



Universidade Estadual de Maringá

Pós-Graduação em Física

Kelly Christine da Silva

ESTUDO DAS PROPRIEDADES TERMO-ÓPTICAS DE VIDROS
TELURETOS E CALCOGENETOS EM FUNÇÃO DA
TEMPERATURA E DO COMPRIMENTO DE ONDA

Orientador:

Prof. Dr. Antonio Medina Neto

Maringá – PR, Abril de 2006

*Se tiveres fé como um grão de
mostarda, direis a esta amoreira:
Desarraiga-te daqui, e planta-te no
mar; e ela vos obedeceria.*

Dedico esta dissertação aos meus pais Augustinho e Inês pelo amor, compreensão e incentivo aos estudos.

Agradecimentos

- Primeiramente à Deus;
- As minhas irmãs Joicilene e Tânia, e aos meus cunhados Fernando e Júnior pelo carinho e companheirismo;
- Aos meus eternos amigos Gisele, Breno, Elizandra, Francielle, Ivan e Manoel pelo carinho e amor e que sem os quais eu não teria concluído mais esta etapa;
- Ao Prof. Dr. Antonio Medina Neto, pela sua orientação, atenção, amizade durante a realização deste trabalho, pela paciência e principalmente por sua compreensão e por ter acreditado em mim;
- Aos Professores Antônio Carlos Bento, José Roberto Dias Pereira e Mauro Luciano Baesso e aos colegas do Grupo de Estudos e Fenômenos Fototérmicos (GEFF/DFI), especialmente os doutorandos Otávio, Alysson e Franciana pelo apoio e incentivo;
- Aos Profs. Paulo Toshio Udo (DFI/UEM), Sandro M. Lima e ao grupo Optoelectronics Research Center (University of Southampton) - Inglaterra, ao Prof. Keizo Yukimitu e demais componentes do Grupo de Vidros e Cerâmica (UNESP) Ilha Solteira - SP, pelas amostras fornecidas e pelas discussões essenciais a este trabalho;
- À Akiko, secretária da pós-graduação, pela amizade e dedicação;
- À todos que contribuíram de uma forma direta ou indireta neste trabalho;
- Às agencias de fomento CNPq, Capes e Fundação Araucária pelo suporte financeiro.

SUMÁRIO

ÍNDICE DE FIGURAS	VI
ÍNDICE DE TABELAS	X
RESUMO	XI
ABSTRACT	XII
CAPÍTULO 1.....	13
INTRODUÇÃO.....	13
CAPÍTULO 2 – ASPECTOS TEÓRICOS	16
2.1 - CAMINHO ÓPTICO E COEFICIENTE TÉRMICO DO CAMINHO ÓPTICO	16
2.2 – COEFICIENTE DE EXPANSÃO TÉRMICA.....	17
2.3 - ÍNDICE DE REFRAÇÃO	20
2.3.1 Dependência do índice de refração com a frequência.....	24
2.3.2 Dependência do índice de refração com a frequência para energias próximas ao “band gap”.....	27
2.3.3 Dependência com a temperatura	31
2. 4 – COEFICIENTE TÉRMICO DO ÍNDICE DE REFRAÇÃO	33
CAPÍTULO 3 – INTERFEROMETRIA ÓPTICA.....	38
3.1 - INTERFERÊNCIA DE DUAS ONDAS MONOCROMÁTICAS	39
3.2 - INTERFERÊNCIA DE DOIS FEIXES EM UMA PLACA DE FACES PARALELAS	42
3.3 – INTERFERÊNCIA DE MÚLTIPLOS FEIXES	44
CAPITULO 4 – MONTAGEM EXPERIMENTAL	48
4.1 - EQUIPAMENTO EMPREGADO PARA MEDIDA DO dS / dT EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA E COMPRIMENTO DE ONDA.....	48
4.2 - EQUIPAMENTO EMPREGADO PARA MEDIDA DO ÍNDICE DE REFRAÇÃO EM FUNÇÃO DO COMPRIMENTO DE ONDA	51
4.3 - EQUIPAMENTO EMPREGADO PARA A OBTENÇÃO DO ESPECTRO DE ABSORÇÃO.....	57
CAPITULO 5 - AMOSTRAS MEDIDAS	61
5.1 - FLUORETO DE LÍTIO	61
5.2 - VIDRO TELURETO.....	62
5.3 - VIDROS CALCOGENETOS	62
CAPITULO 6 – RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	64
6.1 – FLUORETO DE LÍTIO (LiF).....	64
6.2 – VIDROS TELURETOS E CALCOGENETOS	73
7. CONCLUSÃO	87
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	89

Índice de figuras

Fig. 2.1 – Mecanismos básicos de polarização de um meio material.....	22
Fig. 2.2 – (a) Efeito de campo elétrico \vec{E} sobre as cargas num átomo; (b) modelo simplificado de átomo sob ação de campo elétrico.....	24
Fig. 2.3 - Comportamento da parte real (ϵ') e imaginária (ϵ'') da constante dielétrica em função de ω/ω_0 , calculada a partir da eq. (2.25) com $\gamma = 0,1\omega_0$. No detalhe mostramos uma região de dispersão normal.	26
Fig. 2.4 - Orientação de um momento de dipolo em um campo \vec{E} ..	31
Fig. 3.1 - Placa de faces paralelas iluminada por um feixe de luz monocromático que interfere no ponto P.....	42
Fig. 3.2 - Onda monocromática sofrendo várias reflexões internas.	44
Fig. 3.3 - Intensidade em função da diferença de fase ^[25]	46
Fig. 4.1 - Esquema do equipamento utilizado para determinação de dS/dT em função da temperatura e comprimento de onda.....	48
Fig. 4.2 - Sinal no fotodiodo em função da temperatura devido ao deslocamento das franjas de interferência. Sinal obtido para a amostra de LiF, com espessura de 1,99 mm em $\lambda = 632,8$ nm e taxa de aquecimento de 1K/min.	49
Fig. 4.3 – m em função da temperatura para a amostra LiF (Fluoreto de Lítio), obtido a partir da figura 4.2.	50
Fig. 4.4 – Interferômetro de Michelson-Morley (modificado) utilizado para as medidas do índice de refração em função do comprimento de onda	52
Fig. 4.5 – Caminho óptico do feixe laser (a) que atravessa a amostra e (b) da referência	53

Fig. 4.6 – Número de franjas em função do ângulo de rotação para os vidros GLSO e TeLi com espessura de 1,07 mm e 0,847 mm, respectivamente para $\lambda = 514,5$ nm. A linha contínua representa o ajuste da equação (4.11)	55
Fig. 4.7 - Número de franjas por $\sin^2 \theta$ para o vidro GLSO em (a), sem correção do ângulo e em (b), com correção do ângulo.....	56
Fig. 4.8 – Número de franjas em função do ângulo de rotação para a amostra de quartzo vítreo	57
Fig. 4.9 - Arranjo experimental da Espectroscopia Fotoacústica para medidas “in vitro”	58
Fig. 4.10 - Detalhe da célula fotoacústica para medidas “in vitro”	59
Fig. 4.11 - Arranjo experimental da Espectroscopia Fotoacústica para medidas “in vitro” através de transmitância, em função do comprimento de onda e temperatura.....	60
Fig. 6.1 - Espectro de absorção das amostras LiF irradiada e LiF irradiada aquecida. O detalhe mostra o resultado da subtração dos espectros (círculos) e os ajustes com funções gaussianas (linhas) discutidos no texto.	65
Fig. 6.2 - Espectro de transmitância do cristal LiF irradiado por elétrons a 3keV (linha contínua) e para a LiF não irradiado (linha tracejada), obtidos da referencia ^[34]	66
Fig. 6.3 - Medidas reportadas de Montecchi et. al. ^[34] . O índice de refração da LiF irradiada com o ajuste proposto por Montecchi et. al. (linha sombreada), com a medida de elipsometria (barras verticais). Índice de refração do cristal LiF sem sofrer radiação (linha contínua), usado para comparação	68

- Fig. 6.4 - Índice de refração em função do comprimento de onda para as amostras LiF irradiada com raios- γ (\bullet), elétrons (\blacksquare - calculo por transmissão e \circ - elipsometria)^[34] para amostra não irradiada (linha pontilhada)^[34]69
- Fig. 6.5 - Valores de dS/dT em função da temperatura para a amostra LiF irradiada em diferentes comprimento de onda.....70
- Fig. 6.6 - Valores de dS/dT em função da temperatura para a amostra LiF irradiada e aquecida a 180°C em diferentes comprimento de onda.....70
- Fig. 6.7 - Valores de dS/dT em função do comprimento de onda na temperatura de 45°C para o LiF irradiado e o LiF irradiado e aquecido . As linhas pontilhadas são apenas guias para visualização.....72
- Fig. 6.8 - Espectro de absorção óptica e índice de refração em função do comprimento de onda para o vidro TeLi. A linha continua (preta) representa o ajuste obtido usando o modelo de Wemple e DiDomenico (eq. 2.35) com $E_d = 19$ eV e $E_0 = 6,8$ eV73
- Fig. 6.9 - Espectro de absorção óptica e índice de refração em função do comprimento de onda para os vidros GLS e GLSO. A linha continua (preta) representa o ajuste obtido usando o modelo de Wemple e DiDomenico para amostra com composições semelhantes ao utilizado neste trabalho^[42]75
- Fig. 6.10 - dS/dT em função da temperatura para as amostras de GLS, GLSO e TeLi , no comprimento de onda de 632,8 nm. As linhas contínuas são ajustes lineares dos dados.....77
- Fig. 6.11 - dS/dT em função da temperatura em diferentes comprimentos de onda para as amostras de GLSO (a) e TeLi (b). As linhas contínuas são ajustes lineares dos dados.....79

-
- Fig. 6.12 - Valores de dS/dT (a) e dn/dT (b) em função do comprimento de onda para GLSO (●) e TeLi (○) em 65 °C. A linha contínua é somente um guia.80
- Fig. 6.13 - Coeficiente térmico da polarizabilidade (φ) em função do comprimento de onda para a amostra TeLi (□) e para a GLSO (●). As linhas contínuas são ajustes a partir da eq. (2.55), cujos parâmetros obtidos são discutidos no texto82
- Fig. 6.14 - Espectro de absorção óptica em diferentes temperaturas para os vidros TeLi e GLSO.84
- Fig. 6.15 - Quadrado do sinal fotoacústico (normalizado) em função da energia do fóton incidente em diferentes temperaturas para GLSO. As linhas contínuas correspondem aos ajustes da região linear dos quais foram obtidos a energia de “gap” óptico85
- Fig. 6.16 - Energia de “gap” óptico em função da temperatura para os vidros TeLi e GLSO. As linhas contínuas correspondem aos ajustes lineares dos quais foram obtidos a variação da energia de “gap” óptico com relação à temperatura.86

Índice de tabelas

Tabela V.I – Composições, espessuras e origem das amostras Fluoreto de Lítio, Teluretos e Calcogenetos	63
Tabela VI.I – Pico de absorção (λ_0) atribuídos a diferentes centros de cores presente no cristal de LiF em temperatura ambiente (reportados da literatura) e a posição dos picos (λ_{fot}) obtidos pela espectroscopia fotoacústica	67
Tabela VI.II – Composição E_0 e E_d para as amostras GLS e GLSO extraídas da referência ^[44]	76

RESUMO

Neste trabalho, foi realizado o estudo e caracterização das propriedades termo-ópticas de cristais e vidros ópticos em função da temperatura e comprimento de onda. Os espectros de absorção óptica foram determinados pela espectroscopia fotoacústica no intervalo de 200 a 800 nm. Para o estudo do coeficiente térmico do caminho óptico (dS/dT) em função da temperatura, no intervalo entre 25°C a 120°C, e em função do comprimento de onda entre de 454,5 a 632,8 nm foi aplicada a técnica de interferometria óptica de múltiplas reflexões. As medidas do índice de refração em função do comprimento de onda (entre 454,5 a 632,8 nm) foram realizadas utilizando-se um interferômetro de Michelson-Morley. Foram estudados os monocristais de fluoreto de lítio (LiF) irradiado com raios- γ , vidros teluretos (TeLi : 80TeO₂+20Li₂O mol%) e calcogenetos (GLS: 51Ga₂S₃ + 43,5La₂S₃ + 5,5 La₂O₃ e GLSO : 72,5Ga₂S₃ + 27,5La₂O₃ mol%). Os resultados para a amostra de LiF irradiada foram comparados com aqueles obtidos após aquecimento em 180°C. As diferenças observadas nas propriedades termo-ópticas foram atribuídas ao processo de recombinação dos centros de cores devido ao aquecimento, indicando que, para este material, tais propriedades são dominadas pelo coeficiente térmico da polarizabilidade eletrônica (φ). Nos vidros estudamos as propriedades termo-ópticas para energias (comprimentos de onda) próximas a lacuna de energia (“*band gap*”). O índice de refração para TeLi apresentou o comportamento característico de um efeito de dispersão normal, enquanto para o GLS e o GLSO observou-se o efeito de dispersão anômala, na proximidade do “*band gap*”. Os valores de dS/dT em função da temperatura, apresentaram uma forte dependência em relação a energia (comprimento de onda) dos fótons, que foi atribuída à dependência de φ em relação à energia de “*gap*” (E_g) e à sua derivada em relação a temperatura.

Abstract

In this work, the thermo–optical properties of LiF crystal and optical glasses were determined as a function of temperature and wavelength. The optical absorption spectra were measured by means of a conventional photoacoustic spectrometer in the range between 200 nm and 800 nm. The temperature coefficient of the optical path length change (dS/dT) was determined as a function of temperature (up to 120°C) and wavelength (in the range between 454.5 and 632.8 nm) using the multi-reflections interferometric technique. The refractive index (n) as a function of wavelength (between 454.5 and 632.8 nm) was measured in the same range using a Michelson-Morley interferometer. The samples used in this work were: the lithium fluoride (LiF) single crystals irradiated by ray- γ , tellurite glasses (TeLi: 80TeO₂+20Li₂ mol %) and chalcogenide glasses (GLS: 51Ga₂S₃ + 43.5La₂S₃ + 5.5 La₂O₃ and GLSO: 72.5Ga₂S₃ + 27.5La₂O₃ mol%). For LiF, we compare the results obtained for irradiated sample with those after heating at 180°C. The difference observed in the thermo–optical properties has been attributed to the recombination process of the colors centers. This fact shows that the thermo–optical properties for this material are dominated by the thermal the coefficient electronic polarizability (ϕ). The refractive indexes of the tellurite glass presented a normal dispersion curve and was analyzed by means of a single effective oscillator model, while anomalous refractive index dispersion was observed by the chalcogenide glasses. In addition, a strong dependence of the temperature coefficient of the optical path length on the photon energy and temperature was observe for these glasses, which was correlated to the shift of the “*bandgap*” energy (or electronic edge) with temperature.

Capítulo 1

Introdução

Desde 1960, quando Theodore Maiman anunciou o funcionamento do primeiro laser da história^[1], o estudo e desenvolvimento de vidros e cristais dopados com íons opticamente ativos, como metais de transição ou terras raras, tem sido objetivo de pesquisa em diversos segmentos da óptica. O laser de Maiman, que utilizava um rubi sintético como meio ativo, logo deu lugar a outros lasers mais eficientes. Porém, a corrida no desenvolvimento de vidros e cristais, com propriedades ópticas e térmicas especiais, estava apenas no início.

Existem hoje em dia disponíveis no mercado diversos tipos de laser, classificados em diferentes categorias de acordo com o meio ativo e sua potência. Atualmente o laser tem aplicações tecnológicas como a marcação ou corte de materiais na indústria, nas telecomunicações, gravações e leitura de informação em diversos tipos de mídia e aplicações na medicina.

Em 1974, Mollenauer e Olson^[2] desenvolveram os primeiros lasers utilizando como meio ativo o fluoreto de lítio (LiF), no qual os íons opticamente ativos são os centros de cores criados quando o LiF é irradiada com radiações de energias maiores que a de seu “*band gap*”, havendo remoção de elétrons da banda de valência para banda de condução, e os lugares vazios deixados pelos elétrons na banda de valência são chamados de buracos. Os elétrons e buracos produzidos, sob radiação, vagueiam pelo cristal, podendo ser capturados por defeitos intrínsecos e extrínsecos, dando origem aos chamados centros de cor. O centro F consiste de um elétron localizado numa vacância de íon halogênio. O elétron é mantido preso à vizinhança da vacância pelas forças eletrostáticas do restante do cristal. Nos haletos alcalinos em geral a banda de absorção do centro F localizam-se desde o espectro visível até o infravermelho e tem importância em pesquisas nas áreas de espectroscopia atômica e molecular, comunicação por fibras ópticas, dinâmica química, detecção de poluição, separação isotópica, espectroscopia de compostos de interesse nuclear etc. O fluoreto de lítio é um monocristal de estrutura cúbica de

face centrada com uma base de dois átomos, composição esta que o torna relativamente simples podendo ser a base para estudos de propriedades físicas feitos em outros monocristais. Suas propriedades hoje são bem conhecidas e estudadas, devido a isto escolhemos o LiF irradiado como uma amostra padrão para verificar a precisão e sensibilidade de nossas montagens, bem como para chegar os modelos utilizados.

Entre os vidros mais utilizados nas várias áreas de pesquisas e indústrias de dispositivos ópticos encontram-se os vidros teluretos, que combinam atributos de uma grande região de transmissão, resistência a corrosão, baixa energia de fônon, alto índice de refração e são capazes de incorporar grandes concentrações de terra rara dentro de sua matriz. Estudos mais recentes mostram que estes vidros são candidatos promissores a fabricação de lasers de curto comprimento de onda através do método de conversão ascendente (*“up-conversion”*)^[3,4]. Várias outras aplicações dependem do tipo de terra rara que está incorporado neste vidro, por exemplo, a dopagem com Er^{3+} tem sido bastante aplicada para a produção de fibras e amplificadores ópticos ^[5].

Outro tipo de vidro, os calcogenetos, que tem propriedades parecidas com as do telureto também foi investigado para a utilização em meios ativos de lasers, no entanto foi constatado que estes materiais apresentam grande efeito de auto focalização (lente térmica) o que inviabiliza a utilização dos calcogenetos para este fim. Entretanto a grande transparência na região do infravermelho, alto índice de refração, grande expansão térmica ^[6], baixa energia de fônons, alta solubilidade de terras-raras e alta não-linearidade, os tornam atrativos para a fabricação de guias de onda, amplificadores de sinais, chaves ópticas, dispositivos de armazenamento de memória, tais como câmeras digitais e celulares. Outra aplicação muito visada é a produção de fibras-ópticas para radiação infravermelha, que hoje é uma das áreas mais promissoras para a aplicação em medicina. A radiação infravermelha é absorvida imediatamente pelo tecido humano, sendo ideal para a cirurgia a laser, onde um feixe intenso de laser substitui o bisturi convencional ^[7].

Seja na utilização como meio ativo para laser ou para utilização em janelas ópticas, fibra óptica para telecomunicações ou medicina, chaves-ópticas, ou qualquer sistema em que haja grandes variações de temperatura, é necessário

conhecer as propriedades termo-ópticas dos vidros e cristais, visto que tais propriedades podem limitar o intervalo de temperatura de utilização de tais sistemas.

Um dos parâmetros mais importantes na caracterização e desenvolvimento destes novos materiais é o coeficiente térmico do caminho óptico (dS/dT), que descreve a defasagem na frente de onda do laser ao passar por um meio submetido a uma variação térmica. O dS/dT carrega informações sobre o índice de refração, o coeficiente térmico do índice de refração (dn/dT), e do coeficiente de expansão térmica, sendo de grande importância para o desenvolvimento de novos materiais ópticos a partir de vidros modificados, onde se procura otimizar as propriedades já conhecidas.

Dentre as várias técnicas para a determinação de dS/dT destaca-se a Interferometria óptica que, por ser uma técnica remota, permite a determinação deste parâmetro termo-óptico em função de parâmetros termodinâmicos externos, em particular a temperatura, além de permitir o estudo de dS/dT em função do comprimento de onda da radiação.

Dentro deste contexto, o objetivo de nosso trabalho é a determinação das propriedades termo-ópticas de materiais em função da temperatura e comprimento de onda, para isso utilizamos um interferômetro de Michelson – Morley modificado para a determinação do índice de refração, a técnica de espectroscopia fotoacústica para a determinação do espectro de absorção e a interferometria óptica de múltiplas reflexões para a determinação do dS/dT , em função do comprimento de onda e da temperatura para o fluoreto de lítio e para os vidros teluretos e calcogenetos.

A partir destes resultados também determinamos o coeficiente de expansão térmica, o coeficiente térmico do índice de refração e o coeficiente térmico de polarizabilidade eletrônica para os vidros teluretos e calcogenetos.

Capítulo 2 – Aspectos Teóricos

2.1 - Caminho óptico e coeficiente térmico do caminho óptico

O caminho óptico (s) é a quantidade que mede o atraso que uma frente de onda sofre ao percorrer uma distância L qualquer no interior de um meio material de índice de refração n , com relação a um feixe que percorre a mesma distância no vácuo, ou seja, a mede com relação a diferença de fase.

Matematicamente o caminho óptico é definido como^[8]:

$$s = \int_0^L n(l) dl \quad , \quad (2.1)$$

em que n é o índice de refração do meio material e a integral é feita ao longo do comprimento L da amostra. Para um sistema simples, em que um feixe de luz atravessa uma placa de material isotrópico, transparente, de espessura L e índice de refração n uniforme, o caminho óptico é dado por:

$$s = nL \quad . \quad (2.2)$$

A variação no caminho óptico, induzida por uma variação de temperatura do meio, é descrita pelo coeficiente térmico do caminho óptico, que pode ser calculado derivando a equação (2.2) com relação à temperatura. Dessa forma, para uma variação uniforme de temperatura, obtemos:

$$\frac{ds}{dT} = L \frac{dn}{dT} + n \frac{dL}{dT} \quad (2.3)$$

Dividindo a equação (2.3) por L e usando a definição do coeficiente de expansão térmica linear: $\alpha = \frac{1}{L} \frac{dL}{dT}$, podemos reescrever o coeficiente térmico do caminho óptico como:

$$\frac{dS}{dT} = \frac{1}{L} \frac{ds}{dT} = n\alpha + \frac{dn}{dT} \quad (2.4)$$

Assim, podemos observar que em um sistema óptico, a variação do caminho óptico provocada pela variação térmica depende do índice de refração, do coeficiente de expansão térmica linear e do coeficiente térmico do índice de refração (dn/dT) do meio.

Todas essas grandezas são funções de parâmetros externos, como temperatura, pressão, frequência e amplitude dos campos eletromagnéticos, entre outros. Portanto para compreender o comportamento de dS/dT em função da temperatura e frequência (ou comprimento de onda), essas grandezas serão discutidas separadamente a seguir.

2.2 – Coeficiente de expansão térmica

Para sistemas isotrópicos a expansão térmica é independente da direção na qual é realizada a medida e conseqüentemente, o coeficiente de expansão térmica linear é dado por $\alpha = (1/3)\beta$, em que β é o coeficiente de expansão térmica volumétrica, cuja dependência com a temperatura pode ser estudada usando os conceitos da termodinâmica clássica.

