
UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Nelson Guilherme Castelli Astrath

DETERMINAÇÃO E ANÁLISE DE PROPRIEDADES
TÉRMICAS E ÓPTICAS DE SÓLIDOS NÃO CRISTALINOS
EM ALTAS E BAIXAS TEMPERATURAS

Orientador: **Prof. Dr. Mauro Luciano Baesso**
Co-orientador: **Prof. Dr. Luiz Roberto Evangelista**

Maringá
4 de outubro de 2006

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Nelson Guilherme Castelli Astrath

DETERMINAÇÃO E ANÁLISE DE PROPRIEDADES
TÉRMICAS E ÓPTICAS DE SÓLIDOS NÃO CRISTALINOS
EM ALTAS E BAIXAS TEMPERATURAS

*Tese de Doutorado apresentada ao
Departamento de Física da Univer-
sidade Estadual de Maringá para a
obtenção do título de Doutor em
Física.*

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Mauro Luciano Baesso - UEM (Orientador)
Prof. Dr. Luiz Roberto Evangelista - UEM (Co-orientador)
Prof. Dr. Ervin Kaminski Lenzi - UEM
Prof. Dr. Antonio Ferreira da Silva - UFBA
Prof. Dr. Fernando Luiz de Araújo Machado - UFPE
Prof. Dr. Renato de Figueiredo Jardim - IFUSP
Prof. Dr. César Canesin Colucci - UEM (Suplente)

Maringá

2006

Dedico este trabalho às pessoas mais importantes da minha vida, com quem encontro a paz e o verdadeiro amor, minha esposa Francine e meu filho Guilherme.

Também dedico este trabalho com muito amor e carinho aos meus pais, Luiz e Irondina, que sempre estão ao meu lado e desde criança me incentivam nos estudos.

AGRADECIMENTOS

Esta tese de doutorado é fruto de um verdadeiro trabalho em equipe, com a preciosa contribuição de muitas pessoas. Em especial agradeço:

- ao meu orientador de tantos anos, Professor Mauro Luciano Baesso, por quem tenho o maior respeito e admiração principalmente por sua competência e determinação. Sou muito grato pelo conhecimento que recebi, pela credibilidade depositada em mim e pelo incentivo e amizade ao longo de toda a minha formação;

- ao meu co-orientador, Professor Luiz Roberto Evangelista, que sempre me apoiou, me incentivou, e por quem tenho muita admiração. Agradeço por sua valiosa contribuição a este trabalho, pelo tempo e empenho investidos e principalmente pela amizade;

- aos Professores Antonio Carlos Bento, Antonio Medina Neto e Ervin K. Lenzi pelas importantes discussões, contribuições a este trabalho e pela amizade;

- aos Professores amigos que sempre me ajudaram, direta e indiretamente: Paulo T. Udo, Paulo R. B. Pedreira, João Mura, Wilson R. Weinand, Arlindo A. Savi, Renio S. Mendes, César C. Colucci, Luciano (Brimo) e José R. D. Pereira;

- ao Professor Flávio G. Gandra e a L. M. da Silva do IFGW-Unicamp, pela realização das medidas do calor específico;

- ao Prof. Tomaz Catunda do IF-USP/SC, pela ajuda nas medidas de lente térmica em baixa temperatura e por ceder os laboratórios para tal;

- ao Prof. Sandro M. Lima da UEMS e Carlos Jacinto da UFAL, pela ajuda nas medidas de lente térmica em baixa temperatura;

- ao Prof. Karthikeyan do Raman School of Physics (Índia), pelas amostras dos vidros boratos;

- ao Professor Antonio Ferreira da Silva da UFBA, pelos trabalhos desenvolvidos conosco na área de semicondutores;

- ao Jurandir, ao Juraci e ao Alysson, pela ajuda nos trabalhos desenvolvidos;

- aos amigos, alfabeticamente ordenados: Alysson, Andressa, Eduardo, Franciana, Francielle, Jurandir, Márcio e Nilson, pela ajuda, companheirismo, apoio e tantas outras coisas que sempre me ajudaram;

- aos colegas do grupo: Alcir, Aline, Carioca, Evaristo, Fernanda, Fernando, Roni, Otávio e Wesley;

- a todos os funcionários do DFI-UEM, ao Jura e ao Marcio da Oficina da Física e em especial à Akiko;

- à Capes, CNPq, Fundação Araucária e UEM pelo apoio financeiro.

