser de excitação: 300 *mW*.

No gráfico (3.4) temos a difusividade térmica das amostras em função do tempo de tratamento térmico a 540^0C . Estes valores são próximos à difusividade térmica de vidros de borossilicato encontrados na literatura [22, 23] e mostram uma diminuição pequena do parâmetro térmico para amostras tratadas para longos períodos. Este efeito pode ser causado pela perturbação na propagação de calor introduzida pelos pontos quânticos de $CdTe$.

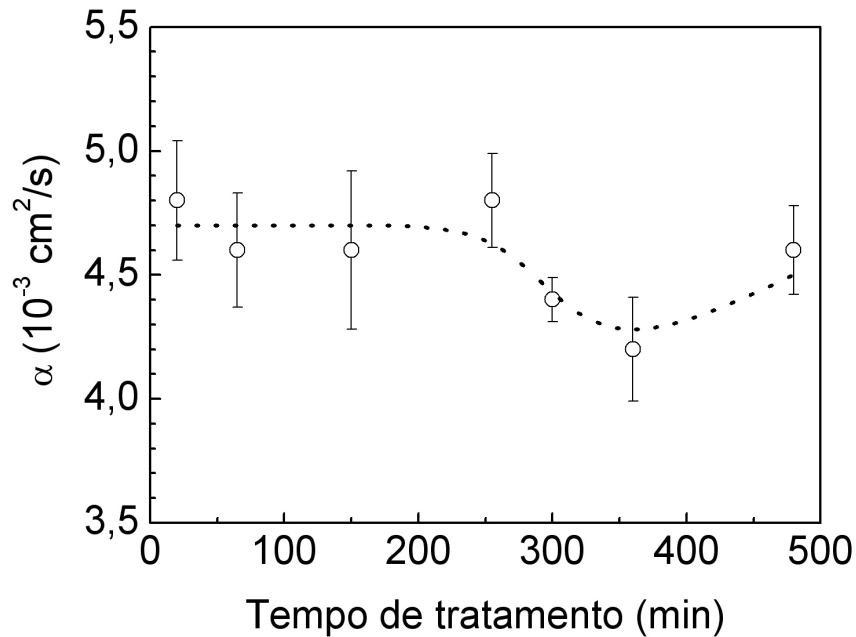


Figura 3.4: Difusividade térmica das amostras como função do tempo de tratamento térmico a 540^0C , determinada através das medidas de lente térmica.

Os valores de difusividade relatados na literatura ficam na faixa de $2,1 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ a $7,8 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ [23] (valores calculados a partir de dados de condutividade, densidade e calor específico) para vidros de borossilicato.

3.2.2 dn/dT

Como anteriormente mencionamos a formação da lente térmica ocorre através de um transiente que é da ordem de milissegundos. Este é o tempo necessário para que o equilíbrio térmico seja alcançado. Na maioria dos líquidos, o índice de refração muda com a temperatura devido à diminuição da densidade dos mesmos na região iluminada. Neste caso o coeficiente dn/dT é negativo, e a lente provocará divergência do feixe laser. Em sólidos, dn/dT pode ser positivo ou negativo, dependendo da composição da amostra. Para o caso de amostras com alta mudança da polarizabilidade eletrônica com a temperatura, dn/dT pode ser positivo e assim o feixe laser será focalizado após passar pela amostra.

A partir dos valores normalizados de θ da tabela (3.1) podemos determinar o comportamento de dn/dT das diferentes amostras, para o comprimento de onda do feixe de prova (632,8 nm). Da equação (1.10) temos:

$$\theta = -\frac{PLA dn/dT}{\lambda_p k_s} \quad (3.1)$$

Como as espessuras das amostras são conhecidas, podemos obter a quantia θ/PL :

$$\frac{\theta}{PL} = -\frac{A}{k_s} \frac{1}{\lambda_p} \frac{dn}{dT} \quad (3.2)$$

O comprimento de onda λ_p também é conhecido, de forma que faltam os valores de A e k_s para que dn/dT seja isolado.