Quando um material sofre uma variação de temperatura o seu volume também varia, devido ao fato de que há uma variação do espaçamento interatômico médio. O coeficiente de expansão térmica volumétrica está associado a essa variação e pode ser escrito matematicamente como^[9]

$$\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P, \quad (2.5)$$

na qual V é o volume e P é a pressão sobre o sistema, que é mantida constante. Utilizando a relação $\left(\frac{dP}{dT}\right)_V \left(\frac{dT}{dV}\right)_P \left(\frac{dV}{dP}\right)_T = -1$, e usando a definição da constante de compressibilidade isotérmica^[9] $k_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{dV}{dP}\right)_T$, o coeficiente de expansão térmica volumétrica, pode ser reescrito como:

$$\beta = k_T \left(\frac{dP}{dT}\right)_V . \quad (2.6)$$

A derivada $(dP/dT)_V$ pode ser calculada usando a equação de estado de Mie-Grüneisen^[9] $P(T,V) = P(0,V) + \xi U/V$, em que U é a energia interna e ξ é o coeficiente de Grüneisen dado por:

$$\xi = -\frac{V}{\Theta_D} \frac{d\Theta_D}{dV} , \quad (2.7)$$

em que $\Theta_D = \hbar\omega_D/\kappa_B$ é a temperatura de Debye, sendo κ_B a constante de Boltzmann. Assim

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_V = \frac{\xi}{V} \left(\frac{dU}{dT}\right)_V = \frac{\xi}{V} C_V \quad (2.8)$$

em que C_V é a capacidade térmica a volume constante, que para sólidos isotrópicos, pode ser tomado como o calor específico segundo o modelo de Debye. Portanto

$$\beta = \frac{k_T \xi}{V} C_D \quad (2.9)$$

Como a “constante de compressibilidade” k_T varia pouco com a temperatura e o coeficiente de Grüneisen ξ é essencialmente constante, a dependência do coeficiente de expansão térmica com a temperatura e governada pelo calor específico C_D , que é dado por^[9]:

$$C_D = \frac{dU_D}{dT} = 9\eta Nk_B \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx, \quad (2.10)$$

onde η é o número de átomos por células unitária e N é o número de células unitárias por unidade de volume.

Considerando os limites para baixas ($T \rightarrow 0$) e altas ($T \gg \Theta_D$) temperaturas para o calor específico C_D temos:

$$\begin{aligned} C_D &\sim T^3, & T &\rightarrow 0 \\ C_D &\sim \text{constante}, & T &\gg \Theta_D \end{aligned} \quad (2.11)$$

Assim, a mesma dependência com a temperatura é esperada para o coeficiente de expansão térmica volumétrica e, conseqüentemente, para o coeficiente de expansão térmica linear, ou seja:

$$\begin{aligned} \alpha &\sim T^3, & T &\rightarrow 0 \\ \alpha &\sim \text{constante}, & T &\gg \Theta_D \end{aligned} \quad (2.12)$$

Neste trabalho as medidas foram realizadas entre temperatura ambiente (~300K) e 420K que, em geral são bem maiores que a temperatura de Debye, e uma fraca dependência de α com a temperatura é esperada.

A dependência do volume com campos eletromagnéticos (e com a freqüência destes) tem sido observada e reportada na literatura. Como exemplos podemos citar o efeito piezoelétrico, a eletrostrição e a magnetostricção. Estes efeitos são importantes em materiais que apresentam alta susceptibilidade elétrica ou magnética. Com a presença de fases ordenadas (ferromagnéticos, antiferromagnéticos, ferroelétricos, etc.). Assim, para estes materiais o coeficiente de expansão térmica pode apresentar dependência com a intensidade e freqüência do campo aplicado.

Por outro lado, materiais dielétricos como os vidros e cristais ópticos, objetos deste estudo, apresentam pequenos valores de susceptibilidade elétrica, assim a dependência do volume (e conseqüentemente de β) com os campos pode ser desprezada, portanto estes efeitos não serão tratados neste trabalho.

2.3 - Índice de refração

O índice de refração (n) é a relação entre a velocidade da radiação eletromagnética no vácuo e sua velocidade no meio em questão, ou seja:

$$n = \frac{c}{v} \quad (2.13)$$

na qual, c e v é a velocidade no vácuo e a velocidade em um meio material, respectivamente.

O índice de refração é uma grandeza física que está relacionada com as propriedades dielétricas do meio material. Em um meio dielétrico não magnético e isotrópico podemos escrever $n = \sqrt{\varepsilon}$ (relação de Maxwell), onde ε é a permissividade do meio dielétrico^[10].

Para compreendermos como o índice de refração depende da temperatura e freqüência dos campos aplicados, é necessário estudar as relações entre as grandezas macroscópicas e microscópicas dos materiais dielétricos, como a polarizabilidade e a susceptibilidade elétrica, e suas dependências com o campo elétrico.

Considerando um meio dielétrico na presença de um campo elétrico externo, temos que o campo elétrico resultante (\vec{E}_m) que atua sobre um momento de dipolo no meio material, é igual à soma do campo macroscópico externo (\vec{E}), do campo gerado pela polarização dos primeiros vizinhos (\vec{E}_{9iz}) e do campo gerado pela polarização média dos demais momentos de dipolos presentes no material (\vec{E}_p). Matematicamente temos^[11]:

$$\vec{E}_m = \vec{E} + \vec{E}_{giz} - \vec{E}_p \quad (2.14)$$

Para meios isotrópicos e uniformes $\vec{E}_p = -(4\pi/3)\vec{P}$, na qual \vec{P} é a polarização, e para situações com alta simetria (exemplo: rede cúbica), temos que $\vec{E}_{giz} = 0$; dessa forma é razoável admitir que esse campo também possa ser desprezado no caso de orientações completamente aleatórias^[11], como no caso dos materiais amorfos.

Usando as relações $\vec{p} = \gamma\vec{E}_m$ e $\vec{P} = N\vec{p}$, onde N é o número de momentos de dipolo por unidade de volume e γ é a polarizabilidade do material, temos que a polarização é dada por:

$$\vec{P} = N\gamma \left[\vec{E} + \frac{4\pi}{3} \vec{P} \right] \quad (2.15)$$

Sabendo que para um meio isotrópico e homogêneo, a polarização se relaciona com o campo elétrico macroscópico segundo a relação $\vec{P} = \eta\vec{E}$, onde η é a susceptibilidade elétrica do meio, substituindo em (2.15) e resolvendo-a para η obtemos:

$$\eta = \frac{N\gamma}{1 - \frac{4\pi N\gamma}{3}} \quad (2.16)$$

sendo que a relação entre ε e η é dada por $\varepsilon = 1 + 4\pi\eta$, temos:

$$\varepsilon = \frac{1 + \frac{8\pi\gamma N}{3}}{1 - \frac{4\pi\gamma N}{3}} \quad (2.17)$$

Usando a relação de Maxwell $\varepsilon = n^2$, podemos reescrever a equação (2.17) da forma:

$$n^2 = \frac{1 + \frac{8\pi\gamma N}{3}}{1 - \frac{4\pi\gamma N}{3}} \quad (2.18)$$

a qual é denominada equação de Lorentz-Lorenz. Substituindo $N = \frac{N_m N_A}{V}$ ($N_A = 6,02 \times 10^{23}$ é o número de Avogadro, N_m é o número de moles do meio e V o volume ocupado por ele). Por simplicidade podemos chamar o produto $N_m N_A$ de N_T , e substituindo em (2.18) temos:

$$n^2 = \frac{1 + \frac{8\pi\gamma N_T}{3V}}{1 - \frac{4\pi\gamma N_T}{3V}} = \frac{V + \frac{8\pi\gamma N_T}{3}}{V - \frac{4\pi\gamma N_T}{3}} \quad (2.19)$$

Visto que n depende da polarizabilidade do meio, é interessante mostrar quais os mecanismos básicos de polarização que ocorrem em um meio material, e de que maneira eles contribuem para o índice de refração.

Basicamente os mecanismos de polarização são classificados em quatro tipos como ilustra a figura (2.1).

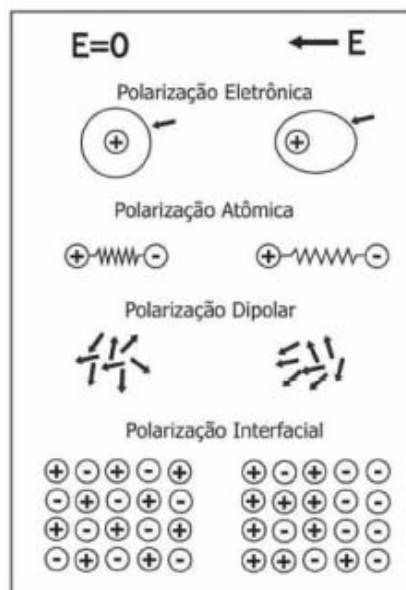


Figura 2.1 – Mecanismos básicos de polarização de um meio material.

- Polarização interfacial: Ocorre ao se aplicar um campo elétrico externo em meios materiais que possuem portadores de cargas “livres”, capazes de se deslocar na estrutura. Quando estes são impedidos de se mover, ficando “presos” em interfaces (por exemplo, defeitos, fissuras ou falhas), ocorre o acúmulo de cargas nestas regiões do material, provocando distorções no campo elétrico no interior do meio. Esse fenômeno contribui significativamente para a polarização apenas para campos elétricos de baixa frequência, visto que requer o deslocamento de cargas no interior do material até que elas se acomodem em alguma interface.
- Polarização dipolar (ou de orientação): Ocorre quando um campo elétrico é aplicado em um meio material composto de momentos de dipolo permanentes, de forma que estes experimentam um torque que tende a orientá-los na direção do campo elétrico. A contribuição da polarização dipolar ocorre para campos que oscilam com frequências que vão desde zero até aquelas a partir das quais as moléculas do meio não conseguem mais acompanhar o campo, que são frequências associadas ao espectro de rotação das moléculas que compõem o meio.
- Polarização atômica: Ocorre quando a distância entre dois íons ligados e de cargas opostas variam devido à aplicação de um campo elétrico externo. A contribuição desse mecanismo em geral está presente na faixa que vai de zero ao infravermelho.
- Polarização eletrônica: Ocorre quando a aplicação de um campo elétrico provoca o deslocamento da nuvem eletrônica com relação ao centro de cargas positivo de um átomo ou molécula. A contribuição da polarização eletrônica está presente desde zero até frequências próximas ao ultravioleta.

É interessante notar que esses mecanismos de polarização estão sempre presentes nos materiais, entretanto, com o aumento da frequência do campo elétrico incidente no meio, a contribuição para a polarização de alguns desses mecanismos se anula.

Como podemos observar, pela análise bastante simples dos mecanismos de polarização expostos anteriormente, estes apresentam uma forte dependência com a frequência, sendo que cada mecanismo apresenta um comportamento característico.

Para exemplificar a dependência da polarização, e conseqüentemente do índice de refração com a frequência, na próxima seção vamos discutir o modelo de cargas harmonicamente ligadas, o qual pode ser aplicado à polarização atômica e eletrônica, que são os mecanismos dominantes para altas frequências (infravermelho, visível e ultravioleta).

2.3.1 Dependência do índice de refração com a frequência

Supondo que o meio é composto por cargas ligadas harmonicamente, sob a ação de uma força restauradora $\vec{F} = -\omega_0^2 m \vec{r}$, como mostra a figura 2.2, de tal forma que sob a ação de um campo elétrico externo temos^[12]:

$$m \frac{d^2 \vec{r}}{dt^2} + m \omega_0^2 \vec{r} + \gamma m \frac{d\vec{r}}{dt} = -e \vec{E}(r, t) \quad (2.20)$$

na qual m e e são a massa e a carga da partícula, respectivamente, ω_0 é a frequência natural de oscilação da carga em torno da posição de equilíbrio, γ é o parâmetro de amortecimento e \vec{r} é o vetor posição da carga. Admitindo que o sistema esteja sob a ação de um campo elétrico harmônico, dado por $\vec{E}(r, t) = \vec{E}(r) \exp(-i\omega t)$, a solução para a equação diferencial (2.20) é:

$$\vec{r} = -\frac{e}{m(\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega\gamma)} \vec{E}(r, t) \quad (2.21)$$

O deslocamento da carga induz um momento de dipolo elétrico dado por:

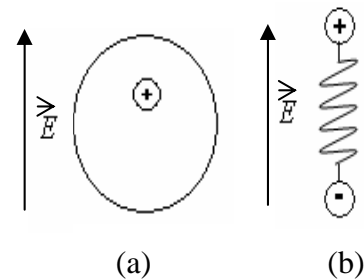


Figura 2.2 – (a) Efeito de campo elétrico \vec{E} sobre as cargas num átomo; (b) modelo simplificado de átomo sob ação de campo elétrico.

$$\vec{p} = -e\vec{r} = \frac{e^2}{m(\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega\gamma)} \vec{E}(r, t) \quad (2.22)$$

Considerando que no material existem N dipolos por unidade de volume, a polarização resultante é dada por:

$$\vec{P} = N\vec{p} = \frac{Ne^2}{m(\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega\gamma)} \vec{E}(r, t) \quad (2.23)$$

Utilizando a relação $\vec{P} = \eta \vec{E}$, onde η é a susceptibilidade dielétrica do meio, na equação que relaciona η com a constante dielétrica ε ($\varepsilon = 1 + 4\pi\eta$), obtemos:

$$\varepsilon = 1 + \frac{4\pi Ne^2}{m(\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega\gamma)} \quad (2.24)$$

Separando a parte real e a imaginária, temos^[12]:

$$\varepsilon = 1 + \frac{4\pi Ne^2(\omega_0^2 - \omega^2)}{m((\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \omega^2\gamma^2)} + i \frac{4\pi Ne^2\omega\gamma}{m((\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \omega^2\gamma^2)} \quad (2.25)$$

Para melhor ilustrar a dependência da permissividade com a frequência é mostrada na figura (2.3) uma simulação, da parte real (ε') e da parte imaginária (ε'') da equação (2.25), as quais descrevem os efeitos de dispersão e absorção respectivamente^[11].

Como a parte real da permissividade está relacionada ao índice de refração ($n^2 = \text{R}\{\varepsilon\} = \varepsilon'$)^[11,12], observamos que n cresce monotonicamente com o aumento da frequência, como mostrado no detalhe da figura 2.3. Este efeito é denominado de dispersão normal, e é responsável pela “separação das cores” quando a luz branca atravessa um prisma ou uma gota de água (formação do arco-íris).

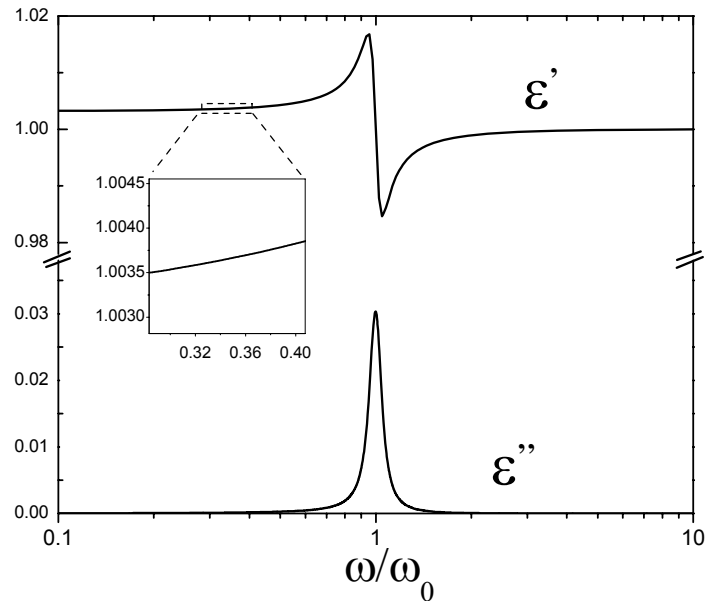


Figura 2.3 - Comportamento da parte real (ϵ') e imaginária (ϵ'') da constante dielétrica em função de ω/ω_0 , calculada a partir da eq. (2.25) com $\gamma = 0,1\omega_0$. No detalhe mostramos uma região de dispersão normal.

Quando ω aproxima-se da frequência de ressonância ω_0 , notamos uma variação abrupta no índice de refração, com uma região em que n decresce com o aumento da frequência, a qual é denominada de dispersão anômala. Concomitantemente se observa um pico na parte imaginária ϵ'' relacionado a um efeito de absorção ressonante.

Neste modelo simplificado, consideramos somente um tipo de carga harmonicamente ligada. Em um meio material “real” devemos considerar as diferentes interações entre as partículas, o que leva a diferentes frequências naturais de oscilação (frequências de ressonância) e constantes de amortecimentos, de modo que devemos considerar uma somatória sobre todas as N cargas ligadas.

Este modelo pode ser empregado, por exemplo, para o estudo da permissividade elétrica na região próxima à transição da banda de valência para a banda de condução, a qual denomina-se de “*band gap*”. Para tanto, as bandas são consideradas como sendo formadas por um conjunto de N cargas com frequências de ressonância ligeiramente diferentes, sobre as quais deve ser realizada a somatória.

Como as diferenças entre as frequências de ressonância são muito pequenas, podemos tratá-la como uma variável contínua e utilizar a relação de

Kramers-Kroing (ou relação de dispersão) para obter informações sobre a parte real e imaginária da permissividade elétrica. Na próxima seção apresentaremos o modelo proposto por Wemple e DiDomenico^[13], para o índice de refração na região de frequências abaixo do “*band gap*”, o qual utiliza-se destes conceitos.

2.3.2 Dependência do índice de refração com a frequência para energias próximas ao “*band gap*”

O espectro fundamental de excitação eletrônica de uma substância é, em geral, descrito em termos da dependência com a frequência da constante dielétrica complexa $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$. Ambas as partes, real $\varepsilon_1(\omega)$ e imaginária $\varepsilon_2(\omega)$, contém todas as informações desejadas e são correlacionadas via a relação de Kramers-Kroing ou relação de dispersão, isto é^[13]:

$$\varepsilon_1(\omega) - 1 = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (2.26)$$

$$\varepsilon_2(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon_1(\omega') - 1}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega'$$

Em materiais que exibem uma transição da banda de valência para a banda de condução, a parte imaginária na região de transparência, ou seja, para energias menores de que a do “*gap*”, é relacionada à absorção óptica acima do “*gap*” por:

$$\varepsilon_1(\omega) - 1 = n^2(\omega) - 1 = \frac{2}{\pi} \int_{\omega_t}^{\infty} \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad \omega < \omega_t, \quad (2.27)$$

na qual ω_t é a frequência inicial da banda (“threshold”), assim as frequências de ressonância consideradas são maiores que as dos modos vibracionais da rede, ou seja, são consideradas somente as excitações eletrônicas^[13].

Usando o modelo de oscilações harmônicas e a teoria da perturbação dependente do tempo, a expressão para parte real da constante dielétrica eletrônica em função da frequência pode ser escrita como:

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{e^2}{\pi^2 m} \sum_{i,j} \int_{BZ} d^3k \frac{f_{i,j}^\alpha(\vec{K})}{\omega_{i,j}^2(\vec{K}) - \omega^2}, \quad (2.28)$$

aqui e e m são, respectivamente, a carga e a massa eletrônica.

A somatória é realizada para todas as bandas i e j sendo que $i \neq j$, e a integral se estende sobre todo o volume da zona de Brillouin. A intensidade da transição inter-banda, para a direção de polarização α , é dada por $f_{i,j}^\alpha(\vec{K})$, e efeitos de amortecimento foram desprezados.

Duas aproximações podem ser consideradas na eq. (2.28): a primeira é a constante dielétrica eletrônica em frequência zero (ou constante dielétrica eletrônica estática) e a segunda, é a dependência da frequência da constante dielétrica eletrônica na região de transparência, isto é, $\omega < \omega_{i,j}$.

A constante dielétrica eletrônica estática pode ser calculada utilizando o modelo de elétrons livres isotrópicos contendo uma única energia (frequência) de transição E_g . Assim, a partir da eq. (2.28), fazendo $\hbar\omega_{i,j} \approx E_g$, onde E_g é a média da energia de transição entre as bandas de valência e de condução definidos por Van Vechten^[14], podemos escrever^[15]:

$$\varepsilon_1(0) = 1 + \frac{e^2 \hbar^2}{\pi^2 m E_g^2} \sum_{i,j} \int_{BZ} d^3k f_{i,j}^\alpha(\vec{K}) \quad (2.29)$$

Fazendo o uso da regra de soma para f e notando que:

$$\sum_i \int_{BZ} d^3k = 4\pi^3 n_v, \quad (2.30)$$

na qual, n_v é densidade efetiva do elétron de valência.

Assim, a equação (2.29) se reduz a:

$$\varepsilon_1(0) = 1 + \frac{(\hbar\omega_p)^2}{E_g^2} \quad , \quad (2.31)$$

em que $\omega_p^2 = 4\pi n_v e^2 / m$ é a freqüência de plasma dos elétrons de valência.

Para calcular a dependência com a freqüência da constante dielétrica eletrônica notamos que para um grupo de elétrons das bandas de valência e condução a equação (2.28) pode ser reescrita como:

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{4\pi e^2}{m\Omega} \sum_{\vec{K}} \frac{f_{c,v}^\alpha(\vec{K})}{\omega_{c,v}^2(\vec{K}) - \omega^2} \quad , \quad (2.32)$$

onde Ω é o volume do material, c e v denota a valência da banda de condução. Aproximando as transições inter - bandas importantes na zona de Brillouin por osciladores individuais e considerando que cada elétron de valência contribui como um oscilador, a eq. (2.32) pode ser aproximada por:

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \omega_p^2 \sum_n \frac{f_n}{(\omega_n^2 - \omega^2)} \quad (2.33)$$

A equação acima tem a mesma forma que a expressão clássica de Kramers-Heisenberg que demonstra a dispersão para um conjunto de átomos de interação fraca^[13]. E f_n é a intensidade de oscilação do dipolo elétrico associada com as transições de freqüência ω_n .

A soma sobre os osciladores com freqüência ω_n pode ser aproximada para $\omega < \omega_n$, isolando o primeiro oscilador ($f_1 / (\omega_1^2 - \omega^2)$) e combinando os termos restantes, na forma $\sum_{n \neq 1} \frac{f_n}{\omega_n^2} \left(1 + \frac{\omega^2}{\omega_n^2}\right)$. Combinar estas contribuições de ordem superior com o oscilador na primeira ressonância e conservando os termos de ordem ω^2 produzi-se então a aproximação para um único oscilador efetivo

$$\varepsilon_1(\omega) - 1 \approx \frac{F}{E_0^2 - E^2} \quad (2.34)$$

onde $E = \hbar\omega$ é a energia de fóton. Os dois parâmetros E_0 (energia do oscilador efetivo) e F são diretamente relacionados com f_n e ω_n da eq. (2.33).

A equação (2.34) fornece uma aproximação da equação (2.28) para baixas energias $\omega < \omega_t$ com apenas dois parâmetros. Utilizando a relação $E_d = F / E_0$, onde E_d é a energia de dispersão, podemos reescrever a equação (2.34) na forma^[13]

$$n^2(\omega) - 1 = \frac{E_d E_0}{E_0^2 - E^2} \quad (2.35)$$

Pelo gráfico $(n^2 - 1)^{-1}$ versus E^2 são determinados os parâmetros do oscilador. Os valores de E_0 e E_d podem ser calculados diretamente pela inclinação $(E_0 E_d)^{-1}$ e pelo coeficiente linear (E_0 / E_d) , enquanto que o índice de refração para comprimentos de ondas grandes ($E \rightarrow 0$) pode ser estimado por $n_0^2 - 1 = E_d / E_0$.