Sumário

Resumo	8
Abstract	9
1 Introdução	10
2 Considerações gerais	17
2.1 Sólidos e materiais amorfos.....	17
2.2 Vidros	20
2.2.1 Vidros ópticos.....	21
2.2.2 Composição e estrutura dos vidros óxidos	22
2.2.3 Transparência de vidros na região do infravermelho médio	23
2.2.4 Terras-raras em vidros ópticos.....	25
2.3 Fundamentos termodinâmicos	27
2.3.1 Revisão sobre a termodinâmica	27
2.3.2 Calor específico de sólidos cristalinos.....	29
2.3.3 Vibrações em cristais	31
2.3.4 Modelo de Einstein para o calor específico de cristais.....	35
2.3.5 Modelo de Debye para o calor específico de cristais	36
2.4 Breve discussão sobre a parte experimental	40
2.4.1 Lente térmica	41
2.4.2 Descrição do experimento de lente térmica.....	44
3 Anomalias no calor específico em temperaturas muito baixas ($T < 2$ K).....	47
3.1 Introdução	47
3.2 Modelos predecessores	50
3.2.1 O Modelo de Tunelamento	50
3.2.2 A analogia com os estados eletrônicos	52
3.3 Modelos com excitações do tipo fônon e róton.....	52
3.3.1 Excitações elementares no hélio líquido.....	53
3.3.2 A teoria de Bogoliubov.....	55
3.3.3 O trabalho de Takeno e Goda	60
3.3.4 O trabalho de Tanttilla	61
3.4 Nossa proposta: uma descrição baseada nas quasi-partículas	62
3.4.1 Primeira aproximação	63
3.4.2 O Modelo: excitações do tipo fônon-róton.....	66
3.5 Conclusões e perspectivas	69

4	Calor específico no “pico de bóson”	71
4.1	Introdução	71
4.2	Procedimento experimental	73
4.3	Resultados.....	74
4.4	Discussão dos resultados	76
4.5	Possível origem do pico de bóson: uma nova abordagem.....	81
4.6	Conclusão	85
5	Lente térmica na região do “pico de bóson”	86
5.1	Introdução	86
5.2	Procedimento experimental	87
5.3	Resultados e discussão.....	90
5.4	Conclusão	102
6	Lente térmica em altas temperaturas	103
6.1	Introdução	103
6.2	Procedimento experimental	105
6.3	Resultados e discussão.....	108
6.4	Conclusão	118
7	Conclusões e perspectivas	119
	Apêndices	122
A	Preparação das amostras e técnicas experimentais complementares	123
A.1	Preparação da amostras.....	123
A.2	Interferometria óptica	125
A.3	Calorímetro de relaxação térmica.....	128
A.4	Teoria de Judd-Ofelt.....	131
A.5	Luminescência	133
A.6	Tempo de vida radiativo	134
B	Teoria da Lente Térmica	136
B.1	Gradiente de temperatura.....	137
B.2	Variação da fase do laser de prova	139
B.3	Propagação do feixe de prova.....	143
B.4	Determinação dos parâmetros geométricos do sistema.....	145
C	Trabalhos publicados	147
C.1	Trabalhos publicados diretamente relacionados a esta tese.....	147
C.2	Demais trabalhos	148
	Bibliografia	150

Resumo

Neste trabalho foram estudadas propriedades termo-ópticas de diversos sistemas vítreos em função da temperatura, na região em que o pico de bóson ocorre, e ainda próximo das transições vítreas. O calor específico dos sólidos não-cristalinos na região de temperaturas muito baixas ($T < 2$ K) foi discutido a partir de uma aproximação teórica simples, admitindo a possibilidade de que seu comportamento possa ser explicado em analogia com a descrição física do hélio superfluido. É proposto que o espectro de excitações do sistema em baixas temperaturas seja formado por dois gases ideais de quasi-partículas bosônicas. Um é o gás de fônons, que sempre está presente no espectro e leva a contribuição de Debye; o outro, que é muito importante em temperaturas abaixo de 1 K, é um gás de outras quasi-partículas bosônicas, cuja relação de dispersão é similar à proposta para o hélio líquido. Também medimos o calor específico de vários vidros em temperaturas intermediárias de 2 K até 160 K. Foi observado que a adição de íons terras raras na estrutura vítrea modifica o calor específico nessa região de temperatura, podendo ser explicado em termos do caráter modificador de rede dos íons de Nd^{3+} . Foi proposta uma explicação simples e geral para a presença do máximo no calor específico (pico de bóson), a partir de um modelo semi-clássico usando a aproximação de Debye para tratar o movimento vibracional não-harmônico dos átomos interligados da rede vítrea. Na segunda parte do trabalho ampliamos a capacidade da Espectroscopia de Lente Térmica para quantificar a difusividade térmica, a condutividade térmica e o coeficiente térmico da diferença de caminho óptico (ds/dT) de vários sistemas vítreos no intervalo de temperatura entre 4 K e 300 K. Os vidros estudados foram: aluminossilicato de cálcio, fluoreto, fosfato e soda-lime. A técnica foi aplicada ainda para medir os valores absolutos das propriedades termo-ópticas de vários vidros da classe dos boratos em altas temperaturas, na região entre 20°C e 500°C. O parâmetro ds/dT também foi medido por meio da técnica de interferometria óptica, o que permitiu a confirmação da região de temperatura em que a transição vítrea ocorreu. Nesta parte do trabalho o calor específico foi medido por um calorímetro de relaxação térmica, no intervalo de temperatura entre 20°C e 300°C. Desta forma, foi possível determinar nesta região de temperatura os valores da condutividade térmica, da eficiência quântica de fluorescência, do coeficiente de expansão térmica linear e do coeficiente térmico da polarizabilidade eletrônica. Os resultados mostraram a habilidade da técnica de lente térmica resolvida no tempo para determinar propriedades termo-ópticas na região de baixas e de altas temperaturas, trazendo informações relevantes para o melhoramento de sistemas vítreos com potencial para aplicações em sistemas ópticos. Em conclusão, os modelos teóricos apresentados neste trabalho para explicar os dados do calor específico apontam para uma nova maneira de interpretar as excitações de baixas temperaturas, podendo ainda, a partir de um tratamento mais elaborado, ser unificados. Dessa forma, os parâmetros determinados pelos modelos poderão ser correlacionados com as propriedades termo-ópticas desses materiais, sugerindo que a técnica de lente térmica pode contribuir, juntamente com os modelos teóricos, para uma interpretação mais realística das propriedades físicas dos materiais não-cristalinos em baixas temperaturas.