O sinal fotoacústico, por sua vez, é dado pela equação (1.45) no caso destas amostras (termicamente grossas, opticamente transparentes ou absorvedoras):

$$S_{Fotoacustico} \propto \Delta T(0) = \frac{I_0 A}{k_s \sigma_s^2} \quad (3.3)$$

Lembrando que $\sigma_s = \frac{(1+i)}{\mu_s} = (1+i)\sqrt{\frac{\omega}{2\alpha_s}}$ então:

$$\sigma_s^2 = \frac{i\omega}{\alpha_s} \quad (3.4)$$

$$S_{Fotoacustico} \propto I_0 \frac{A}{k_s} \left(\frac{\alpha_s}{i\omega} \right) \quad (3.5)$$

Ou seja, a quantia A/k_s é proporcional a

$$\frac{A}{k_s} \propto \frac{S_{Fotoacustico}}{\alpha_s} \quad (3.6)$$

Desta foma, podemos finalmente escrever:

$$\frac{dn}{dT} \propto \frac{\theta/PL}{\left(\frac{S_{Fotoacustico}}{\alpha_s} \right)} = \frac{\theta\alpha_s}{PL S_{Fotoacustico}} \quad (3.7)$$

A figura (3.8) mostra os valores de $(\theta\alpha_s/PL S_{Fotoacustico})$ em função do tempo de tratamento. Os valores de $S_{Fotoacustico}$ foram extraídos dos espectros, no comprimento de onda do laser de excitação (514,5nm). Já os valores de difusividade usados são aqueles obtidos das medidas de lente térmica, a partir do tempo de transiente. Dos pontos da figura (3.8) podemos notar que dn/dT passa por um valor máximo para o tempo de tratamento de 300 min.

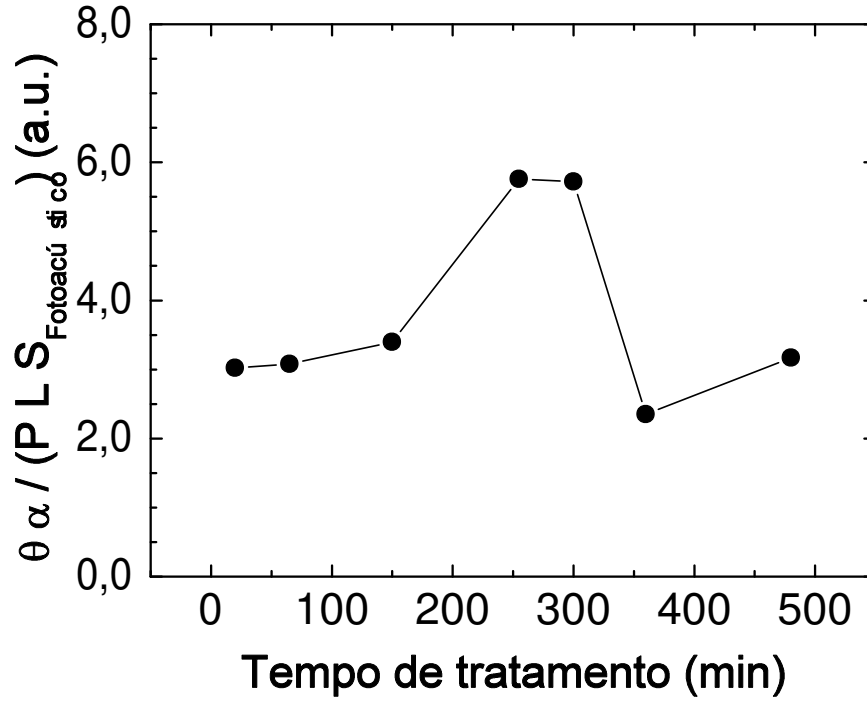


Figura 3.5: Valores de θ normalizados

Uma análise simplificada do comportamento de dn/dT consiste em considerar que o efeito da temperatura na função dielétrica do material seja apenas o de deslocar o centro das ressonâncias [24]. Isto é particularmente válido no caso de frequências abaixo da ressonância em dielétricos, onde a relação de Cauchy [25] pode ser aplicada. A relação de Cauchy descreve o índice de refração em função do comprimento de onda e é dada por:

$$n - 1 = \frac{1}{2} \left(\frac{\lambda_0}{\lambda_p} \right)^2 \left[1 + \left(\frac{\lambda_0}{\lambda} \right)^2 \right] \quad (3.8)$$

onde λ_0 é o comprimento de onda de ressonância e λ_p é o comprimento de onda

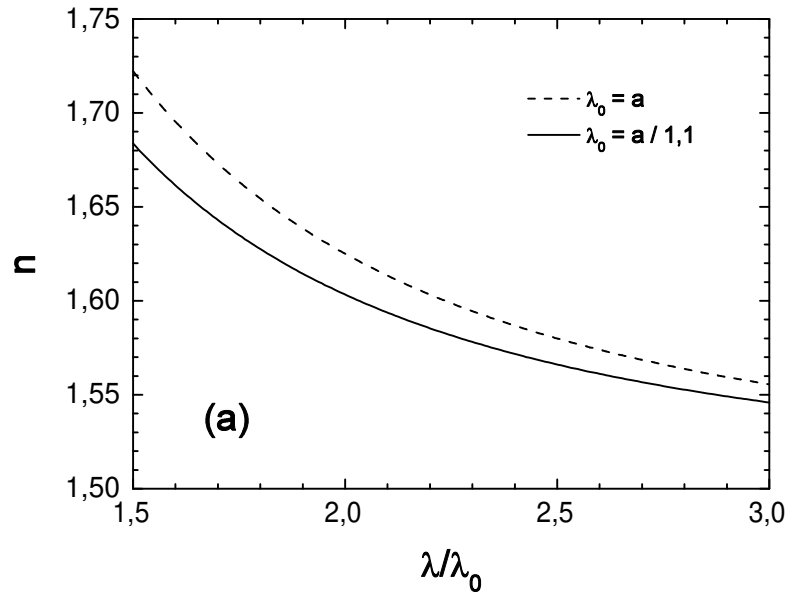


Figura 3.6: Índice de refração calculado a partir da equação 3.8 para os dois valores de λ_0 e para $\left(\frac{\lambda_0}{\lambda_p}\right) = 1$

de plasma. A figura (3.6) ilustra o comportamento de n com o comprimento de onda para dois valores de λ_0 , obtido através da equação (3.8). A curva tracejada representa a temperatura mais alta, pois λ_0 é maior neste caso, o que implica em menor frequência de ressonância (maior distância entre as cargas, ligação mais fraca).

Na figura (3.7) vemos a diferença entre as curvas da figura (3.6), ou seja, Δn (curva contínua), bem como a derivada numérica de uma das curvas da figura (3.6) com relação a (λ/λ_0) . A semelhança entre as duas últimas curvas indica a correlação entre dn/dT e $-dn/d\lambda$, visto que $\Delta n = \frac{dn}{dT} \Delta T$.