Wemple e DiDomenico encontraram que o parâmetro E_d obedece uma simples relação empírica $E_d = \beta N_c Z_a N_e$, onde N_c é o número de coordenação do cátion, Z_a é a valência do ânion, N_e é o número efetivo de elétrons de valência por íon e β tem essencialmente dois valores: $\beta = 0,26$ para materiais iônicos e $\beta = 0,37$ em materiais covalentes^[13].

Devemos notar que materiais amorfos apresentam ligações incompletas, ou vacância e que estes defeitos podem levar a redução da densidade média e afetar o número de coordenação. Estas considerações foram resumidas por Wemple^[16], na relação:

$$E_d^\alpha / E_d^x = (\rho^\alpha / \rho^x) / (N_c^\alpha / N_c^x) \quad , \quad (2.36)$$

na qual ρ é a densidade, e os sobrescritos α e x se referem as formas dos amorfos e cristalinos, respectivamente^[16].

Experimentalmente podemos observar um valor menor de E_d podendo ser atribuído à diferença de N_c e da densidade entre os materiais amorfos e cristalinos, que é conseqüência da baixa conectividade da rede do vidro.

2.3.3 Dependência com a temperatura

Uma molécula polar possui um momento de dipolo permanente, e é constituída de pelo menos duas espécies de átomos. Durante a formação da molécula alguns elétrons podem ser completamente ou parcialmente transferidos de uma espécie atômica à outra na molécula. Na ausência do campo elétrico, mesmo em um material polar a polarização total é nula, uma vez que os dipolos individuais estão aleatoriamente orientados. A ausência de um alinhamento dipolar se deve a energia térmica das moléculas provocando uma desorganização na orientação dos momentos de dipolo de forma que a polarização, matematicamente dada por $\vec{P} = \lim_{\Delta\vartheta \rightarrow 0} \sum \vec{p} / \Delta\vartheta$, onde $\Delta\vartheta$ é o elemento de volume do meio dielétrico, diminua.

Vamos considerar um dipolo elétrico sob a ação de um campo elétrico \vec{E} . Este dipolo consiste de uma molécula que tem uma distribuição de cargas negativa e positiva assimétrica, separadas por uma distância d , cujo momento de dipolo forma um ângulo θ com a direção do campo aplicado, como mostra a figura (2.4).

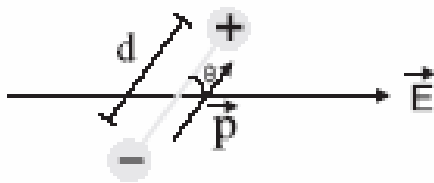


Figura 2.4 – Orientação de um momento de dipolo em um campo \vec{E} .

Para esse sistema temos que a Hamiltoniana é dada por $H = -pE \cos \theta$. A probabilidade de encontrar um dipolo com energia E (lembrando do fator Boltzmann, $f(H) = e^{-H/kT}$) é^[17]:

$$P(E) = Ae^{-\frac{H}{k_B T}} = Ae^{-\frac{pE \cos \theta}{k_B T}} \quad (2.37)$$

Considerando que o valor médio de uma grandeza é escrito como:

$$\langle x \rangle = \frac{\int x(\zeta) P(\zeta) d\zeta}{\int x P(\zeta) d\zeta} \quad (2.38)$$

Dessa forma, o momento de dipolo médio na direção do campo será a soma de todas as componentes dos momentos de dipolo na direção do campo elétrico dividido pelo número total de dipolos no meio (N_T). Em coordenadas esféricas podemos escrever:

$$\frac{P}{N_T} = \frac{\int_0^{2\pi} d\psi \int_0^\pi p \cos \theta \exp\left(\frac{pE \cos \theta}{k_B T}\right) \sin \theta d\theta}{\int_0^{2\pi} d\psi \int_0^\pi \exp\left(\frac{pE \cos \theta}{k_B T}\right) \sin \theta d\theta} \quad (2.39)$$

Substituindo $\cos \theta = z$ temos

$$\frac{P}{N_T} = \frac{p \int_{-1}^1 z \exp\left(\frac{pE z}{k_B T}\right) dz}{\int_{-1}^1 z \exp\left(\frac{pE z}{k_B T}\right) dz} \quad (2.40)$$

Para meios materiais cuja energia de interação elétrica é insignificante comparada à energia térmica, o termo $pE/k_B T$ é aproximadamente zero, de forma que podemos desenvolver em série a exponencial obtendo:

$$\frac{P}{N_T} = \frac{p \int_{-1}^1 z \left(1 + \frac{pE}{k_B T} z\right) dz}{\int_{-1}^1 z \left(1 + \frac{pE}{k_B T} z\right) dz} \quad (2.41)$$

Resultando em um valor médio para a polarização igual a:

$$\langle P \rangle = \frac{p^2 E}{3k_B T} \quad (2.42)$$

a qual é inversamente proporcional à temperatura. Essa mesma dependência se reflete na permissividade e por fim no índice de refração do material.

Nesse ponto cabe ressaltar que a polarização de orientação não é o mecanismo dominante para a faixa de frequência utilizada neste trabalho, visto que em altas frequências as moléculas não conseguem acompanhar o campo eletromagnético, ou seja, este mecanismo não é o responsável pela polarização do meio, mas sim a polarização eletrônica.

No entanto, até onde sabemos, ainda não se tem um modelo específico que mostre a dependência explícita da polarização eletrônica com a temperatura, por isso utilizamos o modelo de polarização de orientação somente para exemplificar a dependência com a temperatura.

2. 4 – Coeficiente térmico do índice de refração

Voltando a equação (2.19) vemos que n depende da polarizabilidade do meio, assim o coeficiente térmico do índice de refração (dn/dT) também dependerá. Para mostrar esta dependência utilizamos a definição de refratividade molar $A = \frac{4\pi N_A \gamma}{3}$, substituindo na equação (2.19) e derivado com relação a temperatura, lembrando que $N_T = N_m N_A$, obtemos:

$$\frac{dn}{dT} = \frac{3VN_m \frac{dA}{dT} - 3AN_m \frac{dV}{dT}}{2n(V - N_m A)^2} = \frac{3VAN_m}{2n(V - N_m A)^2} \left(\frac{1}{A} \frac{dA}{dT} - \frac{1}{V} \frac{dV}{dT} \right) \quad (2.43)$$

Isolando a refratividade molar na equação (2.19) temos $AN_m = V \frac{n^2-1}{n^2+2}$, e assim podemos reescrever: $\frac{3AVN_m}{(V-N_m A)^2} = \frac{(n^2-1)(n^2+2)}{3}$, e substituindo na equação (2.43) chegamos a:

$$\frac{dn}{dT} = \frac{(n^2-1)(n^2+2)}{6n} \left(\frac{1}{A} \frac{dA}{dT} - \frac{1}{V} \frac{dV}{dT} \right) \quad (2.44)$$

Esta relação foi obtida primeiramente por Prod'Homme^[18] e mostra claramente o fato do coeficiente térmico do índice de refração apresentar dependência com relação ao coeficiente de expansão térmica do meio, dado por $\beta = \frac{1}{V} \frac{dV}{dT}$, e com relação a um parâmetro termo-elétrico denominado coeficiente térmico da polarizabilidade $\phi = \frac{1}{A} \frac{dA}{dT} = \frac{1}{\gamma} \frac{d\gamma}{dT}$, o qual é um parâmetro que diz como a fração da polarizabilidade varia com a temperatura. Reescrevendo a equação (2.44) obtemos

$$\frac{dn}{dT} = \frac{(n^2 - 1)(n^2 + 2)}{6n} (\phi - \beta) \quad (2.45)$$

Diante desta equação podemos observar dois pontos:

- a) se $\beta > \phi$, então $\frac{dn}{dT} < 0$: Este caso ocorre em substâncias líquidas, cristais iônicos como fluoreto de lítio (LiF), cristal de quartzo, vidros orgânicos, metacrilatos, poliestirene, etc.
- b) se $\beta < \phi$, então $\frac{dn}{dT} > 0$: Este caso ocorre em substâncias com forte ligação entre seus constituintes, tendo em função disto à expansão volumétrica baixa. Como exemplo podemos citar: cristais covalentes, vidros óxidos (silicatos, aluminatos), etc.

Como dn/dT depende explicitamente de n e da polarizabilidade, é esperado que dn/dT apresente uma curva de dispersão governada pela dependência da polarizabilidade com a frequência (ou comprimento de onda) da radiação.

Como estamos interessados na região visível do espectro eletromagnético, a polarização dominante será a eletrônica, assim para discutirmos o comportamento de dn/dT podemos utilizar uma descrição baseada no modelo de cargas harmonicamente ligadas.

Para tanto vamos utilizar o modelo proposto por Tsay et. al^[19], no qual a variação do índice de refração com a temperatura (dn/dT) em função da frequência na região visível do espectro eletromagnético é analisada considerando dois osciladores efetivos. O primeiro com a frequência fundamental dos fônons ópticos ω_0 , que corresponde a resposta da rede, e o segundo com frequência ω_g tomada

como o valor médio da energia de transição entre a banda de valência e a de condução definida por Van Vechten^[14], que corresponde a resposta eletrônica.

Usando este modelo de oscilador efetivo, desprezando o efeito de amortecimento, a susceptibilidade eletrônica na frequência ω , é dada por:

$$4\pi\chi_e(\omega) = \frac{\omega_{pe}^2}{(\omega_g^2 - \omega^2)} \quad (\omega < \omega_g) \quad (2.46)$$

onde ω_{pe} é a frequência de plasma eletrônica.

E a contribuição da rede (interação atômica) à susceptibilidade pode ser escrita como:

$$4\pi\chi_l(\omega) = \frac{\omega_{pl}^2}{(\omega_o^2 - \omega^2)} \quad (2.47)$$

em que $\omega_{pl}^2 = 4\pi N e^{*2} \mu^{-1} = (\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty) \omega_0^2$, onde e^* é a carga efetiva transversal, μ é a massa efetiva e N é o número de fônons por unidade de volume.

Na região transparente devemos considerar a parte real da função dielétrica, $\varepsilon = n^2 = 1 + 4\pi(\chi_e + \chi_l)$. Usando o fato que tanto ω_{pe}^2 quanto ω_{pl}^2 são inversamente proporcionais ao volume^[20], obtemos (para $\omega < \omega_g$)

$$\frac{dn}{dT} = \left(\frac{dn}{dT} \right)_e + \left(\frac{dn}{dT} \right)_l \quad (2.78)$$

em que

$$\left(\frac{dn}{dT} \right)_e = \frac{1}{2n} \left[4\pi\chi_e \left(-3\alpha - \frac{2}{\omega_g} \frac{d\omega_g}{dT} \frac{1}{1 - \omega^2 / \omega_g^2} \right) \right] \quad (2.49)$$

e

$$\left(\frac{dn}{dT}\right)_l = \frac{1}{2n} \left[4\pi\chi_l \left(-3\alpha + \frac{2}{e^*} \frac{de^*}{dT} - \frac{2}{\omega_0} \frac{d\omega_0}{dT} \frac{1}{1 - \omega^2 / \omega_0^2} \right) \right] \quad (2.50)$$

Em que $(dn/dT)_e$ e $(dn/dT)_l$ são a contribuição eletrônica e da rede para dn/dT , e α é o coeficiente linear da expansão térmica.

Nessa dissertação usamos somente a contribuição eletrônica, pois estamos interessados na região visível do espectro eletromagnético, em particular próximo ao “*band gap*”, dessa forma a contribuição da rede será desconsiderada.

Voltando a equação (2.49) e com $E_g = \hbar\omega_g$ temos

$$2n \frac{dn}{dT} = \left[4\pi\chi_e \left(-3\alpha - \frac{2}{E_g} \frac{dE_g}{dT} \frac{E_g^2}{E_g^2 - E^2} \right) \right] \quad (2.51)$$

Utilizando a equação (2.46) e sabendo que, $\varepsilon = n^2 \rightarrow \varepsilon_0 = n_0^2$ [19] e que $c = \lambda f$, podemos escrever

$$4\pi\chi_e = (n_0^2 - 1)R \quad (2.52)$$

onde $R = \frac{\lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_g^2}$. Substituindo a eq. (2.52) na eq. (2.51) obtemos [21]:

$$2n \frac{dn}{dT} = K^2 \left(-3\alpha R - \frac{2}{E_g} \frac{dE_g}{dT} R^2 \right) \quad (2.53)$$

na qual $K^2 = (n_0^2 - 1)$. Esta equação mostra que o coeficiente térmico do índice de refração (dn/dT) apresenta uma dependência direta com a variação da energia de “*gap*”.

Comparando esta equação com a obtida por Prod’Homme (eq. 2.45), verificamos que ambas apresentam a mesma estrutura, ou seja, dn/dT depende da

diferença entre α e φ para a equação de Prod'Homme, e da diferença entre α e $\frac{1}{E_g} \left(\frac{dE_g}{dT} \right)$ para a equação 2.53.

Comparando as equações (2.45) e (2.53) podemos relacionar o coeficiente térmico da polarizabilidade (φ) com a variação da energia de “gap”. Assim igualando as duas equações, temos:

$$\frac{(n^2 - 1)(n^2 + 2)}{3}(\varphi - 3\alpha) = K^2(-3\alpha R) - \frac{2}{E_g} \frac{dE_g}{dT} R^2 \quad (2.54)$$

Isolando φ e lembrando que $K^2 = (n_0^2 - 1)$, chegamos a

$$\varphi = 3\alpha + \frac{3(n_0^2 - 1)}{(n^2 - 1)(n^2 + 2)} \left[-3\alpha R - \frac{2}{E_g} \frac{dE_g}{dT} R^2 \right] \quad (2.55)$$

É bem conhecido que a energia de “gap” diminui com o aumento da temperatura, portanto $dE_g/dT < 0$ e o último termo da equação (2.55) contribui para um aumento da polarizabilidade, principalmente para comprimentos de onda próximos à banda de absorção eletrônica.

Capítulo 3 – Interferometria Óptica

Um dos parâmetros mais importantes na caracterização e desenvolvimento de novos materiais é o coeficiente térmico do caminho óptico de um sistema (dS/dT). Dentre as várias técnicas para medidas de dS/dT destaca-se a Interferometria óptica.

Esta técnica se baseia no fenômeno de interferência conhecido desde a observação das cores exibidas por um filme fino conhecido como “Newton’s Ring” (Anéis de Newton), descoberta independentemente por Robert Boyle (1627-1691) e Robert Hooke (1635-1703)^[8].

Um dos experimentos mais marcantes na história da física contemporânea foi realizado por Albert Abraham Michelson (1852-1931) para verificar a existência do *ether luminiferous*, foi realizada utilizando um interferômetro; que ficou conhecido como interferômetro de Michelson-Morley^[22]. Sua contribuição para a ciência foi muito importante, pois seu experimento possibilitou a determinação de caminhos ópticos com alta sensibilidade.

Após este acontecimento foram surgindo vários interferômetros com diversas finalidades, desde o uso na indústria, como controle de qualidade^[23] até como sensores de vibração^[24]. Já no campo da pesquisa, os interferômetros são utilizados na determinação de propriedades termo-ópticas de materiais em função de parâmetros termodinâmicos externos, em particular a temperatura. No caso do interferômetro de Michelson-Morley, foi utilizado para a obtenção do índice de refração dos materiais, para tal, foi necessário algumas modificações no experimento original.

Diante destas considerações estudaremos nas próximas seções, os princípios básicos que compõe uma medida de interferometria, dentre elas estão a interferência de duas ondas monocromáticas, a interferência de dois feixes em uma placa de faces paralelas e a interferência de múltiplos feixes.

3.1 - Interferência de duas ondas monocromáticas

Uma onda monocromática plana pode ser representada por seu campo elétrico dado pela equação^[8]:

$$\vec{E} = \frac{1}{2} \left[\vec{A}(r) \exp(-i\omega t) + \vec{A}^*(r) \exp(i\omega t) \right] \quad (3.1)$$

na qual $\vec{A}(r)$ é a amplitude vetorial complexa com coordenadas cartesianas

$$A_x = a_1(r) \exp(ig_1(r)), \quad A_y = a_2(r) \exp(ig_2(r)), \quad A_z = a_3(r) \exp(ig_3(r)) \quad (3.2)$$

onde a_j e g_j ($j=1, 2, 3, \dots$) são funções reais. Para uma onda plana homogênea as amplitudes a_j são constantes; a função de fase g_j é da forma $g_j(r) = \vec{k} \cdot \vec{r} - \delta_j$ na qual \vec{k} é o vetor de propagação e δ_j é a constante de fase que especificam o estado da polarização.

De (3.1) temos:

$$\vec{E}^2 = \frac{1}{4} \left[\vec{A}^2 \exp(-2i\omega t) + \vec{A}^{*2} \exp(2i\omega t) + 2\vec{A} \cdot \vec{A}^* \right] \quad (3.3)$$

tomando a média temporal sobre um intervalo grande comparado como período $T = 2\pi / \omega$, temos:

$$\langle \vec{E}^2 \rangle = \frac{1}{2} \vec{A} \cdot \vec{A}^* = \frac{1}{2} (a_1^2 + a_2^2 + a_3^2) \quad (3.4)$$

Supondo que duas ondas monocromáticas planas representadas pelos campos elétricos \vec{E}_1 e \vec{E}_2 sejam superpostas no mesmo ponto P , o campo elétrico neste ponto será:

$$\vec{E} = \vec{E}_1 + \vec{E}_2 \quad (3.5)$$

Tal que,

$$\vec{E}^2 = \vec{E}_1^2 + \vec{E}_2^2 + 2\vec{E}_1\vec{E}_2 \quad (3.6)$$

Assim a intensidade no ponto P será:

$$I = I_1 + I_2 + J_{12} \quad (3.7)$$

na qual $I_1 = \langle \vec{E}_1^2 \rangle$ e $I_2 = \langle \vec{E}_2^2 \rangle$ são as intensidades das duas ondas em separado e $J_{12} = \langle \vec{E}_1 \cdot \vec{E}_2 \rangle$ é o termo de interferência. Assumindo que \vec{A} e \vec{B} sejam as duas amplitudes complexas dada por:

$$A_x = a_1 \exp(ig_1), \quad A_y = a_2 \exp(ig_2), \quad A_z = a_3 \exp(ig_3) \quad (3.8)$$

e

$$B_x = b_1 \exp(ih_1), \quad B_y = b_2 \exp(ih_2), \quad B_z = b_3 \exp(ih_3) \quad (3.9)$$

onde as fases g_1 e h_1 das duas ondas são diferentes se elas chegarem até o ponto P por caminhos ópticos diferentes.

Por simplicidade, consideramos a situação onde a diferença de fase seja a mesma para todas as componentes ($g_1 - h_1 = g_2 - h_2 = g_3 - h_3 = \delta$), assim obtemos:

$$\vec{E}_1 \cdot \vec{E}_2 = \frac{1}{4} \left(\vec{A} \exp(-i\omega t) + \vec{A}^* \exp(i\omega t) \right) \left(\vec{B} \exp(-i\omega t) + \vec{B}^* \exp(i\omega t) \right) \quad (3.10a)$$

$$\vec{E}_1 \cdot \vec{E}_2 = \frac{1}{4} \left(\vec{A} \cdot \vec{B} \exp(-2i\omega t) + \vec{A}^* \cdot \vec{B}^* \exp(2i\omega t) + \vec{A} \cdot \vec{B}^* + \vec{A}^* \cdot \vec{B} \right) \quad (3.10b)$$

Tomando a média temporal, temos:

$$\langle \vec{E}_1 \cdot \vec{E}_2 \rangle = \frac{1}{4} \left(\vec{A} \cdot \vec{B}^* + \vec{A}^* \cdot \vec{B} \right) \quad (3.11)$$

$$\langle \vec{E}_1 \cdot \vec{E}_2 \rangle = \frac{1}{2} [a_1 b_1 \cos(g_1 - h_1) + a_2 b_2 \cos(g_2 - h_2) + a_3 b_3 \cos(g_3 - h_3)] \quad (3.12)$$

$$\langle \vec{E}_1 \cdot \vec{E}_2 \rangle = \frac{1}{2} (a_1 b_1 + a_2 b_2 + a_3 b_3) \cos \delta \quad (3.13)$$

Portanto o termo de interferência J_{12} pode ser escrito como:

$$J_{12} = 2 \langle \vec{E}_1 \cdot \vec{E}_2 \rangle = (a_1 b_1 + a_2 b_2 + a_3 b_3) \cos \delta \quad (3.14)$$

na qual se observa a dependência com a amplitude das componentes dos vetores de onda e com diferença de fase (δ) entre as duas ondas.

A intensidade total no ponto P será dada por

$$I = I_1 + I_2 + (a_1 b_1 + a_2 b_2 + a_3 b_3) \cos \delta \quad (3.15)$$

que apresenta máximos para $\delta = 2m\pi$, e mínimos quando $\delta = (2m+1)\pi$, com m inteiro.

Para situações onde a luz é polarizada, por exemplo, na direção x ($a_2 = a_3 = b_2 = b_3 = 0$), temos:

$$I_1 = \frac{1}{2} a_1^2, \quad I_2 = \frac{1}{2} b_1^2, \quad J_{12} = a_1 b_1 \cos \delta = 2\sqrt{I_1 I_2} \cos \delta \quad (3.16)$$

No caso particular, quando as intensidades I_1 e I_2 são iguais, temos que a equação (3.16) se reduz a

$$I = 2I_1(1 + \cos \delta) = 4I_1 \cos^2 \frac{\delta}{2} \quad (3.17)$$

Observamos, portanto, que a intensidade resultante da superposição de duas ondas monocromáticas depende da diferença de fase entre elas, a qual pode ser escrita como^[8]:

$$\delta = \frac{2\pi}{\lambda} \Delta s \quad (3.18)$$

Na qual, λ é o comprimento de onda e Δs a diferença de caminho óptico.

3.2 - Interferência de dois feixes em uma placa de faces paralelas

Considere um sistema físico composto de uma placa transparente de faces paralelas de espessura H e índice de refração n_2 sobre a qual incida luz monocromática de uma fonte S , como mostrado na figura 3.1:

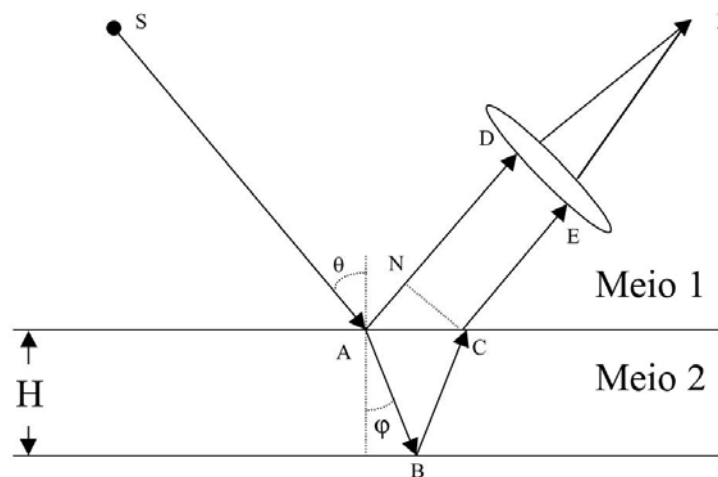


Figura 3.1 – Placa de faces paralelas iluminada por um feixe de luz monocromático que interfere no ponto P.