Abstract

In this work the thermo-optical properties of several glassy materials were studied as a function of temperature, in the region where the boson peak occurs, and near to the glass transition. The specific heat of the non crystalline samples at very low temperature ($T < 2$ K) was discussed by means of a simple theoretical approach, assuming the possibility that this behavior can be explained in analogy to what is done in the physics of the superfluid helium. We assume that the low-temperature excitation spectrum of the system is formed by two ideal gases of boson quasiparticles. One of them is a phonon gas that is always present in the spectrum, leading to the Debye contribution; the other one, which is very important for very low temperature, is an ideal gas of another boson quasiparticles, whose dispersion relation is similar to the one proposed to describe the liquid helium. We also measured the specific heat of several glasses between 2 and 160 K. It was observed that the addition of rare earth ions affects the glass specific heat at low temperatures, what may be explained in terms of the network modifier character of the Nd^{3+} ions. We proposed a simple, but general explanation, for the presence of the maximum in the specific heat at low temperature (associated to the boson peak) by means of a semiclassical model using the Debye approximation to treat the anharmonic vibrating motion of correlated atoms. In the second part of the work we extended the capability of the thermal lens spectrometry to quantify the thermal diffusivity, the thermal conductivity and the temperature coefficient of the optical path length (ds/dT) of several glasses in the range between 4 and 300K. The studied glasses were: low silica calcium aluminosilicate, fluoride, phosphate and the soda-lime. In addition, this technique was applied to determine the absolute values of thermo-optical properties of borate glasses at high temperatures, between 20°C and 500°C. ds/dT values were also measured by using an interferometric technique, which allowed to verify the temperature range where the glass transition occurs. With this combination of methods, it was possible to obtain a complete characterization of the samples, determining the specific heat, the thermal conductivity, the fluorescence quantum efficiency, the linear thermal expansion coefficient and thermal coefficient of electronic polarizability. The results showed the ability of the time resolved TL method to determine the thermo-optical properties at high and low temperatures, bringing relevant information that can be used for the improvement of glasses properties in terms of its applications in optical systems. In conclusion, the theoretical models presented in this work to explain the specific heat data may contribute for a new understanding of the excitations that result in the anomalous behavior of the thermal properties of non-crystalline solids at low temperatures. In this way the quantitative parameters obtained with the models and from the thermal lens measurements may be correlated and allowing, therefore, to obtain a more realistic interpretation of the physical properties of non crystalline solids at low temperatures.

Introdução

Os materiais vítreos têm sido utilizados na confecção de inúmeros aparatos tecnológicos e no desenvolvimento de novas tecnologias, principalmente a partir do advento do laser na década de sessenta. Parte do grande interesse nessa classe de materiais vem do fato de que quando comparados com os materiais cristalinos os vidros apresentam características notáveis, que vão desde a facilidade no processo de preparação até o baixo custo de produção.