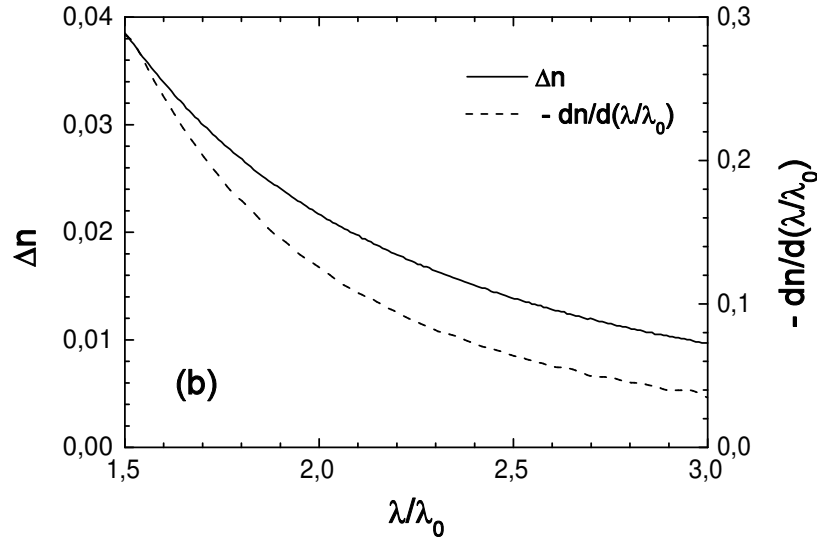


Figura 3.7: Diferença Δn entre as curvas da figura 3.6 e a derivada numérica do índice de refração em relação a $\left(\frac{\lambda}{\lambda_0}\right)$

Um comportamento similar é observado para a parte imaginária do índice de refração. Assim sendo, é de se esperar que o comportamento de dn/dT encontrado através das medidas de lente térmica (3.3) seja semelhante ao de $-dn/d\lambda$ no comprimento de onda do laser de prova.

Para verificarmos isto, vamos fazer uso das medidas de transmitância apresentadas na seção 3.1. Podemos aproximar a transmitância para incidência normal por:

$$T_{trans} \cong e^{-AL} \quad (3.9)$$

Tomando a derivada de T_{trans} com relação ao comprimento de onda, temos:

$$\frac{dT_{rans}}{d\lambda} = -e^{-AL} L \frac{dA}{d\lambda} \quad (3.10)$$

O coeficiente de absorção óptica, A , relaciona-se com a parte imaginária do índice de refração, k , da seguinte forma:

$$A = \frac{4\pi k}{\lambda} \quad (3.11)$$

onde λ é o comprimento de onda no vácuo. A derivada de A com relação a λ fica então:

$$\frac{dA}{d\lambda} = \frac{4\pi}{\lambda} \left(\frac{dk}{d\lambda} - \frac{k}{\lambda} \right) \quad (3.12)$$

Fora do centro da banda o termo k/λ pode ser ignorado, de forma que:

$$\frac{1}{T_{rans}} \frac{dT_{rans}}{d\lambda} = -4\pi \frac{L}{\lambda} \frac{dk}{d\lambda} \Rightarrow \frac{dk}{d\lambda} \propto \frac{1}{T_{rans}} \frac{dT_{rans}}{d\lambda} \quad (3.13)$$

Por outro lado, o comportamento de k em função de λ é muito similar ao de n quando $\lambda \gg \lambda_0$ [25]. Desta forma, uma análise qualitativa pode ser feita tomando-se o comportamento de $\frac{dk}{d\lambda}$ a partir das medidas de transmitância e assumindo comportamento similar para $\frac{dn}{d\lambda}$.

Os valores de $(\frac{1}{T_{rans}} dT_{rans}/d\lambda)$ em 632,8 nm para as diferentes amostras estão representadas no gráfico da figura (3.8). Pode-se observar que o comportamento de $(\frac{1}{T_{rans}} dT_{rans}/d\lambda)$ segue de perto aquele obtido por lente térmica para dn/dT . Em outras palavras, o efeito