Para esse sistema temos que a diferença de fase, entre a onda que reflete na face superior e a que é refratada nesta e refletida na face inferior é dada por^[8]:

$$\delta = \frac{2\pi|AB|}{\lambda_{\text{meio2}}} + \frac{2\pi|BC|}{\lambda_{\text{meio2}}} - \frac{2\pi|AN|}{\lambda_{\text{meio1}}} \pm \pi \quad (3.19)$$

Para $\delta = 2\pi m$, com m inteiro, temos uma situação onde a interferência é construtiva gerando máximos de intensidade. Nesta configuração a equação acima pode ser escrita na forma:

$$m = \frac{|AB|}{\lambda_{\text{meio2}}} + \frac{|BC|}{\lambda_{\text{meio2}}} - \frac{|AN|}{\lambda_{\text{meio1}}} \pm \frac{1}{2} \quad (3.20)$$

Utilizando a relação $n = \frac{\lambda_g}{\lambda_{\text{meio}}}$, onde λ_g é o comprimento de onda do feixe no vácuo podemos reescrever a equação (3.20) da seguinte forma:

$$m\lambda_g = |AB|n_2 + |BC|n_2 - |AN|n_1 \pm \frac{\lambda_g}{2} \quad (3.21)$$

Aplicando a lei da reflexão e as propriedades trigonométricas para a situação esquematizada na figura 3.2, obtemos que:

$$|AB| = |BC| = \frac{H}{\cos \varphi} \quad (3.22a)$$

e

$$|AN| = |AC| \sin \theta = 2H \tan \varphi \sin \theta \quad (3.22b)$$

E utilizando a lei de Snell ($n_2 \sin \varphi = n_1 \sin \theta$) para a refração na interface entre os meios 1 e 2, podemos reescrever a equação (3.21) como:

$$m\lambda_g = 2Hn_2 \cos \varphi \pm \frac{\lambda_g}{2} \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (3.23)$$

Analogamente, para mínimos de intensidade (interferência destrutiva) temos:

$$m\lambda_g = 2Hn_2 \cos \varphi \pm \frac{\lambda_g}{2} \quad m = \pm \frac{1}{2}, \pm \frac{3}{2}, \dots \quad (3.24)$$

3.3 – Interferência de múltiplos feixes

Considere um sistema físico, idêntico ao citado na seção anterior, composto por uma placa de faces paralelas de um dado material, a qual é iluminada por uma fonte de luz coerente S. Desconsiderando efeitos de absorção e sendo r_{12} e t_{12} respectivamente os coeficientes de reflexão e transmissão de uma onda monocromática se propagando do meio 1 para o meio 2 e r_{21} e t_{21} são os mesmos coeficientes para uma onda se propagando do meio 2 para 1, temos que a amplitude da onda monocromática refratada para o meio 2 diminui ao sofrer sucessivas reflexões internas como mostra o esquema da figura 3.2 a seguir:

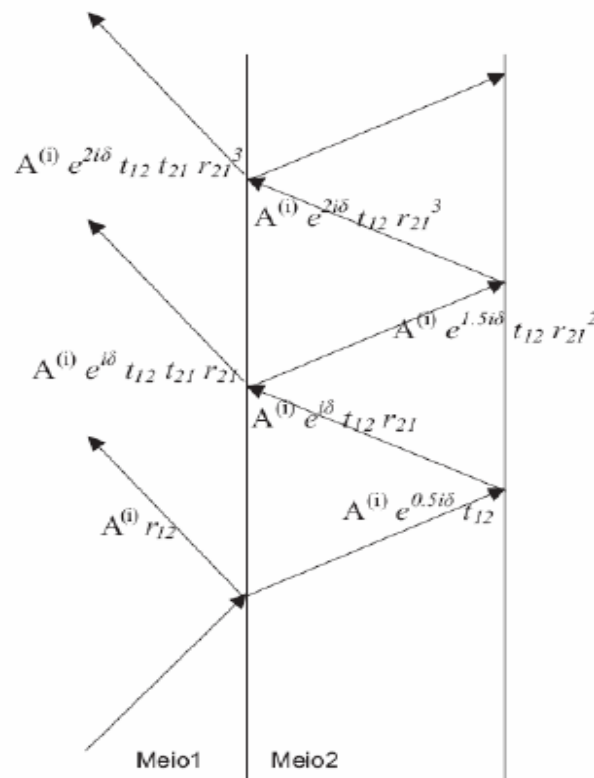


Figura 3.2 – Onda monocromática sofrendo várias reflexões internas.

Ao convergir todos esses feixes por meio do uso de uma lente convergente, para um único ponto P , a soma das amplitudes das ondas que emergem do meio 2 será:

$$A^r = A^i (r_{12} + t_{12}t_{21}r_{21} \exp i\delta) + t_{12}t_{21}r_{21}^3 \exp 2i\delta + \dots + t_{12}t_{21}r_{21}^{(2p-3)} \exp(p-1)i\delta \quad (3.25)$$

no qual p é o número de ondas que emergem do meio 2. Essa equação pode ser reescrita como:

$$A^r = A^i \left\{ r_{12} + t_{12}t_{21}r_{21} \exp i\delta \left(\sum_{p=2} r_{21}^{2(p-2)} \exp i(p-2)\delta \right) \right\} \quad (3.26)$$

Observe que nesta expressão há uma série geométrica de tal forma que essa pode ser substituída por sua soma:

$$A^r = A^i \left\{ r_{12} + t_{12}t_{21}r_{21} \exp i\delta \left(\frac{1 - r_{21}^{2(p-1)} \exp i(p-1)\delta}{1 - r_{21}^2 \exp i\delta} \right) \right\} \quad (3.27)$$

Para uma placa suficiente longa ou um ângulo de incidência pequeno ($\theta \rightarrow 0$), o número de ondas que emergem da placa é muito grande, dessa forma tomando o limite de $p \rightarrow \infty$ obtemos^[8]:

$$A^r = A^i r_{12} \left[\frac{1 - \left(r_{21}^2 - t_{12}t_{21} \frac{r_{21}}{r_{12}} \right) \exp i\delta}{1 - r_{21}^2 \exp i\delta} \right] \quad (3.28)$$

Considerando $r_{12} = -r_{21}$ a equação acima pode ser escrita como:

$$A^r = -A^i r_{12} \left[\frac{1 - (r_{21}^2 + t_{12}t_{21}) \exp i\delta}{1 - r_{21}^2 \exp i\delta} \right] \quad (3.29)$$

Desconsiderando os efeitos de absorção o termo $r_{21}^2 + t_{12}t_{21}$ é igual a um, de forma que obtemos:

$$A^r = -\frac{(1 - \exp i\delta)\sqrt{R}}{1 - R \exp i\delta} A^i \quad (3.30)$$

Na qual $R = r_{21}^2$ é a refletância, que para o caso de incidência normal ($\theta \rightarrow 0$), pode ser escrito como: $R = \left(\frac{n_2 - n_1}{n_2 + n_1}\right)^2$.

Por fim multiplicando A^r pelo seu complexo conjugado A^{r*} , temos, como um pouco de manipulação algébrica, a intensidade do feixe no ponto P :

$$I^r = \frac{(2 - 2 \cos \delta)R}{1 + R^2 - 2R \cos \delta} I^i = \frac{4R \sin^2 \delta / 2}{(1 - R)^2 - 4R \sin^2 \delta / 2} I^i \quad (3.31)$$

onde $I^i = A^i * A^i$.

Esta equação é conhecida como equação de Airy^[8] a qual mostra claramente que a intensidade no ponto P depende da diferença de fase δ e da refletância R . Seu comportamento juntamente com o comportamento para a interferência de dois feixes é mostrado no gráfico da figura 3.3.

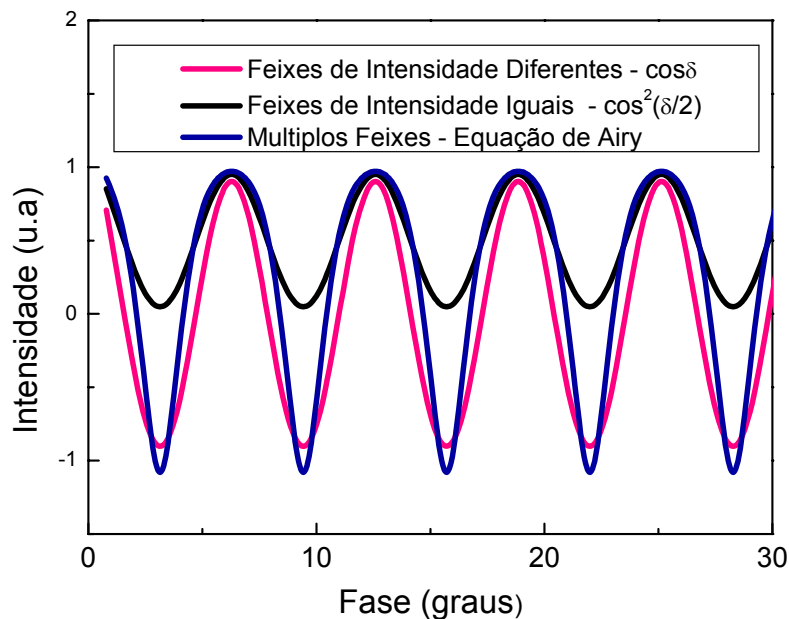


Figura 3.3 – Intensidade em função da diferença de fase^[25].

Por meio desse gráfico é visível que a posição dos máximos e mínimos é a mesma, com relação a fase, tanto para interferência de múltiplos feixes quanto para interferência de dois feixes. Este fato é importante, pois as medidas do dS/dT realizadas neste trabalho, dependem da posição dos máximos e mínimos para cada temperatura sendo dessa forma possível considerar, por simplicidade, o modelo de interferência de dois feixes.

Capítulo 4 – Montagem Experimental

4.1 - Equipamento empregado para medida do dS/dT em função da temperatura e comprimento de onda.

Para as medidas de dS/dT foi empregado um equipamento construído com base na interferometria óptica de múltiplos feixes. Um esquema dessa montagem é mostrado na figura 4.1.

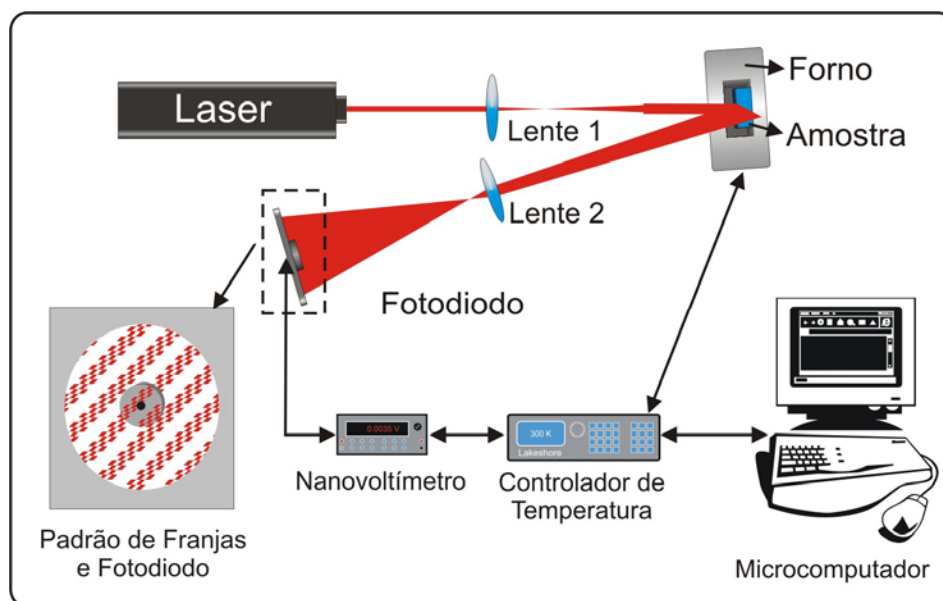


Figura 4.1 – Esquema do equipamento utilizado para determinação de dS/dT em função da temperatura e comprimento de onda.

Nesta montagem, foi utilizado um laser como fonte de luz coerente. O feixe laser é expandido por uma lente convergente (lente 1) de distância focal igual a 15 cm a qual é colocada a 10 cm do laser e a 30 cm da amostra. A incidência na amostra, a qual está posicionada em um forno resistivo, é praticamente normal a

superfície ($\theta \approx 0,8^\circ$) de forma que a reflexão na sua primeira face interfere com o feixe que emerge do interior do meio o qual foi refletido na segunda face. Em seguida, as duas reflexões são expandidas por outra lente convergente (lente 2), de distância focal igual a 3 cm até atingirem um fotodiodo que tem um diâmetro de aproximadamente 3,5 mm e está a uma distância de 20 cm da lente 2.

Quando a temperatura do sistema é variada por meio de um controlador de temperatura (Lakeshore Cry. Inc. - mod. 340) a uma taxa de aquecimento constante, observamos um deslocamento dos máximos e mínimos das franjas de interferência na área de detecção do fotodiodo, o qual é associado a variação do caminho óptico com a temperatura. Esse deslocamento gera uma variação na tensão dos terminais do fotodiodo (veja figura 4.2) a qual é medida por um nanovoltímetro (Keithley - mod. 2182) e enviado ao microcomputador via interface IEEE488, para posterior análise.

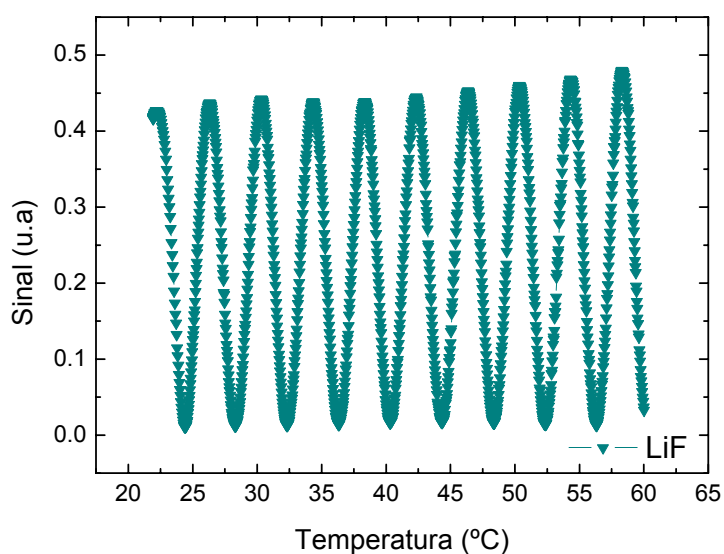


Figura 4.2 – Sinal no fotodiodo em função da temperatura devido ao deslocamento das franjas de interferência. Sinal obtido para a amostra de LiF, com espessura de 1,99 mm em $\lambda = 632,8$ nm e taxa de aquecimento de 1K/min.

Como mostrado no gráfico da figura 4.2, há temperaturas em que ocorrem máximos de intensidade ($\Delta s = m\lambda$ com m inteiro) e temperaturas onde temos mínimos de intensidade ($\Delta s = m\lambda$ com m semi-inteiro). Por meio dessas temperaturas obtidas experimentalmente, é possível obter um gráfico de m em função da temperatura, onde m é um valor inteiro para temperaturas de máximo de

interferência e semi-inteiro para temperaturas de mínimo. O gráfico obtido a partir da figura 4.2 é mostrado a seguir.

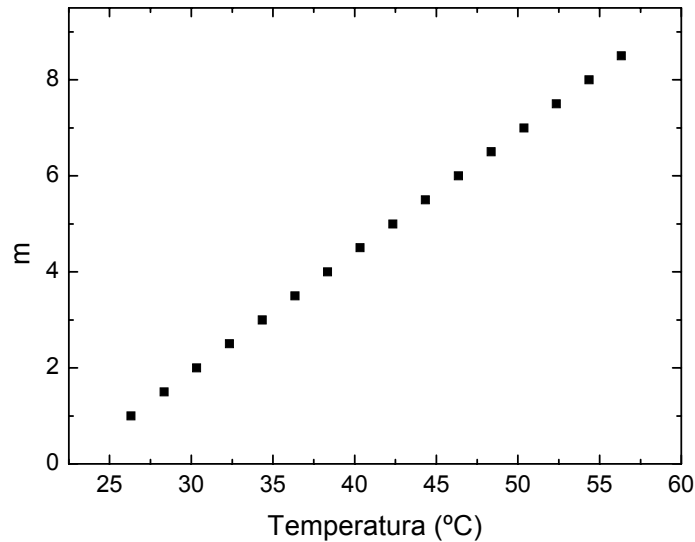


Figura 4.3 – m em função da temperatura para a amostra LiF (Fluoreto de Lítio), obtido a partir da figura 4.2.

Como descrito no capítulo 3, para a montagem empregada, podemos utilizar o modelo de interferência de dois feixes, sendo que a diferença de caminho óptico entre os feixes refletidos na primeira e na segunda superfície pode ser escrita como:

$$\Delta s = 2nL \cos \theta \quad (4.1)$$

na qual n e L são o índice de refração e a espessura da amostra respectivamente, θ é o ângulo de refração, que na configuração experimental utilizada é praticamente nulo. Assim temos:

$$\Delta s = 2nL = 2s \quad (4.2)$$

onde $s = nL$ é o caminho óptico no interior da amostra.

As condições de máximo e mínimo de intensidade podem ser escritas como:

$$2s = m\lambda \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{m\u00e1ximos se } m \text{ \u00e9 inteiro} \\ \text{m\u00ednimos se } m \text{ \u00e9 semi-inteiro} \end{array} \right. \quad (4.3)$$

Derivando em rela\u00e7\u00e3o \u00e0 temperatura T , dividindo por L , e considerando que $\alpha = \frac{1}{L} \left(\frac{dL}{dT} \right)$ (coeficiente de expans\u00e3o t\u00e9rmica linear, na dire\u00e7\u00e3o do feixe incidente) e que $\frac{1}{L} \left(\frac{ds}{dT} \right) = \left(\frac{dS}{dT} \right)$, podemos escrever o coeficiente t\u00e9rmico do caminho \u00f3ptico como^[25]:

$$\left(\frac{dS}{dT} \right) = n\alpha + \left(\frac{dn}{dT} \right) = \frac{\lambda}{2L} \left(\frac{dm}{dT} \right) \quad (4.4)$$

Assim, a partir do gr\u00e1fico de m verso T , determinamos numericamente dm/dT e obtemos o dS/dT das amostras.

Para o estudo de dS/dT em fun\u00e7\u00e3o da frequ\u00eancia (ou comprimento de onda) da radia\u00e7\u00e3o incidente foram utilizados o laser de He-Ne ($\lambda = 632,8$ nm, Coherent – mod. 155), o laser de Nd-YAG ($\lambda = 532$ nm, Coherent – mod. BWT–50–E) e laser de Arg\u00f4nio (λ variando de 454 a 514,5 nm, coherent – mod. INNOVA – 90P6).

4.2 - Equipamento empregado para medida do \u00edndice de refra\u00e7\u00e3o em fun\u00e7\u00e3o do comprimento de onda

Para medir o \u00edndice de refra\u00e7\u00e3o em fun\u00e7\u00e3o do comprimento de onda, foi utilizado um interfer\u00f4metro de Michelson-Morley modificado, como mostra a figura 4.4. Nesta montagem um feixe de luz laser (os mesmos utilizados para a medida do dS/dT , descrita no item anterior) \u00e9 dividido em dois ao passar por um divisor de feixes. Em um dos “bra\u00e7os” do interfer\u00f4metro, o feixe passa atrav\u00e9s da amostra, a qual est\u00e1 sobre uma mesa girat\u00f3ria, quando o \u00e2ngulo de incid\u00eancia \u00e9 variado de forma cont\u00ednua provoca-se uma mudan\u00e7a no caminho percorrido pela luz no interior da amostra, que por sua vez se reflete sobre o padr\u00e3o de interfer\u00eancia.

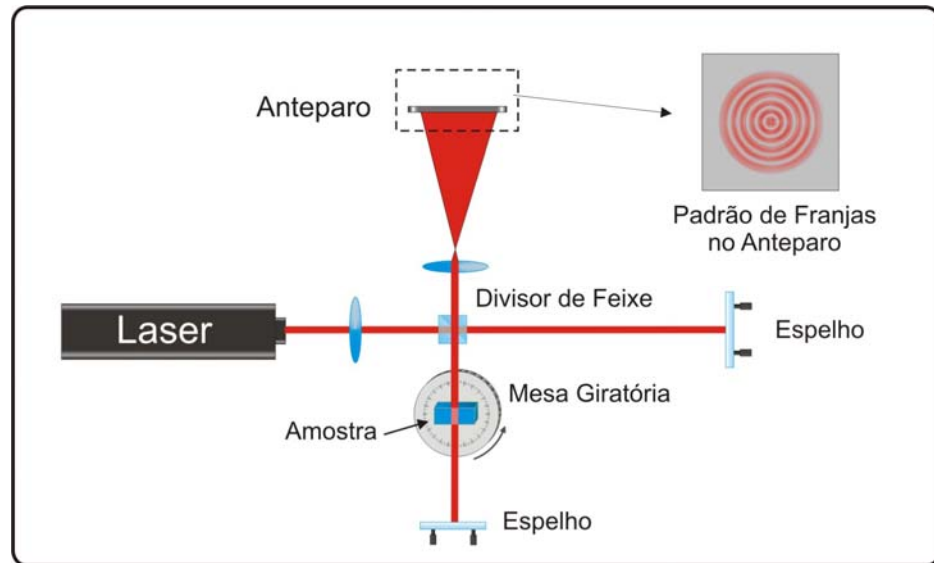


Figura 4.4 – Interferômetro de Michelson-Morley (modificado) utilizado para as medidas do índice de refração em função do comprimento de onda.

Para esse sistema o feixe laser passa duas vezes através da amostra de tal forma que, como mostra a figura 4.5, a diferença de caminho óptico entre o feixe que percorre a amostra e o do “braço” de referência é:

$$\Delta S = 2nt - 2n_{ar}t_0 \quad (4.5)$$

Na qual, t e t_0 são distâncias percorridas pela radiação no interior da amostra e no braço de referência respectivamente.

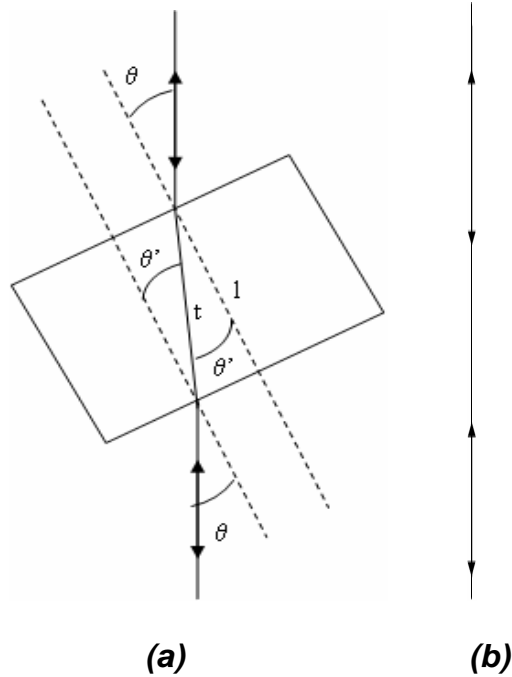


Figura 4.5 - Caminho óptico do feixe laser (a) que atravessa a amostra e (b) da referência.

Utilizando:

$$t = \frac{l}{\cos \theta'} \quad \text{e} \quad t_0 = \frac{l \cos(\theta - \theta')}{\cos \theta'} \quad (4.6)$$

Sendo l a espessura da amostra, θ e θ' os ângulos de incidência e de refração, respectivamente.

Considerando $n_{ar} = 1$, podemos reescrever a diferença de caminho óptico como:

$$\Delta S = \frac{2l}{\cos \theta'} \left[n - \cos(\theta - \theta') \right] \quad (4.7)$$

Inicialmente alinhamos o sistema com o feixe laser normal à superfície da amostra ($\theta = \theta' = 0$), e girando a amostra de um ângulo θ , observamos a passagem de franjas de interferência por um ponto fixo no anteparo, decorrente da mudança no caminho óptico entre os feixes. Dessa forma, a diferença entre os caminhos ópticos em um dado ângulo (ΔS_θ) e a diferença de caminho óptico para incidência normal (ΔS_0) pode ser escrita como:

$$\Delta S_{\theta} - \Delta S_0 = \frac{2l}{\cos \theta'} [n - \cos(\theta - \theta')] - 2l(n-1) = N\lambda \quad (4.8)$$

na qual N é o número de franjas que passam pelo anteparo.

Isolando N da equação 4.8, temos:

$$N(\theta) = \frac{2l}{\lambda} \left(\frac{n - \cos(\theta - \theta')}{\cos \theta'} - n + 1 \right) \quad (4.9)$$

Usando as relações trigonométricas $\cos(\theta - \theta') = \cos \theta \cos \theta' + \sin \theta \sin \theta'$ e $\cos \theta' = \sqrt{1 - \sin^2 \theta'}$, e a lei de Snell ($n \sin \theta' = n_{ar} \sin \theta$), temos:

$$\left(\frac{N\lambda}{2l} + \cos \theta \right) + n - 1 = \sqrt{n^2 - \sin^2 \theta} \quad (4.10)$$

Isolando N :

$$N(\theta) = \frac{2l}{\lambda} \left[1 - n - \cos \theta + \sqrt{n^2 - \sin^2 \theta} \right] \quad (4.11)$$

Ou então, elevando ao quadrado a equação (4.10), e isolando o índice de refração n temos:

$$n = \frac{(1 - \cos \theta)(2l - N\lambda) + \frac{N^2 \lambda^2}{4l}}{2l(1 - \cos \theta) - N\lambda} \quad (4.12)$$

Com os valores de N para cada ângulo θ , sabendo o comprimento de onda e a espessura da amostra, podemos calcular o valor de n através da equação (4.12), e a determinação do valor do índice de refração é obtida pelo tratamento estatístico dos resultados encontrados, ou podemos ajustar a equação (4.11) aos dados experimentais, onde n é deixado como parâmetro ajustável. Exemplos dos ajustes obtidos para nossas amostras são mostrados no gráfico da figura (4.6).

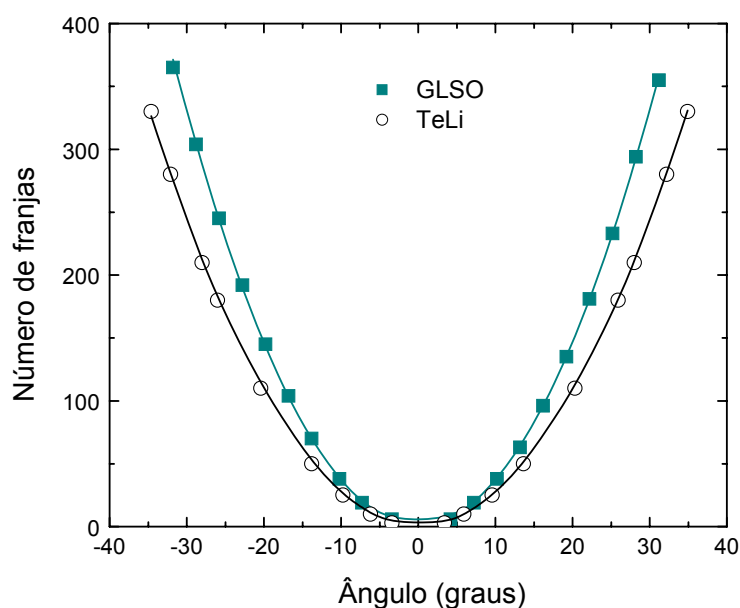


Figura 4.6 – Número de franjas em função do ângulo de rotação para os vidros GLSO e TeLi com espessura de 1,07 mm e 0,847 mm, respectivamente para $\lambda = 514,5$ nm. A linha contínua representa o ajuste da equação (4.11).

Neste experimento, existe uma margem de erro significativa com relação a definição do ângulo zero entre o vetor normal a superfície da amostra e o feixe de laser no início do experimento. Entretanto, este erro pode ser minimizado por meio de uma metodologia que consiste basicamente em obter um termo de correção constante, que somado (ou subtraído) de todos os ângulos, faz com que o número de franjas obtido girando a amostra no sentido anti-horário coincida com o obtido no sentido horário.

Esta correção pode ser facilmente realizada, graficando o número de franjas em função do $\sin^2 \theta$ e somando (ou subtraindo) o termo de correção para cada ângulo, até conseguir a superposição das curvas, como mostra a figura (4.7).

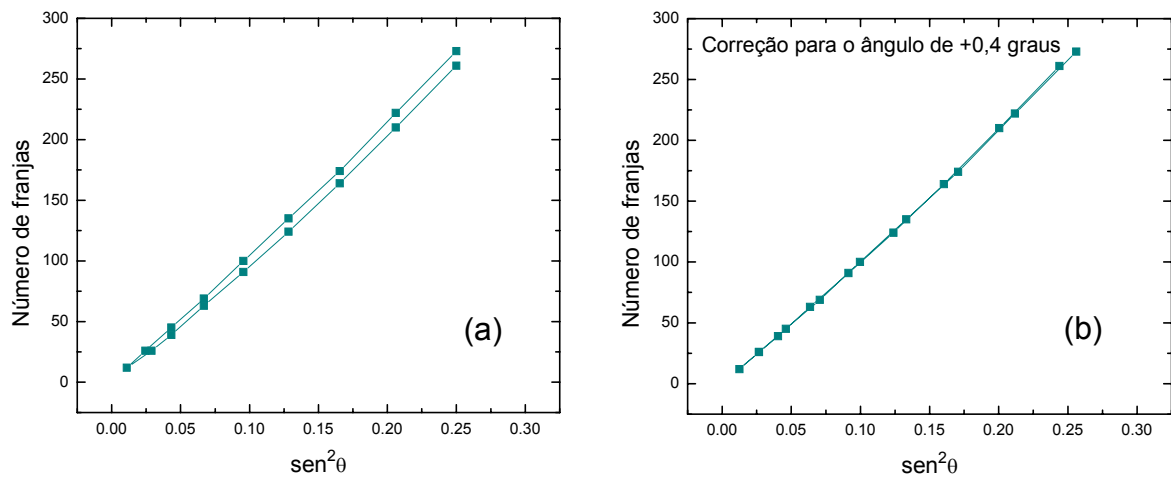


Figura 4.7 – Número de franjas por $\sin^2 \theta$ para o vidro GLSO em (a), sem correção do ângulo e em (b), com correção do ângulo.

Utilizando este processo de correção do ângulo inicial e o ajuste dos dados com a equação (4.11), a incerteza nos valores obtidos para o índice de refração é da ordem de 10^{-3} .

Para confirmar esta estimativa, realizamos a caracterização de nosso aparato, utilizando para isto uma amostra de quartzo vítreo (sílica fundida), que pode ser obtida com alto grau de pureza e cujo valor do índice de refração em temperatura ambiente é bem conhecido.

Na figura 4.8, mostramos o gráfico do número de franjas (N) em função do ângulo para a amostra de quartzo vítreo com espessura de 1,242 mm, utilizando o laser de He-Ne ($\lambda = 632.8$ nm). A linha contínua representa o ajuste da equação (4.11) aos dados experimentais, para o qual obtemos $n = 1,455 (\pm 0,002)$ o que está em acordo com o encontrado na literatura ($n = 1,456$)^[26,27].

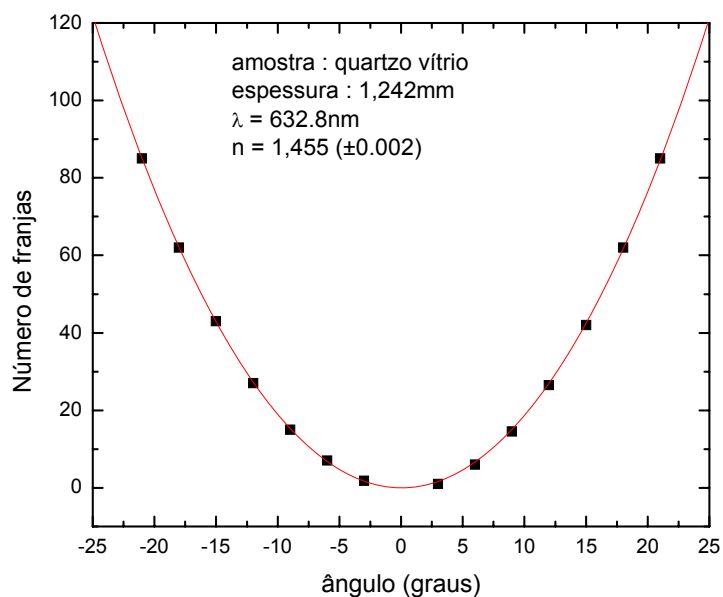


Figura 4.8 - Número de franjas em função do ângulo de rotação para a amostra de quartzo vítreo.

4.3 - Equipamento empregado para a obtenção do espectro de absorção

A técnica denominada de Espectroscopia Fotoacústica^[28] foi utilizada para determinar a região de absorção das amostras em parte do espectro eletromagnético do visível. Com essa determinação pudemos comparar a curva de absorção obtida com os dados referentes ao índice de refração e logo após com o coeficiente térmico da polarizabilidade, de cada amostra, que são determinados pela utilização de outras técnicas.

Mostraremos, portanto como foram feitas essas medidas através do arranjo experimental da espectroscopia fotoacústica demonstrado na figura 4.9.

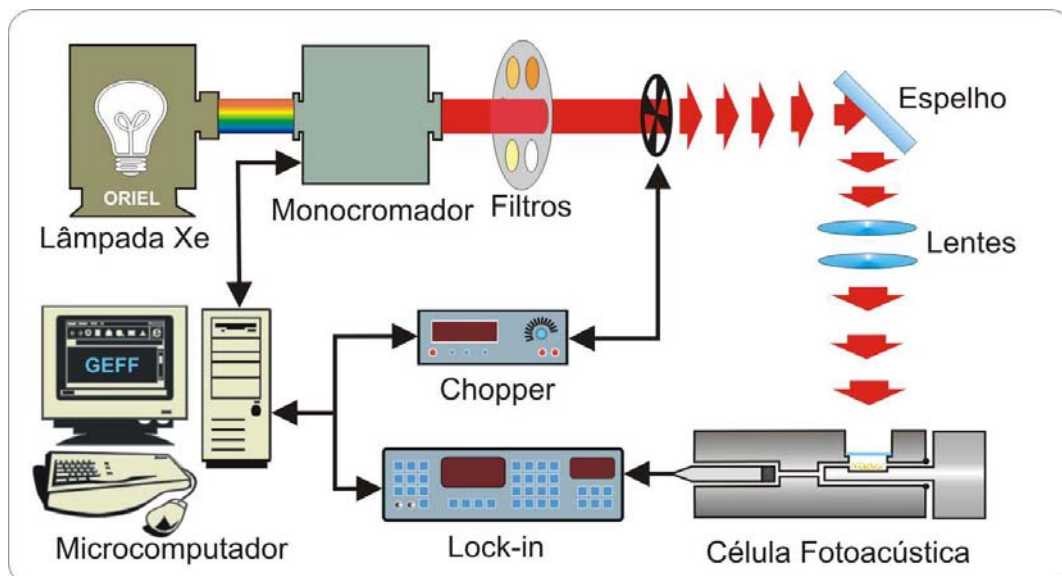


Figura 4.9 - Arranjo experimental da Espectroscopia Fotoacústica para medidas “in vitro”.

Neste arranjo temos uma fonte de luz que consiste de uma lâmpada de 1000 watts de arco de xenônio da Oriel Corporation modelo 68820. A luz gerada pela lâmpada é então difratada, e, certo comprimento de onda é selecionado em um monocromador de varredura, modelo 77250 (1/8m) da Oriel Instruments. Para eliminar o aparecimento de ordem superior de difração, usamos filtros, os quais absorvem os picos de ordens superiores de difração. O feixe que sai por uma fenda do monocromador, passa então por um modulador “chopper”, modelo SR 540 da Stanford Research Systems, que consiste numa pá que gira de maneira estável. Uma fotocélula no “chopper” fornece ao amplificador sintonizado o sinal de referência da modulação, que consiste numa onda quadrada, em relação ao qual é estabelecida a fase do sinal fotoacústico.

O feixe de luz modulado é então colimado por meio de duas lentes convergentes, colocadas de forma que seu foco atinja amostra na célula fotoacústica, recebendo o máximo de intensidade possível.

A célula fotoacústica (fig. 4.10) que utilizamos, chamada de célula fechada ou células para medidas *in vitro*, possui forma cilíndrica, e é no seu interior que a amostra é posicionada. A janela através da qual entra luz é de quartzo que é transparente em todo espectro da luz branca.

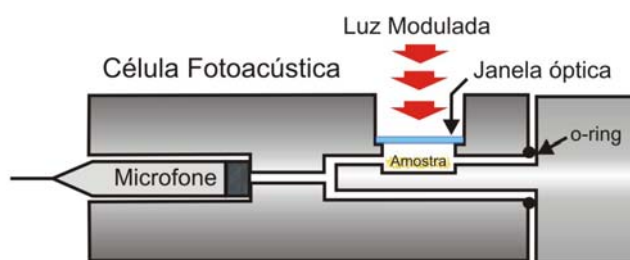


Figura 4.10 - Detalhe da célula fotoacústica para medidas “in vitro”.

O microfone (marca Brüel & Kjaer, modelo BK 2669), é instalado no bloco metálico que contém a célula fotoacústica acoplada ao pré-amplificador.

O sinal do microfone é levado ao amplificador sintonizado, ou “Lock-in” (modelo 5110 da marca EG & G Instruments). Esse equipamento mede a amplitude e a fase de sinais que estão misturados com ruídos, recuperando o sinal fotoacústico. Os sinais são obtidos em quadratura, de maneira que se obtém tanto a intensidade quanto à fase do sinal fotoacústico.

A variação do sinal fotoacústico com o comprimento de onda da luz é obtida por um sistema de aquisição de dados constituído por um sistema computacional.

Para amostras maiores que o compartimento dentro da célula fotoacústica nós podemos obter dados através da transmitância (fig. 4.11). A amostra é colocada antes da célula que está preenchida por carvão, ao qual foi feito previamente o espectro de absorção, assim o comprimento de onda que a amostra não absorve chega até a célula. O sinal é então normalizado pelo carvão resultando no espectro de transmitância da amostra.

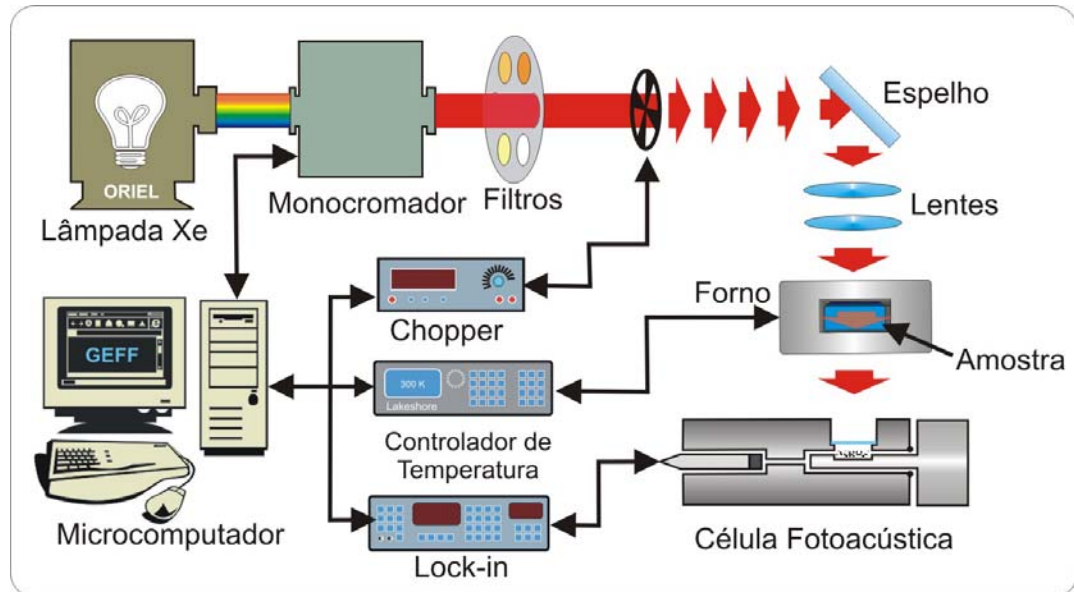


Figura 4.11 - Arranjo experimental da Espectroscopia Fotoacústica para medidas “in vitro” através de transmitância, em função do comprimento de onda e temperatura.

Este tipo de medida nos possibilita acoplar ao arranjo um forno ao qual podemos variar a temperatura da amostra. Dessa forma obtemos espectros de transmitância em relação não somente do comprimento de onda, mas também da temperatura.

Capítulo 5 - Amostras medidas

Neste capítulo apresentamos as composições e condições de preparação das amostras utilizadas: Fluoreto de Lítio (LiF), Tellureto (TeLi) e os calcogenetos (GLS e GLSO).

5.1 Fluoreto de Lítio

As amostras do monocristal de LiF irradiadas com raios- γ foram cedidas pelo Prof. Ms. Paulo Toshio Udo (UEM-PR) e foram crescidas pelo método Czochralski modificado^[29]. O fluoreto de lítio é um cristal iônico constituído pelos dois primeiros elementos de seus grupos na tabela periódica, sendo o haleto alcalino de menor parâmetro de rede 4,027 Å^[30]. Sua estrutura é cúbica de face centrada com uma base em dois átomos: o lítio na posição (000) e o flúor na posição (1/2, 1/2, 1/2). No modelo de bandas para sólidos os haletos alcalinos apresentam-se como isolantes. Onde sua banda de condução está separada da banda de valência por uma faixa de energia proibida (“*gap*”) da ordem de 10 eV. O LiF, em particular, apresenta um “*gap*” da ordem de 12,9 eV^[31]. Quando um cristal ideal de haleto alcalino é irradiado com radiações de energias maiores que o “*gap*”, há o aparecimento dos centros de cores mostrando sua presença através de bandas de absorção na região espectral antes normalmente transparente.

As amostras LiF irradiadas após ser submetida a um aquecimento a 180 °C torna-se mais transparente, isso devido à eliminação dos centros de cor atribuída aos processos de recombinação^[32].

Dessa forma, foi de nosso interesse estudar amostras LiF irradiada e a LiF recombinada pelo aquecimento (LiF irradiada e aquecida). Suas especificações e espessuras encontram-se na Tabela V.I.

5.2 Vidro Telureto

O vidro telureto medido neste trabalho foi preparado pelo Grupo de Vidros e Cerâmica da Universidade Estadual de São Paulo (UNESP) de Ilha Solteira. Sua composição molar nominal é de 20 Li_2O ; 80 TeO_2 (TeLi) e foi preparada^[33] usando o método convencional a partir de LiCO_3 (Alfa Aesar, 99%) e TeO_2 (Alfa Aesar, 99%). Foram pesados 15 gramas de material e então misturados e fundido em um cadinho de platina a 900°C por 30 minutos. A amostra obtida apresentou transparência e coloração amarela pálida. Este vidro foi cortado de forma retangular com aproximadamente 2 x 1 cm e 1 mm de espessura, suas superfícies foram polidas paralelamente. Sua especificação e espessura encontram-se na Tabela V.I.

5.3 Vidros Calcogenetos

Os vidros calcogenetos medidos neste trabalho foram preparados no “*Optoelectronics Research Center*” da Universidade de Southampton, Southampton, UK, a partir de seus percussores Ga_2S_3 , La_2S_3 e La_2O_3 , pelo método padrão de fusão de pó^[6]. Os sulfetos utilizados apresentam pureza de 99,999%, a qual foi confirmada por espectroscopia de massa por descarga irradiada, e o óxido de lantânio é comercial com 99,999% de pureza^[6]. Os componentes foram pesados dentro de um câmara “glovebox”, sob atmosfera seca e inerte e colocados em um cadinho de carbono vítreo e transferidos para um forno de quartzo linear. A fusão foi executada a 1150 °C em aproximadamente 24 horas sob atmosfera de argônio. A vitrificação foi obtida com choque térmico introduzindo o cadinho em um compartimento de refrigeração a água. Estes vidros foram cortados de forma retangular com aproximadamente 1,5 x 1 cm e 1 mm de espessura, suas superfícies foram polidas paralelamente. Suas composições e espessuras encontram-se na tabela V.I.

Tabela V.I – Composições, espessuras e origem das amostras Fluoreto de Lítio, Telureto e Calcogenetos.

Amostras (mol%)	Origem	Espessura (mm) ($\pm 0,001$)
LiF irradiada	UEM – Maringá, PR - Prof. Ms. Paulo Toshio Udo – Brasil ^[32] .	1,990
LiF irradiada e aquecida	UEM – Maringá, PR - Prof. Ms. Paulo Toshio Udo – Brasil ^[33] .	1,928
TeLi: 20 Li ₂ O; 80 TeO ₂	UNESP – Ilha Solteira, RJ - Grupo de Vidros e Cerâmica - Brasil ^[33] .	0,847
GLS: 51Ga ₂ S ₃ + 43.5La ₂ S ₃ + 5.5 La ₂ O ₃	Optoelectronics Research Center -University of Southampton –England ^[6] .	1,060
GLSO: 62.5 Ga ₂ S ₃ + 37.5 La ₂ O ₃	Optoelectronics Research Center -University of Southampton –England ^[6] .	1,070

Capítulo 6 – Resultados e Discussão

Neste capítulo apresentamos e discutimos os resultados das medidas das propriedades termo-ópticas para as amostras de LiF (monocristal) e dos vidros teluretos (TeLi) e calcogenetos (GLS e GLSO).

No caso do LiF, foram realizadas medidas comparando a amostra irradiada (com raios- γ) e a amostra irradiada e aquecida até 180°C. O principal objetivo é verificar as alterações nas propriedades termo-ópticas resultantes dos processos de recombinação dos centros de cor devido ao aquecimento. Para este fim, são apresentados os resultados de absorção óptica e do índice de refração (n) em função do comprimento de onda, e do coeficiente térmico do caminho óptico (dS/dT) em função do comprimento de onda e da temperatura.

Para os vidros teluretos e calcogenetos, o objetivo foi estudar as propriedades termo-ópticas destes materiais para energias (comprimentos de onda) próximas a diferença de energia entre as bandas de valência e de condução (“*band gap*”). São apresentadas as medidas de absorção óptica, do índice de refração (n) e do coeficiente térmico do caminho óptico (dS/dT) em função do comprimento de onda, e da temperatura. Destas, calculamos o comportamento do coeficiente térmico do índice de refração (dn/dT) e do coeficiente térmico da polarizabilidade eletrônica (ϕ) em função do comprimento de onda. Os resultados foram interpretados considerando a variação do “*band gap*” com a temperatura discutida no capítulo 2.

6.1 – Fluoreto de Lítio (LiF)

Como apresentado anteriormente (capítulo 5), nossa amostra de LiF trata-se de um monocristal irradiado com raios- γ . Esta amostra apresenta uma coloração amarelada, resultado da absorção pelos centros de cor gerados do processo de irradiação. Com o aquecimento, na temperatura de 180°C, a amostra torna-se

praticamente transparente à luz visível. Os espectros de absorção para as amostras de LiF são mostrados na figura 6.1 a seguir.