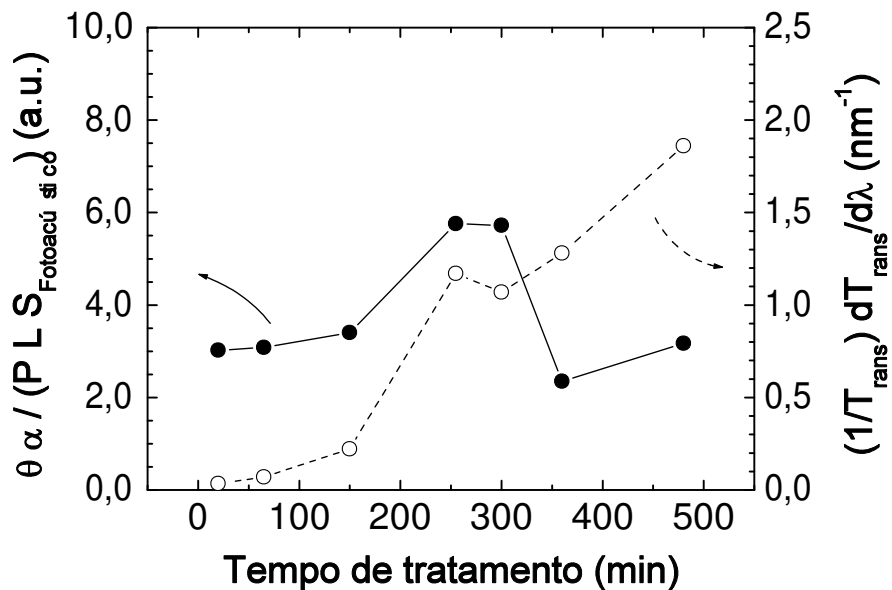


Figura 3.8: Valores de θ normalizados e a derivada da transmitância T_{rans} com respeito ao comprimento de onda como função do período de tratamento térmico

da modulação térmica nas propriedades ópticas da amostra pode ser descrito, em primeira aproximação, como o deslocamento das bandas de absorção. Este resultado é compatível com o deslocamento das bandas com o aumento do raio dos nanocristais. Ou seja, o aumento de temperatura leva ao aumento do nanocristal (dilatação térmica), com o consequente deslocamento da banda para comprimentos de onda mais longos.

Capítulo 4

Conclusões e Perspectivas

Neste trabalho apresentamos a técnica de Lente Térmica (TL) para a determinação da difusividade térmica e do comportamento do coeficiente de temperatura do índice de refração (dn/dT) de vidros de borosilicato dopados com semicondutores ($CdTe$). Além das medidas de lente térmica, foram obtidos os espectros de absorção óptica das amostras usando-se a espectroscopia de transmissão convencional e a fotoacústica.

Os espectros mostram, além da absorção no ultra-violeta, característica de materiais vítreos, uma banda no visível que se move para longos comprimentos de onda com o tempo de tratamento. Esta banda é associada aos níveis de energia do ponto quântico que representa os pontos quânticos nanocristalinos de $CdTe$. À medida em que o tempo de tratamento térmico aumenta, o raio dos nanocristais também aumenta, e a energia de transição tende àquela do *gap* do $CdTe$ *bulk*.

A partir do tempo de transiente de lente térmica determinamos a difusividade térmica

das amostras. Os valores de difusividade térmica mantiveram-se praticamente constantes para todas as amostras, com ligeira diminuição para amostras tratadas por longos períodos.

Além da difusividade térmica, as medidas de lente térmica também permitiram a obtenção do comportamento de dn/dT das amostras no comprimento de onda de 632,8 nm . Para esta determinação foram fundamentais os dados de espectroscopia fotoacústica que forneceram, a menos de uma constante, a razão A/k_s no comprimento de onda do feixe de excitação da lente térmica (514,5 nm).

Finalmente, o comportamento de dn/dT foi correlacionado à derivada da transmitância com relação ao comprimento de onda, $dT_{trans}/d\lambda$, mostrando que o efeito da temperatura é o de deslocar as bandas de energia para comprimentos de onda maiores, o que, no caso dos pontos quânticos é compatível com o aumento do raio dos nanocristais por dilatação térmica.

Fica como perspectiva de continuação deste trabalho o uso de diferentes comprimentos de onda do feixe de prova para a determinação do parâmetro dn/dT . Além disso, efeitos não lineares podem ser investigados usando-se potências de excitação mais elevadas. Dentre as investigações possíveis está a mudança na eficiência quântica de fluorescência e efeitos de recombinação não-linear, como o efeito Auger.