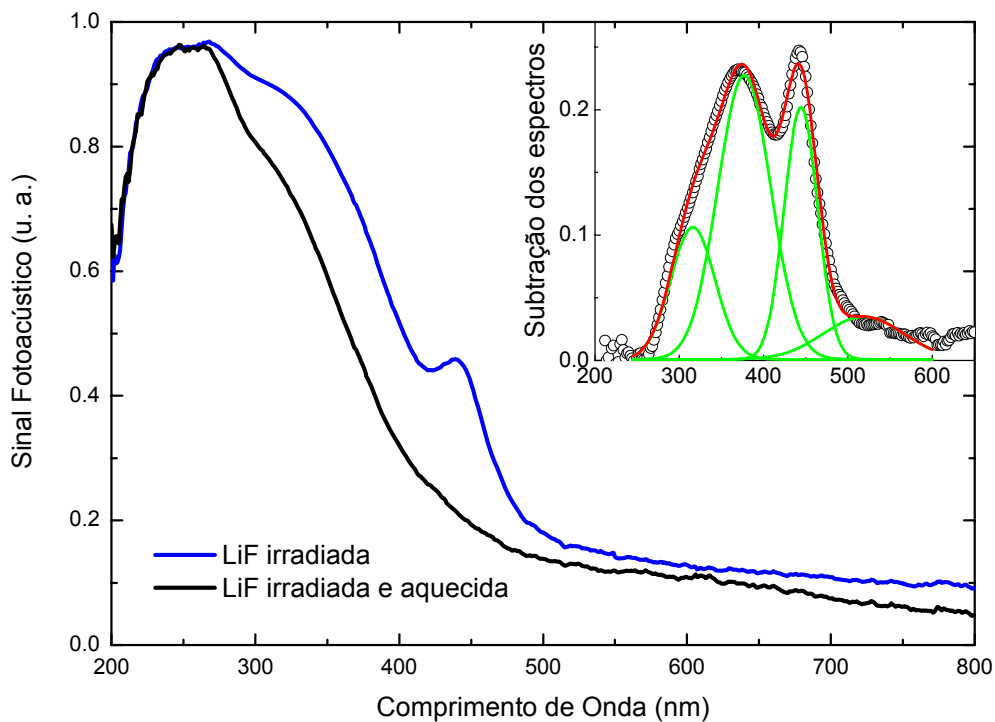


Figura 6.1 – Espectro de absorção das amostras LiF irradiada e LiF irradiada e aquecida. O detalhe mostra o resultado da subtração dos espectros (círculos) e os ajustes com funções gaussianas (linhas) discutidos no texto.

Na figura 6.1, observamos que a amostra LiF irradiada apresenta maior absorção quando comparada com a amostra irradiada e aquecida, principalmente para comprimentos de onda no intervalo entre 250 e 500 nm, no qual pelo menos duas bandas de absorção podem ser observadas, uma ao redor de 350 nm e outra em 450 nm.

O desaparecimento ou redução destas bandas é consequência dos processos de recombinação dos centros de cor devido ao aquecimento, assim da subtração dos espectros, mostrado no detalhe da figura 6.1, podemos identificar as bandas associadas a estes centros de cor.

Da subtração dos espectros podemos verificar a presença de duas bandas (picos) bem definidas, como observado no espectro de absorção da amostra irradiada. No entanto, podemos observar que o pico em menor comprimento de onda

apresenta uma grande assimetria, com um “ombro” ao redor de 300 nm, o que sugere a presença de outras bandas.

Para uma análise mais quantitativa, ajustamos o resultado da subtração com quatro funções Gaussianas centradas em 315, 375, 445 e 525 nm (linhas contínuas no detalhe da figura 6.1), sendo que a última foi necessária para conseguirmos o ajuste na região acima de 500 nm, onde podemos observar uma pequena contribuição ao espectro. No entanto, a completa caracterização desta contribuição não foi possível devido à pequena relação sinal/ruído.

Para comparação mostramos na figura 6.2, os espectros de transmitância para o LiF irradiado por elétrons a 3 keV (linha contínua) e para o LiF não irradiado (linha tracejada) obtido por Montecchi et. al.^[34], na qual podemos observar além da banda em 445 nm a presença de mais três bandas em 520, 550 e 630nm. Comparando este espectro com o resultado obtido pela fotoacústica, podemos atribuir a contribuição acima de 500 nm à presença destas bandas.

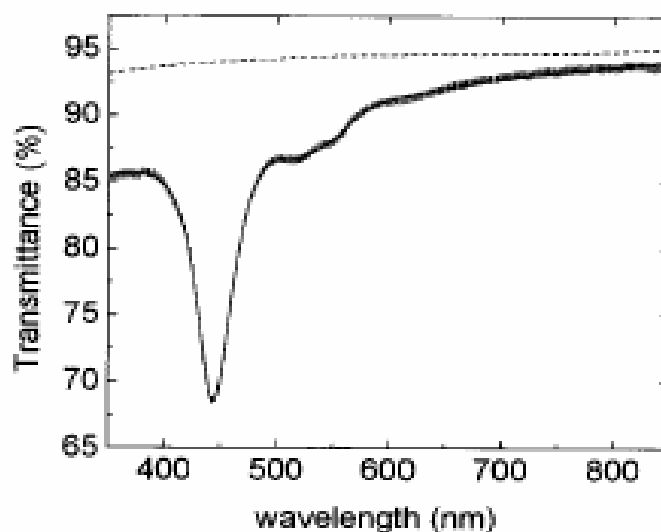


Figura 6.2 – Espectro de transmitância do cristal LiF irradiado por elétrons a 3keV (linha contínua) e para a LiF não irradiado (linha tracejada), obtidos da referência^[34].

Na tabela VI.1 comparamos a posição dos picos de absorção obtidos dos espectros determinados com a fotoacústica com os reportados por Montecchi et. al.^[34]. Os referidos autores atribuíram as bandas em 315 e em 375 nm aos centros F_3 (R_1) e F_3 (R_2) respectivamente, enquanto que a absorção em 445 nm foi associada aos centros de cor F_2 (444 nm) e F_3^+ (448 nm). Finalmente a contribuição

ao redor de 525 nm foi interpretada como sendo a contribuição dos centros de cores F_4 (N_1) e F_4 (N_2).

Tabela VI.I – Pico de absorção (λ_0) atribuídos a diferentes centros de cor presentes no cristal de LiF em temperatura ambiente (dados reportados da literatura) e a posição dos picos (λ_{tot}) obtidos pela espectroscopia fotoacústica.

Centros	λ_0 (nm)	λ_{tot} (nm) (fotoacústica)
F	247 ^[35]	
F_3 (R_1)	316 ^[36]	315 (± 10)
F_3 (R_2)	374 ^[36]	375 (± 10)
Li colóide	420 ^[34]	
F_2	444 ^[37]	
F_3^+	445-458 ^[38]	445 (± 5)
F_4 (N_1)	517 ^[39]	
F_4 (N_2)	547 ^[39]	525 (± 50)
F_4^+	630 ^[38]	
F_3^- (R_1^-)	660 ^[36]	
F_3^- (R_2^-)	790-800 ^[36,40]	

Como vimos no capítulo 2, a presença de um pico (banda) no espectro de absorção é consequência de um efeito ressonante, o qual resulta em uma contribuição à componente imaginária da constante dielétrica. Esta contribuição é acompanhada de uma variação da componente real da constante (relações de Kramers-Kroing).

Na figura 6.3 apresentamos os resultados do índice de refração em função do comprimento de onda obtido por Montecchi et. al.^[34] para a amostra de LiF irradiada com elétrons. Nesta figura podemos observar duas regiões de dispersão anômala, uma ao redor de 450 nm correspondente ao pico na absorção dos centros F_2 e F_3^+ , e outra entre 500 e 600 nm associada aos centros F_4 (N_1) e F_4 (N_2).

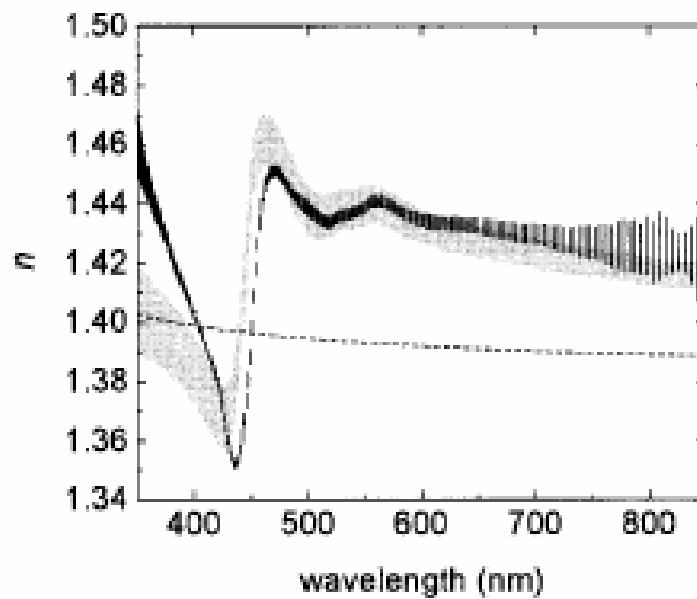


Figura 6.3 – Medidas reportadas de Montecchi et. al.^[34]. O índice de refração da LiF irradiada com o ajuste proposto por Montecchi et. al. (linha sombreada), com a medida de elipsometria (barras verticais). Índice de refração do cristal LiF sem sofrer radiação (linha contínua), usado para comparação.

Na figura 6.4 mostramos os dados do índice de refração em função do comprimento de onda obtidos a partir do interferômetro de Michelson-Morley, e os resultados da amostra irradiada com elétrons^[34], os quais foram digitalizados da figura 6.3.

Comparando estes resultados notamos que ambos apresentam o mesmo comportamento (dispersão anômala) para comprimentos de onda próximos a 525 nm, confirmando a presença dos centros F_4 (\mathbf{N}_1) e F_4 (\mathbf{N}_2) em nossa amostra.

Cabe ressaltar que o índice de refração para a amostra irradiada com elétrons, apresenta valores bem mais altos para o índice de refração do que os observados em nossas medidas e também quando comparados à amostra não irradiada. Essa discordância pode ser resultado do tipo, energia e intensidade da radiação utilizada. Estas características afetam o aparecimento dos centros de cor e consequentemente as propriedades termo-ópticas do material.

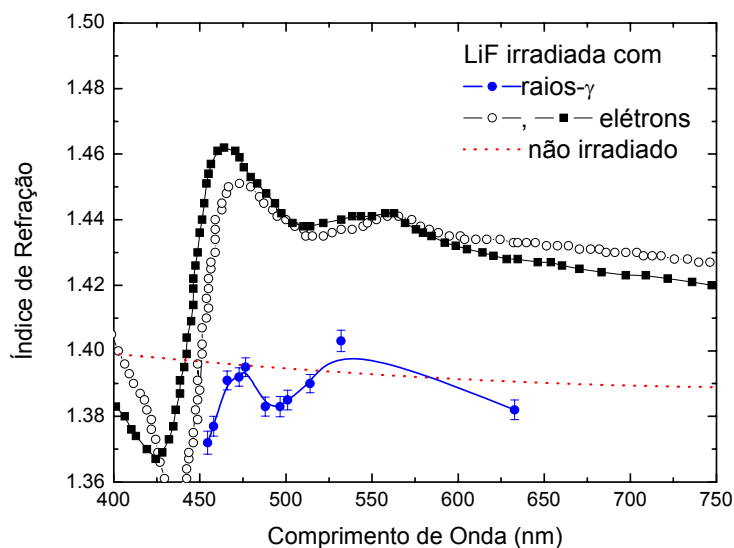


Figura 6.4 – Índice de refração em função do comprimento de onda para as amostras LiF irradiada com raios- γ (\bullet), elétrons (\blacksquare - cálculo por transmissão e \circ - elipsometria)^[34] para amostra não irradiada (linha pontilhada)^[34].

Como discutido no capítulo 2, quando ocorre uma variação do índice de refração em um material o caminho óptico que ela percorre é afetado. Se o caminho óptico varia com a variação do índice de refração então o coeficiente térmico do caminho óptico (dS/dT), também sofrerá variações (equação 2.4). Estas variações ocorrem principalmente quando observamos a região em que o material absorve, pois diante de uma banda de absorção (relacionada a parte imaginária) temos um comportamento anômalo do índice de refração (relacionada a parte real) que cresce com o comprimento de onda indicando a dependência do índice de refração com a frequência (relações de Kramers-Kroing).

A figura (6.5) mostra os dados de dS/dT em função da temperatura para a amostra de LiF irradiada, para diferentes comprimentos de onda, na qual podemos observar um comportamento praticamente linear para o intervalo de temperatura estudado (30°C a 55°C). Resultados análogos foram obtidos para os demais comprimentos de onda.

Os valores de dS/dT em função da temperatura, em diferentes comprimentos de onda, para a amostra aquecida são mostrados na figura (6.6). Como podemos observar, para esta amostra, o dS/dT é praticamente constante no

intervalo de temperatura estudado, e não apresenta dependência com o comprimento de onda.

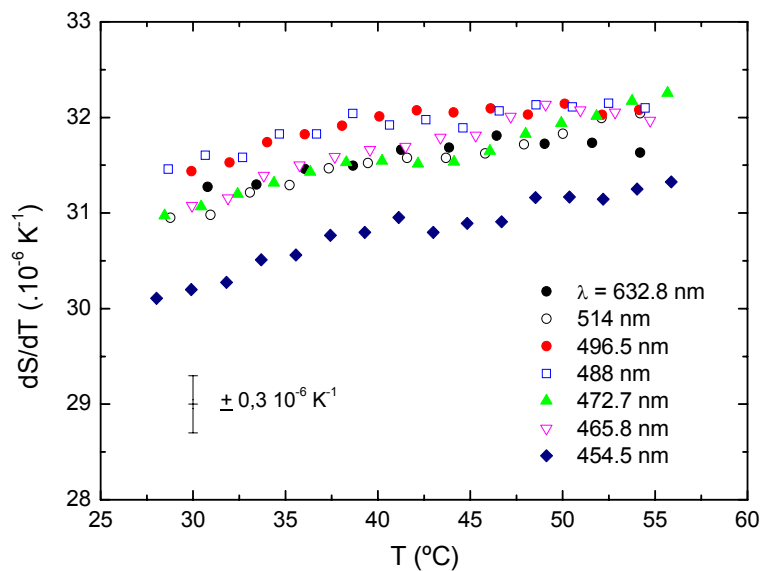


Figura 6.5 – Valores de dS/dT em função da temperatura para a amostra LiF irradiada em diferentes comprimento de onda.

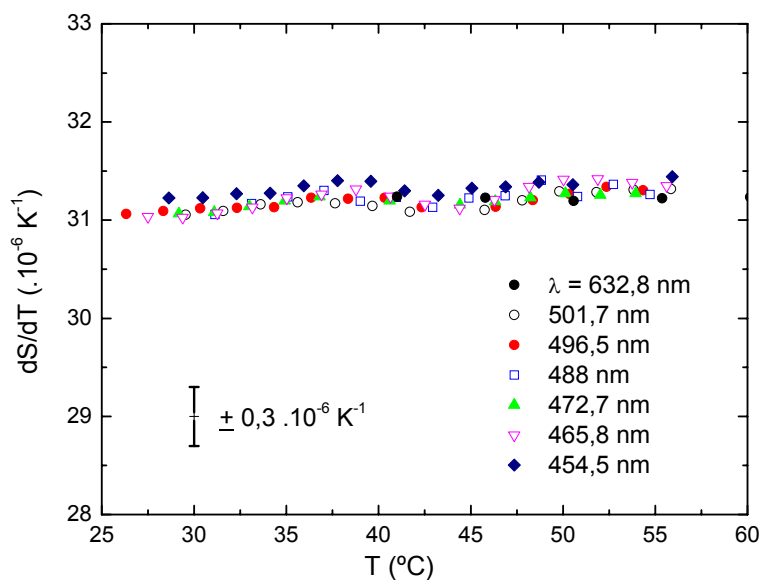


Figura 6.6 – Valores de dS/dT em função da temperatura para a amostra LiF irradiada e aquecida a 180°C em diferentes comprimento de onda.

Como discutido no capítulo 2, a dependência de dS/dT com a temperatura pode ser atribuído a dois efeitos: a expansão térmica e a variação da polarizabilidade com a temperatura.

Os centros de cor presentes na amostra irradiada são defeitos gerados no cristal que apresentam uma densidade de carga não homogênea, resultando em um aumento na polarizabilidade eletrônica. Ao aquecermos a amostra, propiciamos a recombinação dos centros de cor, e conseqüentemente diminuição da polarizabilidade. Como observamos o dS/dT para a amostra aquecida não apresenta dependência com a temperatura, portanto podemos concluir que esta dependência, na amostra irradiada, é dominada pela variação do coeficiente térmico da polarizabilidade.

É interessante observar que a maior variação de dS/dT com a temperatura foi observada para $\lambda = 454,5$ nm que é o comprimento de onda mais próximo da banda de 445 nm correspondente à absorção dos centros F_2 e F_3^+ , a mais intensa observada no espectro fotoacústico e, portanto, espera-se que o efeito da polarizabilidade seja maior, corroborando para a interpretação de que o coeficiente térmico da polarizabilidade é o parâmetro dominante para a dependência térmica do dS/dT .

Para analisar o efeito de dispersão em dS/dT fizemos o gráfico deste parâmetro em função de λ para as duas amostras à temperatura de 45°C, o qual é mostrado na figura (6.7). A temperatura de 45°C foi escolhida por ser um valor intermediário do intervalo estudado.

Notamos através deste gráfico que os valores de dS/dT para a amostra irradiada são maiores que os da amostra irradiada e aquecida. Também podemos observar que a primeira apresenta uma variação com o comprimento de onda, especificamente um pico ao redor de 500 nm e a queda abrupta em 454,5 nm, enquanto para a amostra aquecida o dS/dT permanece constante.

Estes fatos são conseqüências da dependência da polarizabilidade eletrônica com o comprimento de onda (ou freqüência) do campo eletromagnético, como discutido no capítulo 2, que neste caso particular se deve a contribuição dos centros de cor.

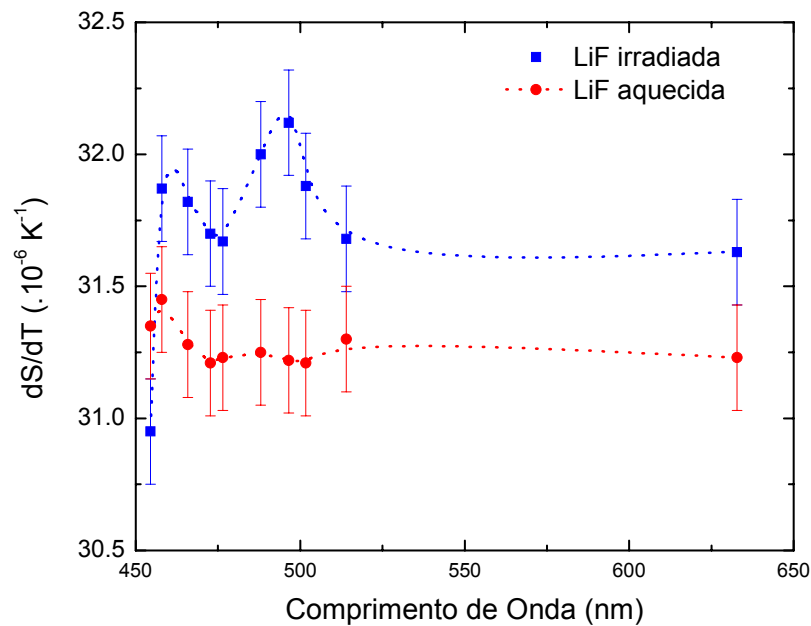


Figura 6.7 - Valores de dS/dT em função do comprimento de onda na temperatura de 45°C para o LiF irradiado e o LiF irradiado e aquecido. As linhas pontilhadas são guias para visualização.

Comparando os resultados de absorção óptica, índice de refração e dS/dT para as amostras de LiF irradiada e LiF irradiada e aquecida, verificamos que as alterações nas propriedades termo-ópticas, causadas pela presença dos centros de cor, são dominadas pela dependência da polarizabilidade eletrônica com a frequência (comprimento de onda) e temperatura. Estas dependências afetam diretamente o comportamento de dS/dT , de modo que este parâmetro pode ser utilizado para o estudo da polarizabilidade eletrônica, principalmente para comprimentos de onda próximos às bandas de absorção. Mais especificamente, podemos estudar as propriedades termo-ópticas para energias (comprimentos de onda) próximas a diferença de energia entre as bandas de valência e condução (“*band gap*”), o que será apresentado na próxima seção para os vidros teluretos e calcogenetos.

6.2 – Vidros Teluretos e Calcogenetos

A figura (6.8) mostra o espectro de absorção óptica e os índices de refrações obtidos para o vidro telureto (TeLi). Na qual podemos observar uma banda larga na região do ultravioleta, com o limiar em torno de 400 nm ($\sim 3,0$ eV), que corresponde a energia de separação entre a banda de condução e a banda de valência (“*band gap*”), em concordância com os resultados obtidos para outros vidros teluretos^[41,5].

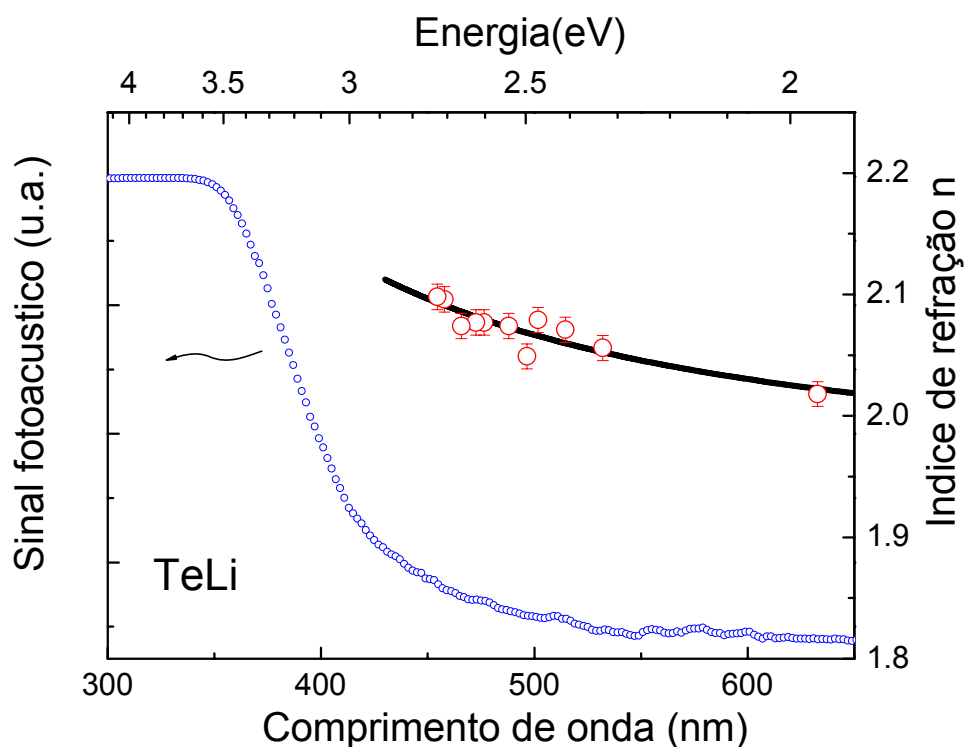


Figura 6.8 – Espectro de absorção óptica e índice de refração em função do comprimento de onda para o vidro TeLi. A linha contínua (preta) representa o ajuste obtido usando o modelo de Wemple e DiDomenico (eq. 2.35) com $E_d = 19$ eV e $E_0 = 6,8$ eV.

O índice de refração mostra um comportamento característico de um efeito de dispersão normal, decrescendo com o aumento do comprimento de onda, como esperado para energias menores que a do “*band gap*”, e, portanto pode ser tratado usando o modelo proposto por Wemple e DiDomenico.

A equação (2.35), que reproduzimos aqui para facilitar a leitura, o índice de refração em função da energia do fóton é dado por:

$$n^2(E) - 1 = \frac{E_d E_0}{(E_0^2 - E^2)} \quad (6.1)$$

Pelo gráfico de $(n^2 - 1)^{-1}$ em função de E^2 (energia do fóton), foram determinados os parâmetros E_d e E_0 , e a partir destes o valor do índice de refração no limite de grandes comprimentos de onda ($E \rightarrow 0$). Os valores obtidos para o TeLi foram $E_d = (19 \pm 1)$ eV, $E_0 = (6,8 \pm 0,7)$ eV e $n_0 = (1,96 \pm 0,11)$. A linha contínua na figura 6.8 representa o ajuste obtido com estes parâmetros.

No modelo de Wemple e DiDomenico o parâmetro E_d obedece a relação empírica dada por:

$$E_d = \beta N_c Z_a N_e \quad (6.2)$$

na qual N_c é o número de coordenação, Z_a é a valência e N_e é o número efetivo de elétrons na banda de valência do anion e β é uma constante que pode assumir dois valores: $\beta = 0,26$ para materiais iônicos e $\beta = 0,37$ para materiais covalentes^[13].

Como o TeO₂ (cristalino) apresenta $N_c = 6$, $Z_a = 2$ e $N_e = 8$, enquanto para o Li₂O temos $N_c = 4$, $Z_a = 1$ e $N_e = 8$ ^[13]. Para o vidro TeLi nós estimamos N_c , Z_a e N_e através da média ponderada pela concentração molar de seus constituintes, obtendo $N_c = 5,6$, $Z_a = 1,8$, e $N_e = 8$.

Assumindo que o vidro TeLi é um material iônico, usamos $\beta = 0,26$, obtemos $E_d = 21$ eV, valor um pouco maior que nosso resultado experimental.

É importante notar que para o cálculo de E_d foram considerados os parâmetros para materiais cristalinos, e em materiais amorfos existem vacâncias que reduzem tanto a densidade quanto o número de coordenação. Estas considerações foram resumidas por Wemple^[16] na seguinte relação que está no capítulo 2:

$$E_d^\alpha / E_d^x = (\rho^\alpha / \rho^x) / (N_c^\alpha / N_c^x) \quad (6.3)$$

Na qual ρ é a densidade e os sobrescritos α e x referem-se a amorfo e cristalino, respectivamente.

Portanto, o menor valor encontrado para E_d , quando comparado ao cálculo feito pela equação 2.35, pode ser atribuído à diferença no número de coordenação e na densidade entre materiais amorfos e cristalinos, provocado pela menor conectividade apresentada pelo vidro.

A figura (6.9) mostra o espectro de absorção óptica e os índices de refrações obtidos para os vidros GLS e GLSO. Na qual podemos observar que os limiares das bandas do ultravioleta encontram-se em torno de 500 nm ($\sim 2,5$ eV) e 450 nm ($\sim 2,75$ eV) para o GLS e o GLSO, respectivamente.

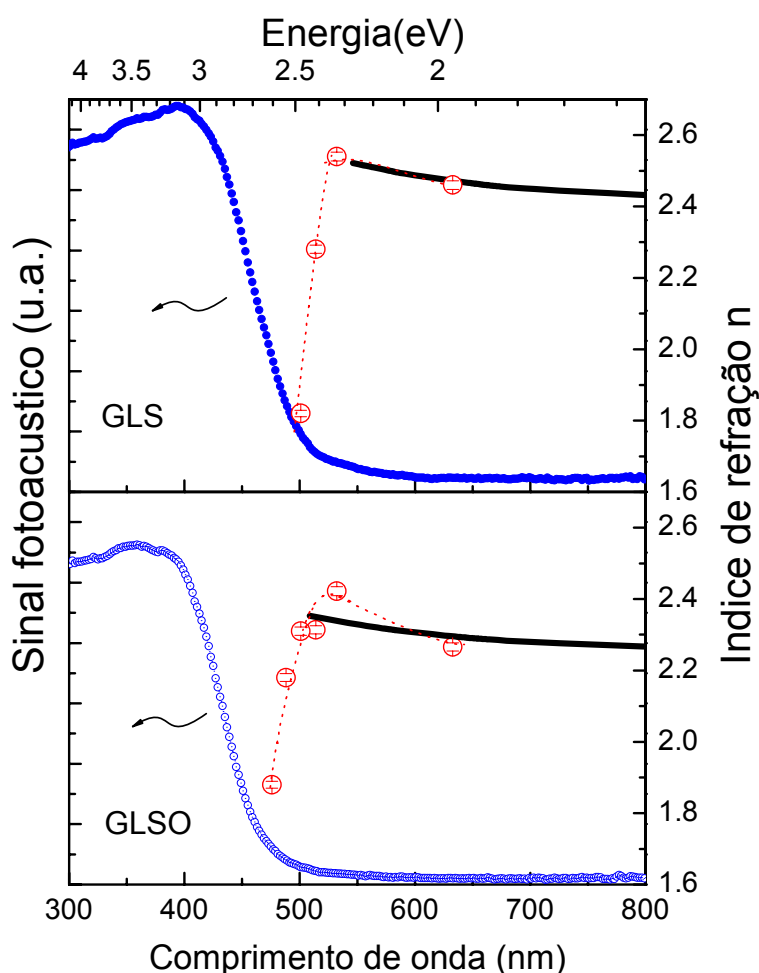


Figura 6.9 – Espectro de absorção óptica e índice de refração em função do comprimento de onda para os vidros GLS e GLSO. A linha contínua (preta) representa o ajuste obtido usando o modelo de Wemple e DiDomenico para amostra com composições semelhantes às utilizada neste trabalho^[42].

Este deslocamento para comprimentos de onda menores (“*blue shift*”) tem sido reportado na literatura^[43] e tem sido atribuído ao caráter iônico das ligações do oxigênio (La-O), contrastando com as ligações covalentes de Ga-S, que dominam as propriedades termo-ópticas nos vidros GLS^[44].

Os resultados para o índice de refração para as amostras de GLS e GLSO apresentam máximos ao redor de 532 nm, mostrando o efeito de dispersão anômala para comprimentos de onda menores, característica da proximidade de uma banda de absorção, como discutido no capítulo 2. Portanto o modelo de Wemple e DiDomenico não pode ser utilizado para análise de nossos resultados, e um modelo mais detalhado considerando a estrutura de bandas do material seriam necessários.

Recentemente, Yayama et. al.^[44] determinaram a curva de dispersão do índice de refração para comprimentos de onda acima do “*band gap*” até 1,71 μm , das amostras de GLS e GLSO, com composições semelhantes às que utilizamos (veja tabela VI.II). Utilizando o modelo de Wemple e DiDomenico, os autores encontraram os valores de E_0 e E_d listados na tabela VI.II, cuja simulação é mostrada na figura 6.9 (linha contínua) e que estão em bom acordo com nossos resultados.

Yayama et. al.^[44] usaram a relação 6.2 para estimar o valor esperado para E_d para a amostra de GLS. Para tanto utilizaram o procedimento análogo ao que descrevemos acima para o TeLi. Usando $N_c = 4$, $Z_a = 2$, $N_e = 8$ e $\beta = 0,37$ para o Ga_2S_3 e $N_c = 7,5$, $Z_a = 2$, $N_e = 8$ e $\beta = 0,26$ para o La_2S_3 , obtiveram $E_d = 25,9$ eV, o que está em boa concordância com o obtido experimentalmente.

Tabela VI.II: Composição, E_0 e E_d para as amostras de GLS e GLSO extraídas da referência^[44].

Amostra	Composição	E_0 (eV)	E_d (eV)
GLS ^[44]	70 Ga_2S_3 : 30 La_2S_3	$5,9 \pm 0,5$	$26,7 \pm 0,5$
GLSO ^[44]	70 Ga_2S_3 : 30 La_2O_3	$6,4 \pm 0,5$	$24,6 \pm 0,5$

Observe que para o La_2S_3 o parâmetro β é 0,26, que corresponde a um material com ligações iônicas, e o alto valor de E_d é consequência do caráter covalente da ligação Ga-S e do grande número de coordenação (N_c) do La^{3+} . É

interessante notar, que a substituição do La_2S_3 por La_2O_3 diminui o valor de E_d e aumenta o de E_0 , corroborando para a interpretação de que o caráter iônico da ligação La-O é o principal responsável pelas alterações nas propriedades físicas do GLSO quando comparado ao GLS.

Como podemos observar as propriedades ópticas dos vidros Teluretos e Calcogentos estudados neste trabalho, são fortemente dependentes do caráter das ligações químicas entre seus constituintes. Estas ligações determinam a distribuição de carga no material, e conseqüentemente são responsáveis pela polarizabilidade eletrônica do meio.

Como discutido para o LiF, o coeficiente térmico do caminho óptico dS/dT carrega a informação sobre a polarizabilidade eletrônica e pode ser utilizado para o estudo deste parâmetro, principalmente próximo a bandas de absorção. Neste contexto, passamos a analisar os resultados de dS/dT em função da temperatura e comprimento de onda obtidos para os vidros Teluretos e Calcogentos.

A figura 6.10 mostra os valores de dS/dT em função da temperatura para os vidros GLS, GLSO e TeLi, no comprimento de onda de 632,8 nm.

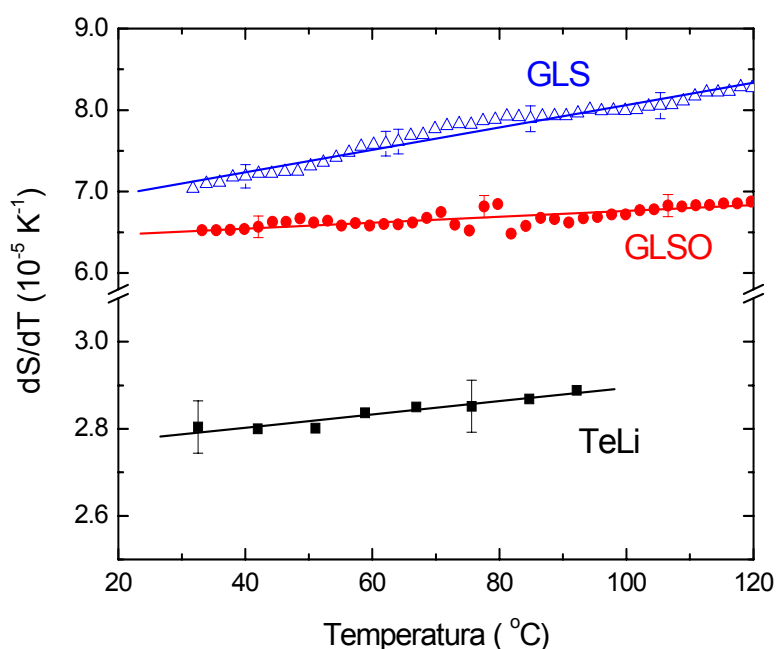


Figura 6.10 – dS/dT em função da temperatura para as amostras de GLS, GLSO e TeLi, no comprimento de onda de 632,8 nm. As linhas contínuas são ajustes lineares dos dados.

O TeLi apresenta valores de dS/dT ao redor de $28 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, que é da ordem de grandeza observada para outros vidros óxidos^[44], enquanto o GLS apresenta valores 2,5 vezes maior.

É interessante notar que a introdução do La_2O_3 reduz os valores de dS/dT para a amostra de GLSO, o que vem ao encontro da interpretação de que é a ligação Ga-S a principal responsável pela grande polarização e os efeitos ópticos não-lineares observados para estes vidros^[45].

Podemos notar também que dS/dT apresenta um aumento linear com a temperatura para todas as amostras. Esta observação é muito importante, por exemplo, para o desenvolvimento de sistemas lasers, no qual os vidros podem ser utilizados como meio ativo ou espelhos da cavidade laser, onde a temperatura de trabalho atinge valores de até 150°C ^[46,47], acarretando o aumento de dS/dT , que pode causar efeitos como auto-focalização e perda de coerência, resultando em uma degradação na qualidade do feixe laser.

Como mencionado no capítulo 2, o aumento de dS/dT pode ser atribuído a dependência da temperatura tanto da expansão térmica quanto da polarizabilidade. Ressaltamos, porém, que a maior dependência térmica (inclinação) é observada para a amostra de GLS, o que nos leva a concluir que é o coeficiente térmico da polarizabilidade o principal responsável pelo comportamento de dS/dT .

Vimos também que a polarizabilidade é fortemente dependente do comprimento de onda, principalmente nas regiões próximas as bandas de absorção óptica, o que deve refletir-se no comportamento de dS/dT em função do comprimento de onda, que apresentamos a seguir.

A amostra de GLS apresenta grande absorção para comprimentos de onda menores que 530 nm, assim o feixe de laser refratado na primeira superfície da amostra é praticamente todo absorvido no interior da mesma, de modo que a determinação de dS/dT pelo método de interferometria de múltiplos feixes não foi possível. Uma possível solução seria aumentar a potência do laser incidente, no entanto, este material apresenta um grande efeito de lente térmica que provoca distorção na frente de onda^[48].

A figura 6.11 apresenta os valores de dS/dT em função da temperatura para as amostras de GLSO e TeLi, em diferentes comprimentos de onda, na qual podemos notar a forte dependência da inclinação com relação a energia

(comprimento de onda) do fóton. Por exemplo, a inclinação em 476,5 nm é 3,5 vezes maior que a observada em 632,8 nm para o TeLi, e 2,5 vezes para o GLSO.

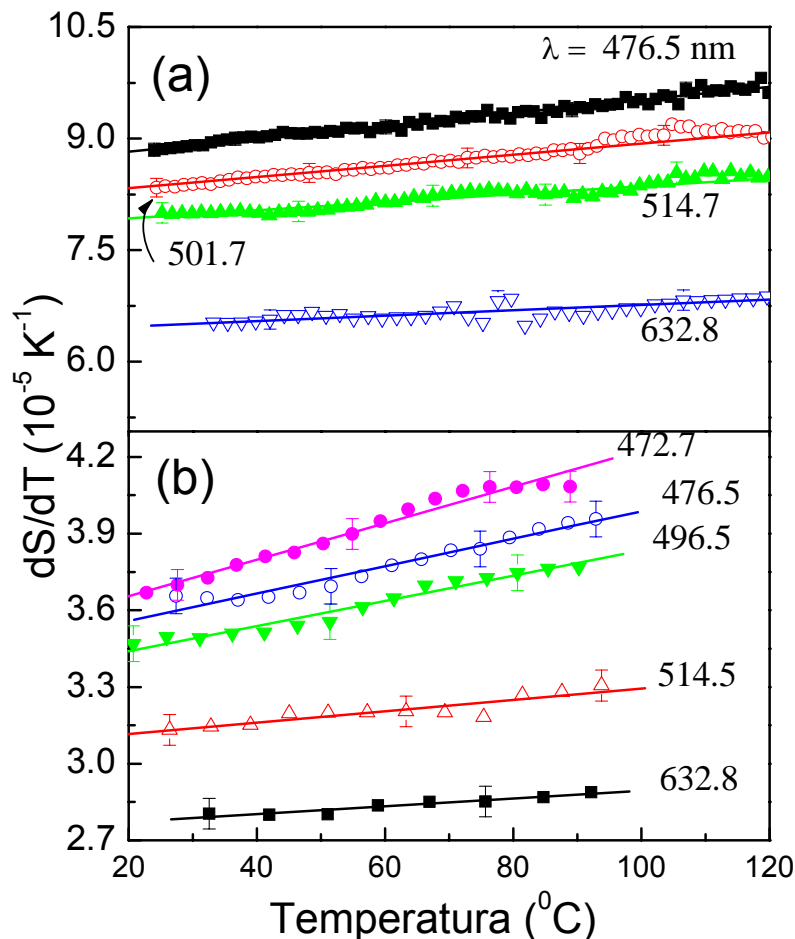


Figura 6.11 $-dS/dT$ em função da temperatura em diferentes comprimentos de onda para as amostras de GLSO (a) e TeLi (b). As linhas contínuas são ajustes lineares dos dados.

Para fazermos uma melhor análise da dependência de dS/dT , tomamos os valores para a temperatura de 65°C e construímos um gráfico de dS/dT em função do comprimento de onda, mostrado na figura 6.12(a). Na qual podemos observar o aumento do parâmetro termo-óptico quando o comprimento de onda aproxima-se do limiar da banda de absorção.

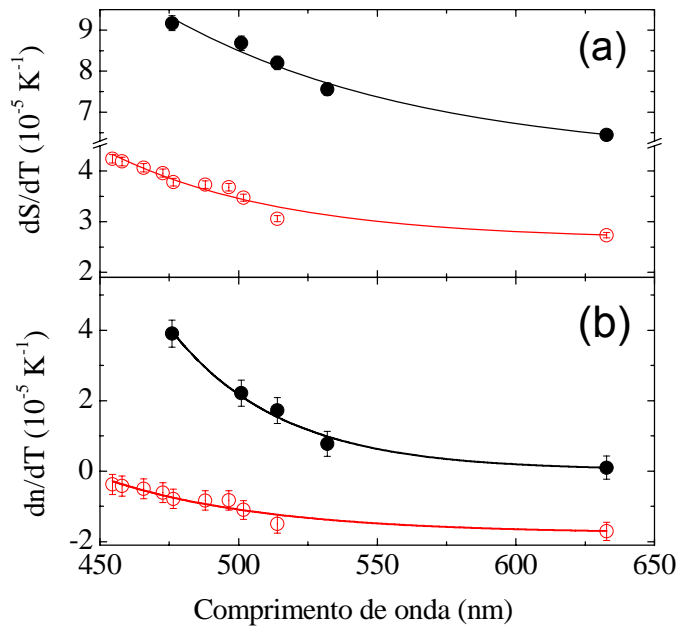


Figura 6.12 – Valores de dS/dT (a) e dn/dT (b) em função do comprimento de onda para GLSO (●) e TeLi (○) em 65 °C. A linha contínua é somente um guia.

Considerando que dS/dT carrega informação sobre o coeficiente de expansão térmico (α) e o coeficiente térmico do índice de refração (dn/dT), e que para uma temperatura fixa, α não depende do comprimento de onda, o comportamento de dS/dT observado na figura 6.12(a) deve refletir a curva de dispersão de dn/dT .

Para determinar os valores do coeficiente de expansão, utilizamos os resultados do coeficiente térmico do caminho óptico obtido pela interferometria e pela espectroscopia de Lente Térmica (LT), o qual denotaremos de $(dS/dT)_{LT}$.

No experimento de LT a amostra é aquecida por um feixe laser com perfil gaussiano, o que gera um aquecimento não uniforme da mesma, resultando em uma variação de caminho óptico dado por^[49]:

$$\left(\frac{dS}{dT}\right)_{LT} = \frac{dn}{dT} + \alpha(n-1)(1+\nu) + \frac{n^3}{4}Y\alpha(q_{//} + q_{\perp}) \quad (6.4)$$

Na qual, ν é a razão de Poisson, Y é o módulo de Young, $q_{//}$ e q_{\perp} são os coeficientes de stress ópticos.

No caso de amostras finas, o terceiro termo da equação 6.4, denominado de contribuição fotoelástica, é muito pequeno e podendo ser desconsiderado^[49]. Assim, podemos reescrever:

$$\left(\frac{dS}{dT}\right)_{LT} = \frac{dn}{dT} + \alpha(n-1)(1+\nu) \quad (6.5)$$

Subtraindo este resultado do dS/dT da interferometria (equação 2.4), obtemos:

$$\frac{dS}{dT} - \left(\frac{dS}{dT}\right)_{LT} = \alpha(1+\nu - n\nu) \quad (6.6)$$

Os valores de $(dS/dT)_{LT}$ estimado em 632,8 nm para as amostras de TeLi e GLSO foram $1,1 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ ^[50] e $4,6 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ ^[48]. Usando $\nu = 0,26$ para o TeLi^[51], $\nu = 0,24$ para o GLSO^[52] e os valores de dS/dT da interferometria óptica obtemos: $\alpha = 2,8 (\pm 0,2) \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ e $\alpha = 2,2 (\pm 0,2) \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ para o GLSO e o TeLi, respectivamente. Estes valores estão em boa concordância com os reportados na literatura para outros vidros calcogenetos ($\sim 3,0 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$)^[52] e teluretos ($\sim 2,2 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$)^[53] com composições semelhantes às utilizadas neste trabalho.

Utilizando estes valores de α e os valores de n e dS/dT em função do comprimento de onda na equação (2.4), determinamos $dn/dT(\lambda)$, cujo resultado é mostrado na figura 6.12(b), na qual podemos observar que dn/dT apresenta valores positivos para o GLSO e negativos para o TeLi.

Este fato pode ser explicado considerando o modelo proposto por Prod'Homme^[18], no qual o sinal de dn/dT é governado pela diferença entre o coeficiente térmico da polarizabilidade (φ) e o coeficiente de expansão térmico, $dn/dT \propto (\varphi - 3\alpha)$. Assim, podemos concluir que para o GLSO a polarizabilidade é o fator dominante, enquanto para o TeLi a expansão térmica é o termo dominante.

Desde que a expansão térmica não depende da energia do fóton incidente, as curvas de dispersão de dn/dT devem refletir o comportamento do coeficiente térmico da polarizabilidade φ .

Usando o modelo proposto por Prod'Homme para dn/dT , expresso na forma da equação (2.45), e utilizando os valores de α e de n podemos determinar φ em função do comprimento de onda para as amostras TeLi e GLSO, cujo resultado é mostrado na figura 6.13. Na qual podemos observar que os valores obtidos para o GLSO são bem maiores que os obtidos para o TeLi, e também o grande aumento para este parâmetro quando o comprimento de onda aproxima-se do limiar da banda de absorção eletrônica.

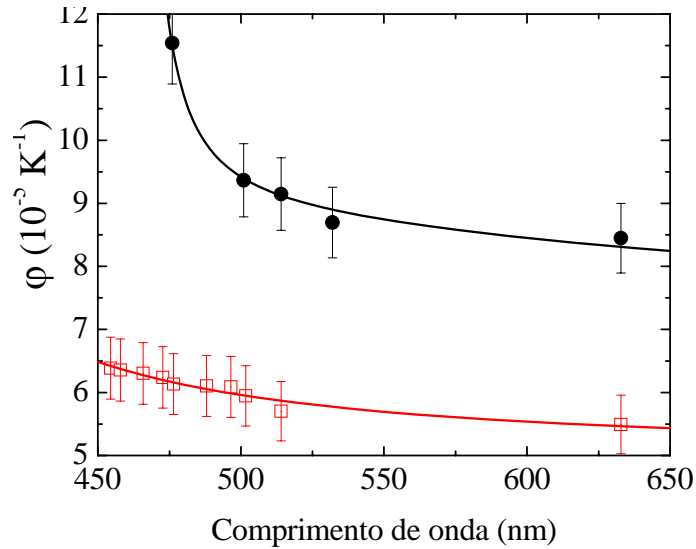


Figura 6.13 – Coeficiente térmico da polarizabilidade (φ) em função do comprimento de onda para a amostra TeLi (□) e para a GLSO (●). As linhas contínuas são ajustes a partir da eq. (2.55), cujos parâmetros obtidos são discutidos no texto.