Referências Bibliográficas

- [1] Baesso M.L., Shen J. and Snook R.D., Chem. Phys. **197**, 255 (1992)
- [2] Pereira J.R.D, Palangana A.J., Bento A.C., Baesso M.L., Mansanares A.M., da Silva E.C., Rev. Sci. Inst. **74**(1), 822 (2003).
- [3] Pereira J.R.D, Mansanares A.M., Palangana A.J., Baesso M.L., Barbosa A.A., Fernandes P.R.G., Phys. Rev. E **64** , 062701-1 (2001).
- [4] Pereira J.R.D., Mansanares A.M., Palangana A.J., Baesso M.L., Phys. Rev. E **64**, 012701-1 (2001).
- [5] Bernal-Alvarado J., Pereira R.D., Mansanares A.M., da Silva E.C., Anal. Sci. **17**, s178 (2001).
- [6] Pereira J.R.D., Palangana A.J., Mansanares A.M., da Silva E.C., Bento A.C., Baesso M.L., Anal. Sci. **17**, s175 (2001).
- [7] Pereira J.R.D., Palangana A.J., Mansanares A.M., da Silva E.C., Bento A.C., Baesso M.L., Phys. Rev. E **61**(5), 5410 (2000).

- [8] Pereira J.R.D. *Espectroscopia de lente térmica: propriedades térmicas de cristais líquidos*. Tese de Mestrado. IFGW, Universidade Estadual de Campinas, Brasil (1997)
- [9] Soroka A.J., *Beam Profile studies of thermal lens spectrometry using array detectors*. PhD Tesis. UMIST, Inglaterra (1995).
- [10] Pereira J.R.D. *Estudo da polarizabilidade eletrônica e da difusividade térmica em cristais líquidos liotrópicos através do efeito de lente térmica*. Tese de Doutorado. IFGW, Universidade Estadual de Campinas, Brasil, (2001).
- [11] Gordon J.P., Leite R.C.C., Moore R.S. and Whinery J.R., Appl. Phys. Lett. **5**, 141 (1964)
- [12] Sheldon S. J., Knight L.V. and Thorne J.M., Appl. Opt. **21**, 1663 (1982)
- [13] Shen J., Love R.D. and Snook R.D., Chem. Phys. **165**, 385 (1992)
- [14] Carslaw H.S. and Jaeger J., *Conduction of heat in solids*, 2nd. Ed., Claredon Press, Oxford (1959)
- [15] Sigman A.E. *Introduction to Lasers and Masers*, 2nd. Ed., McGraw-Hill, New York, (1971)
- [16] Shen J., Baesso M.L. and Snook R.D., J. Appl. Phys **75**, 3738 (1994)
- [17] Rosencwaig A. *Photoacoustics and Photoacoustics Spectroscopy*, John Wiley and Sons, New York (1980)

- [18] Reynoso V.C.S. *Controle do Crescimento de Nanoestruturas de CdTe e CdTeS em Vidros Borossilicatos*. Tese de Doutorado. IFGW, Universidade Estadual de Campinas, Brasil (1996)
- [19] Oliveira C.R.M. *Estudo de confinamento quântico em semicondutores II-IV: poços quânticos e pontos quânticos*. Tese de doutorado. IFGW, Universidade Estadual de Campinas, Brasil (1995)
- [20] Barbosa L.C., Reynoso, V.C.S., Oliveira C.R.M., J. Non-Cryst. Solid. **219**, 205 (1997).
- [21] Espinoza W.A.A. *Absorção óptica e fotoluminescência em pontos quânticos de CdTe em vidros dopados*. Tese de Mestrado. IFGW, Universidade Estadual de Campinas, Brasil (1996).
- [22] Touloukian Y. S., *Thermophysical properties of matter*. New York, Plenum, (1977)
- [23] Touloukian Y. S., *Thermal Diffusivity*. New York, Plenum, (1973)
- [24] Silva V. L., Mesquita R.C., Silva E.C., Mansanares A. M., Barbosa L.C., J. Physique IV, (In Press).
- [25] Reitz J. R., Milford F. J., Christy R. W., *Fundamentos da Teoria Eletromagnética*. Ed. Campus, Rio de Janeiro, (1982).