Considerando o modelo proposto por Tsay et. al.^[19] para dn/dT em termos de α e do deslocamento da “*band gap*” com a temperatura, combinado com o modelo de Prod'Homme, a polarizabilidade pode ser descrita pela equação (2.55), a qual reproduzimos aqui para facilitar a leitura :

$$\varphi = 3\alpha + \frac{3(n_0^2 - 1)}{(n^2 - 1)(n^2 + 2)} \left[-3\alpha R - \frac{2}{E_g} \frac{dE_g}{dT} R^2 \right] \quad (6.7)$$

Na qual $R = \frac{\lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_g^2}$, n_0 é o índice de refração no limite de grandes comprimentos de onda, E_g e dE_g/dT são a energia de “gap” e sua variação com a temperatura, respectivamente.

Desde que conhecemos os valores de n_0 (determinados pelo ajuste de n com o modelo de Wemple e DiDomenico), n e α , os valores de E_g (ou λ_g) e de dE_g/dT podem ser estimados pelo ajuste de φ em função do comprimento de onda, representados pela linhas contínuas na figura 6.13.

A partir deste procedimento os valores encontrados para o TeLi foram $E_g = (4.2 \pm 0.1)$ eV ($\lambda_g = 298$ nm) e $dE_g/dT = (-0.8 \pm 0.3) \times 10^{-4}$ eV/K e para o GLSO $E_g = (3,7 \pm 0.1)$ eV ($\lambda_g = 336$ nm) e $dE_g/dT = (-1.1 \pm 0.6) \times 10^{-4}$ eV/K.

O valor de E_g para o GLSO é menor que o obtido para o TeLi, refletindo o resultado encontrado pelo espectro de absorção óptica, no entanto seus valores são bem maiores que o limiar da banda de absorção eletrônica, comumente chamado de “band gap” óptico que denominaremos E_{opt} .

Isto se deve ao fato de que no modelo proposto por Tsay et. al.^[19], E_g é o valor médio para a banda de absorção eletrônica, definida por Van Vecheten^[14], e conseqüentemente dE_g/dT corresponde ao deslocamento da energia média (centro) da banda eletrônica. Como ambas as definições estão relacionadas a diferença de energia entre as bandas de valência e condução, seus valores estão correlacionados.

No modelo de Tsay et. al.^[19], o comportamento do coeficiente térmico da polarizabilidade, e conseqüentemente do dn/dT , é resultado do deslocamento da energia de “gap” (dE_g/dT) e, como mencionado acima, E_g e E_{opt} estão relacionadas, portanto, este efeito deve se refletir no espectro de absorção óptica.

Para checar esta hipótese, medimos o espectro de absorção óptica em diferentes temperaturas para o TeLi e o GLSO, cujos resultados são mostrados na figura 6.14.

Como podemos observar, a borda da banda de absorção desloca-se para comprimentos de onda maiores, com o aumento da temperatura, indicando o deslocamento da energia de “gap”. Fica claro também nesta figura que o

deslocamento para o GLSO é maior que para o TeLi em concordância com o resultado obtido pelo ajuste de φ .

Para determinação de E_{opt} utilizamos o modelo proposto por Tauc et. al.^[54,55], o qual propõe que a absorção óptica na borda da banda é escrito como:

$$(A.h\nu)^m = C(h\nu - E_{opt}) \quad (6.8)$$

Na qual, A é o coeficiente de absorção, $h\nu$ é a energia do fóton, C é uma constante e m é o parâmetro que depende do tipo da transição, sendo $m = 2$ para transição direta (“gap” direto), $m = 2/3$ para transição direta proibida, $m = 1/2$ para transição indireta (“gap” indireto) e $m = 1/3$ para transição indireta proibida.

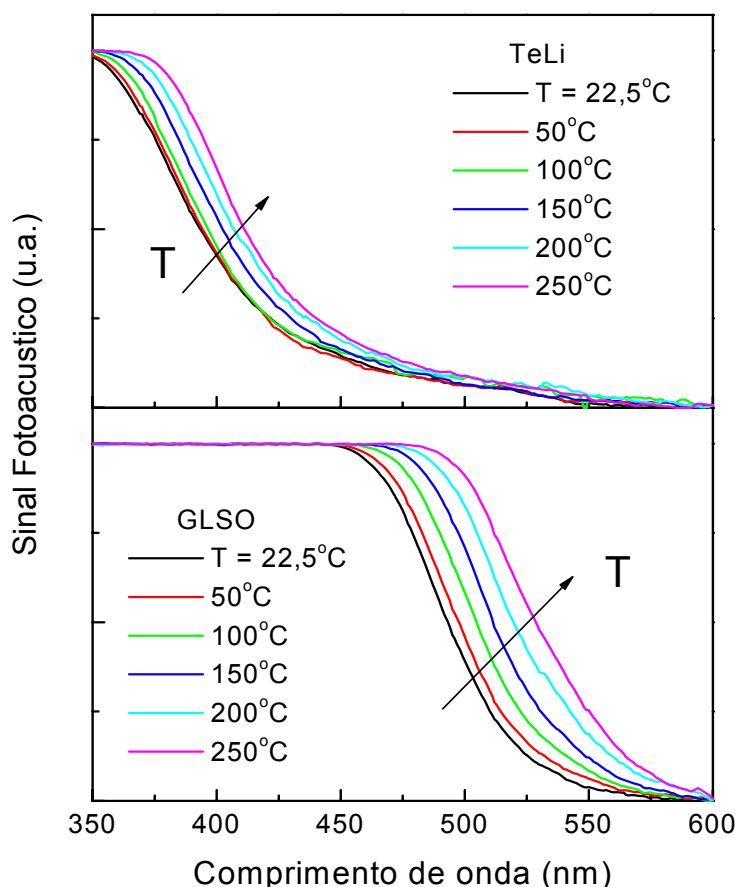


Figura 6.14 – Espectro de absorção óptica em diferentes temperaturas para os vidros TeLi e GLSO.

Como o sinal fotoacústico é proporcional ao coeficiente de absorção (A), utilizamos os gráficos de $(\text{sinal fotoacústico} \cdot h\nu)^m$ vs. $h\nu$ para a determinação de E_{opt} . Para nossas amostras o melhor ajuste foi obtido com $m = 2$, correspondendo a uma transição direta (“gap” direto).

Na figura 6.15, mostramos o gráfico do $(\text{sinal fotoacústico} \cdot h\nu)^2$ em função da energia $h\nu$, para o GLSO. As linhas correspondem aos ajustes lineares dos quais foram obtidos os valores de E_{opt} . Procedimento análogo foi realizado para o TeLi.

A figura 6.16 mostra o comportamento do E_{opt} em função da temperatura para os dois vidros. A partir do qual obtemos $dE_{opt}/dT = (-5,8 \pm 0,9) \times 10^{-4}$ eV/K para o TeLi e $dE_{opt}/dT = (-7 \pm 1) \times 10^{-4}$ eV/K para o GLSO.

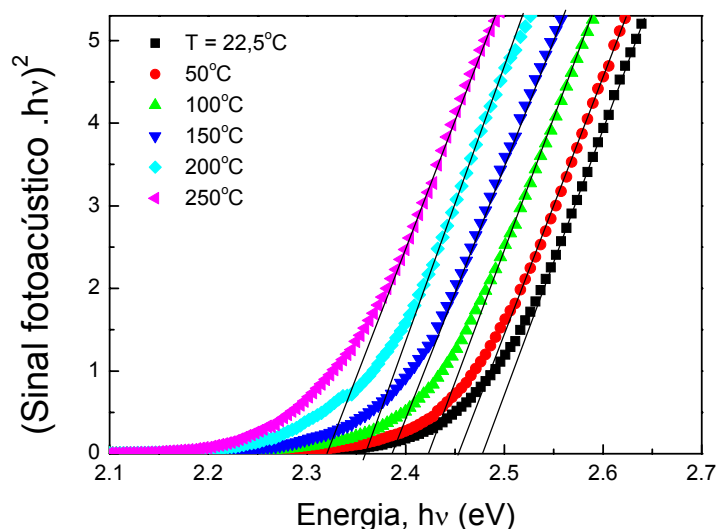


Figura 6.15 – Quadrado do sinal fotoacústico (normalizado) em função da energia do fóton incidente em diferentes temperaturas para GLSO. As linhas contínuas correspondem aos ajustes da região linear dos quais foram obtidos a energia de “gap” óptico.

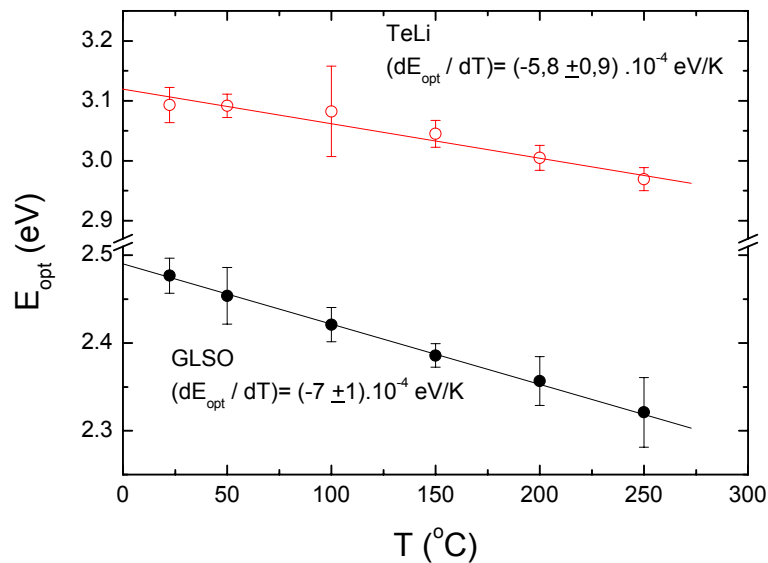


Figura 6.16 – Energia de “gap” óptico em função da temperatura para os vidros TeLi e GLSO. As linhas contínuas correspondem aos ajustes lineares dos quais foram obtidos a variação da energia de “gap” óptico com relação à temperatura.

Os valores de dE_{opt}/dT concordam razoavelmente bem com os reportados para outros materiais semicondutores^[19,56,57] e como podemos observar o valor encontrado para o GLSO é maior que para o TeLi, em concordância com o resultado de dE_g/dT obtido pelo ajuste de φ .

No entanto, os valores de dE_{opt}/dT e dE_g/dT diferem significativamente, cabe lembrar, porém, que E_g é a energia média para a banda de absorção eletrônica enquanto E_{opt} é o limiar (“threshold”) da banda, portanto suas variações com a temperatura podem ser diferentes.

Apesar da diferença das grandezas estimadas, o resultado da medida do espectro de absorção óptica em função da temperatura, confirma a hipótese de que é o deslocamento da banda de absorção eletrônica dE_g/dT , o fator dominante para a curva de dispersão dos parâmetros termo - ópticos (dn/dT e dS/dT).

7. Conclusão

Neste trabalho, a interferometria óptica foi utilizada para determinar o índice de refração em função do comprimento de onda e o coeficiente térmico do caminho óptico (dS/dT) em função da temperatura e comprimento de onda para monocristais de LiF, vidros Teluretos (TeLi) e Calcogenetos (GLS e GLSO).

Os resultados para o LiF, comparando as amostras irradiada e irradiada e aquecida a 180°C, revelaram diferenças nas propriedades termo-ópticas as quais foram atribuídas ao processo de recombinação dos centros de cor devido ao aquecimento, indicando que, para este material, tais propriedades são dominadas pelo coeficiente térmico da polarizabilidade eletrônica (φ).

O índice de refração para o TeLi mostra um comportamento característico de um efeito de dispersão normal, decrescendo com o aumento do comprimento de onda, como esperado para energias menores que a do “*band gap*”, e portanto pode ser tratado usando o modelo de oscilador efetivo proposto por Wemple e DiDomenico, o que nos levou a concluir que as ligações químicas presentes neste vidro são predominantemente de caráter iônico.

Por outro lado, para o GLS e GLSO os resultados para o índice de refração apresentaram máximos ao redor de 532 nm, mostrando o efeito de dispersão anômala para comprimentos de onda menores, característica da proximidade de uma banda de absorção. Utilizando dados da literatura, para amostras com composições semelhantes às nossas, aos quais foi aplicado o modelo de oscilador efetivo conclui-se que os vidros calcogenetos são materiais covalentes.

Verificamos que TeLi apresenta valores de dS/dT ao redor de $28 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, que é da ordem de grandeza observada para outros vidros óxidos, enquanto o GLS e GLSO apresenta valores 2,5 vezes maior. Notamos também que dS/dT apresenta um aumento linear com a temperatura para todas as amostras, e a dependência (inclinação) é fortemente dependente do comprimento de onda.

A partir dos valores de dS/dT obtidos da interferometria óptica e da espectroscopia de lente térmica, estimamos os valores do coeficiente de expansão térmica, e os valores do coeficiente térmico do índice de refração (dn/dT).

Observamos que dn/dT apresenta valores positivos para o GLSO e negativos para o TeLi, assim, podemos concluir que para o GLSO a polarizabilidade é o fator dominante, enquanto para o TeLi a expansão térmica é o termo dominante.

Determinamos o coeficiente térmico da polarizabilidade (φ) em função do comprimento de onda para as amostras TeLi e GLSO. Observamos que os valores obtidos para o GLSO são bem maiores que os obtidos para o TeLi, e também que há grande aumento para este parâmetro quando o comprimento de onda aproxima-se do limiar da banda de absorção eletrônica.

Mostramos que o comportamento de φ com relação ao comprimento de onda é governado pelo deslocamento do “*band gap*” com a temperatura.

O deslocamento do “*band gap*” foi confirmado por medidas de absorção óptica, nas quais observamos o deslocamento da borda da banda de absorção eletrônica com o aumento da temperatura, confirma a hipótese de que é o deslocamento da banda de absorção eletrônica dE_g/dT , o fator dominante para a curva de dispersão dos parâmetros termo - ópticos (dn/dT e dS/dT).

Referências Bibliográficas

- [1] MAIMAN, T. H.. Physical Review Letters, 11. Vol. 04, pp. 564 – 566, 1960.
- [2] MOLLENAUER, L. H; OLSON, D. H., Appl. Phys. Lett., 24, pp.386, 1974.
- [3] KUMTA, P. N., and RISBUD, S. H., MATTER, J. Sci. **29**, pp.1135, 1994.
- [4] WANG, J. S., VOGEL, E. M., and SNITZER, E. Opt. Matter. **3**, pp.187, 1994.
- [5] CHEN, H.; LIU, Y. H.; ZHOU, Y. F.; JIANG, Z. H. Jornal of Alloys and Compounds 397, pp. 286 – 290, 2005.
- [6] PETROVICH, M. N.; MAIRAJ, A. K.; and HEWAK, D. W.; in: Proceedings of International Congress on Glass, Vol. 2, Extended Abstracts, pp. 951, 2001.
- [7] www.chgsouthampton.com
- [8] BORN, M.; WOLF, E. "Principles of Optics". Pergamon Oxford, Cambridge, 1984.
- [9] CERQUEIRA LEITE, R. C.; CASTRO, A. R. B. "Física do estado Sólido". Editora Edgard Blücher Ltda, 1978.
- [10] REITZ, J. D.; MILFORD, F. J.; CHRISTY, R. W. "Fundamentos de Teoria Eletromagnética". Ed.Campus, 7ª edição, Rio de Janeiro,1982.
- [11] JACKSON, J. D. "Eletrodinâmica Clássica". Ed. Ganabara Dois, Rio de Janeiro, 1983.
- [12] RESENDE, S. M. Materiais e Dispositivos Eletrônicos. Ed. Livraria da Física, 2ª edição, São Paulo, 2004.
- [13] WEMPLE, S. H.; DIDOMENICO, M. Jr. Physical Review B, Vol 3, nº 4, pp. 1338-1351, 1971.
- [14] VAN VECHETEM, J. A. Physical Review, Vol. 182, nº 3, pp. 891-905, 1969.
- [15] PENN, D. R. Physical Review, Vol 128, nº 5, pp. 2093-2097, 1962.
- [16] WEMPLE, S. H. Physical Review B, Vol 7, nº 8, pp. 3767-3777, 1973.
- [17] MACHADO, K. D. "Teoria do Eletromagnetismo". Ed. UEPG, vol. 1. Ed. UEPG, Ponta Grossa, 2000.
- [18] PROD'HOMME, L. Physics and Chemistry of Glasses, Vol. 1, nº 4, pp. 119-122, 1960.
- [19] TSAY, Y.; BENDOW, B. MITRA, S. S. Physical Review B, Vol. 8, nº 6, pp. 2688-2696, 1973.
- [20] ZIMAN, J. M. "Principles of the Theory of Solids". Ed. Cambridge University Press, 2ª ed., 1972.

-
- [21] GHOSH, G. IEEE Photonics Technolingu Letters, Vol. 6, nº 3. pp. 431-433, 1994.
- [22] MICHELSON, A.; MORLEY, E. W.. American Journal of Science, 203, Vol. XXXIV, 1887.
- [23] Catálogo da Zigo Corporation. Disponível em <http://www.zigo.com>, 2004.
- [24] LEE, D. H.; KIM, B. Y. Review of Scientific Instruments, Vol. 71 (5) pp. 1981 – 1986, 2000.
- [25] STEIMACHER. A.. Dissertação de Mestrado, “Determinação de propriedades termo-ópticas de vidros e cristais utilizados como meio ativo para lasers de estado sólido utilizando técnicas de interferometria óptica”, DFI – UEM/PR, 2004.
- [26] - ABBTE G, BERNINI U, RAGOZZINO E, SOMMA F, Journal Of Physics D- Applied Physics 11 (8),1167, 1978.
- [27] - Catalogo da VLOC, disponível em <http://www.vloc.com/Catalog/default.htm>.
- [28] - PEDROCHI, F.. Dissertação de Mestrado, “Estudos de sistemas biológicos *in vitro* e *in vivo* utilizando a espectroscopia fotoacústica”, DFI – UEM/PR, 2004.
- [29] LAUDISE, R.A., “The Growth of Single Crystals”, Nick Holanyak Prentice Hall Inc., 1973.
- [30] SCHULMAN, J.H; COMPTON, W. D. “Color Centers in Solids“ Pergamon Press, 1963.
- [31] MILGRAM, A; GIVENS, MP. – Phys. Rev.,125, pp.1506, 1962.
- [32] UDO, P.T; Dissertação de Mestrado:” Desenvolvimento de um laser de cor-centros F₂ em LiF”. (IPEN/USP) São Paulo, 1986.
- [33] YUKIMITU, K.; OLIVEIRA, R. C.; ARAÚJO, E. B; MORAES, J. C. S; and AVANCI, L. H. Thermo. Acta **426**, 157, 2005.
- [34] MONTECCHI, M.; NICHELATTI, E.; MANCINI, A.; MONTEREALI, R. M. Journal of Applied Physics. Vol. 86, nº 7, pp 3745, 1999.
- [35] HUGHES, A. E.; POOLEY, D.; RAHMAN, H. U.; and RUNCIMAN, W. A. Harwell Atomic Research Establishment R-5604, 1967.
- [36] PEREZ, A.; DAVENAS, J. and DUPUY, C. H. S. Nuc. Instrum. Methods 132, pp. 219, 1976.
- [37] DE NICOLA, E.; Tesi di laurea, Universita` di Roma “La Sapienza”, 1996.
- [38] BASIEV, T. T.; MIROV, S. B. and OSIKO, V. V. IEEE J. Quantum Electron. **24**, 1052, 1988.

-
- [39] SEIFERT, N.; YE, H.; TOLK, N, HUSINSKY, W. and BETZ, G. Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B **84**, 77, 1994.
- [40] TER-MIKIRTYCHEV, V. V. and TSUBOI, T. T. Prog. Quantum Electron. **20**, 219, 1996.
- [41] GAO, Y, NIE, Q. H.; XU, T. F. SEHN, X, Spectrachimica Acta Part A 61, pp. 1259, 2005.
- [42] YAYAMA, H. et al, Journal of Non-Crystalline Solids 239, 187, 1998.
- [43] Petrovich MN, Favre A, Hewak DW, Rutt HN, Grippo AC, Gubeli JF, Jordan KC, Neil GR, Shinn MD, J. of Non-Cryst. Solids 326, 93, 2003
- [44] STEIMACHER, A.; MEDINA, A. N.; BENTO, A. C.; ROHLING, J. H.; BAESSO, M. L.; REINOSO, V. C. S.; LIMA, S. M.; PETROVICH, M. N. and HEWAK, D. W. J. Non-Cryst. Solids **348**, 240, 2004.
- [45] KANG, I.; KRAUSS, T.D.; WILSE, F.W.; AITKEN, B.G.; BORELLI, N.F. J. Opt. Soc. Am. B 12 2053, 1995.
- [46] WEBER, R.; NEUENSCHWANDER, B. and WEBER, H. P. Opt. Mater. **11**, 245, 1999.
- [47] BALEMBOIS, F.; DRUON, F.; FALCOZ, F.; GEORGES, P. and BRUN, A. Opt. Lett. **22**, 387, 1997.
- [48] LIMA, S. M.; STEIMACHER, A.; MEDINA, A. N.; H.; BAESSO, M. L.; S. M.; PETROVICH, M. N.; RUTT, H. N.; HEWAK, D. W. Journal of Non-Cryst. Solids **348**, 108, 2004
- [49] ANDRADE, A.A.; CATUNDA, T.; BODNAR, I.; MURA, J.; BAESSO, M.L. Review of Scientific Instruments 74, 877, 2003.
- [50] LIMA, S.M.; FALCO, W. F.; BANNWART, E.S.; ANDRADE, L. H.; DE OLIVEIRA, R. C.; MORAES, J. C. S.; YUKIMITU, K.; ARAÚJO, E. B.; FALCÃO, E. A.; STEIMACHER, A.; ASTRASH, N. C. G.; BENTO, A. C.; MEDINA, A. N. and BAESSO, M. L. J. Non-Cryst. Solids, aceito para publicação em 2006.
- [51] www.chgsouthampton.com/technology/properties/
- [52] CUEVAS, R. F.; BARBOSA, L. C.; DE PAULA, A. N.; LIU, Y.; REUNOSO, V. C. S.; ALVES, O. L.; ARANHA, N. and CÉSAR, C. L. J. Non-Cryst. Solids **191**, 107, 1995.
- [53] Raouf El - Mallawany, Mat. Chem. Phys. 60, 103-131, 1999.
- [54] TAUC, J. ; GRIGOVVICI, R.; VANCU, A. Phys. Stat. Sol. 15, 627. 1966.

[55] EL-FADL, A. Abu ; MOHAMAD, G. A. EL-MOIZ, A.B. Abd, RASHAD, M. Physica B 366, 44, 2005.

[56] SAMANTA, L. K.; GHOSH, G. C.; BHAR G. C. Indian J. Phys. 54B, pp 426 – 434., 1980.

[57] ALLEN, P. B. and CARDONA, M. Phys. Rev. B **27**, 4760 , 1983.