A grande aplicabilidade dos materiais vítreos continua despertando o interesse de muitos pesquisadores que estudam e desenvolvem novas formulações para estes sistemas. Isso se deve às lacunas existentes nas descrições teóricas e experimentais relacionadas à natureza microscópica da estrutura vítrea. Muitos dos grandes grupos responsáveis pelas pesquisas pioneiras sobre sistemas vítreos foram alavancados pela possibilidade de aplicação desses materiais no desenvolvimento de dispositivos eletrônicos [1]. Além disso, os vidros desempenham um papel fundamental na produção de lasers de estado sólido, com possíveis aplicações tanto em áreas médicas, na indústria, no controle da poluição ambiental, como também no ensino e na pesquisa.

Em sólidos puramente cristalinos as vibrações da rede podem ser descritas como excitações coletivas ou ondas, como demonstrado por Born e von Kármán [2] e por Debye [3] em 1912. Por outro lado, quando abordamos propriedades térmicas de sistemas estruturalmente desordenados – sólidos não-cristalinos, amorfos ou vítreos em baixas temperaturas, surgem anomalias e características incomuns aos materiais cristalinos que ainda hoje não são realisticamente entendidas, ou seja, a origem das excitações fundamentais destes sistemas não é conhecida.

O comportamento anômalo das propriedades térmicas dos sólidos não-cristalinos em baixas temperaturas vem sendo estudado desde a década de 20 [4,5]. Um bom artigo para revisão, que inclui novas medidas nesses materiais, foi publicado em 1971 por Zeller e Pohl [6]. As principais anomalias estão relacionadas aos valores do calor específico e da condutividade térmica, que diferem daqueles determinados para os materiais cristalinos. A Figura 1.1 é considerada clássica na literatura porque ilustra as grandes diferenças entre o comportamento do calor específico e da condutividade térmica para a sílica vítrea e para o quartzo cristalino.

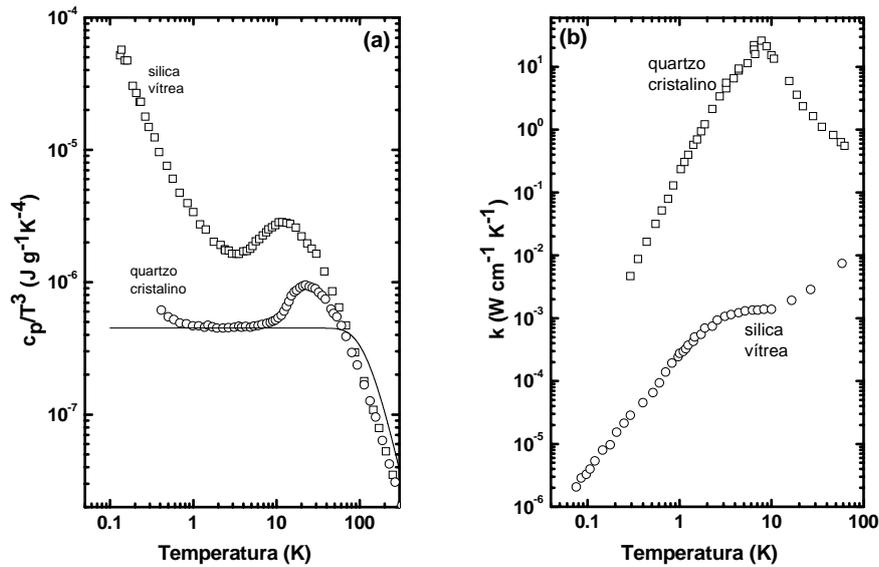


Figura 1.1 – (a) Calor específico $c_p(T)$ da sílica vítrea e do quartzo cristalino [6] em função da temperatura T (c_p/T^3 por T). A curva contínua é o calor específico do quartzo cristalino calculado a partir do modelo de Debye; (b) Condutividade térmica $\kappa(T)$ da sílica vítrea e do quartzo cristalino [6] em função da temperatura (escala logarítmica).

Após muitas décadas de pesquisa sobre o assunto, duas características marcantes do calor específico e da condutividade térmica podem ser consideradas universais nos sistemas vítreos. Abaixo de 1 K, o calor específico (c_p) varia linearmente com a temperatura (T) enquanto a condutividade térmica (κ) varia com o quadrado da temperatura, ao contrário do observado para os materiais cristalinos em que tanto o c_p quanto κ variam com o cubo da temperatura. Além disso, acima de 1 K, entre 1 K e 30 K, o calor específico apresenta um máximo quando escalado como c_p/T^3 , conectado com o “pico de bóson”, enquanto que a condutividade térmica mostra a presença de um “plateau” (na mesma região de temperatura que o pico de bóson ocorre). Esse máximo em c_p é frequentemente relacionado com um excesso na densidade de estados $g(\omega)$ relativamente ao comportamento cristalino (Debye). O excesso leva a um máximo em $g(\omega)/\omega^2$, que é denominado “Pico de Bóson” e que

tem sido muito investigado por meio da Espectroscopia Raman e do Espalhamento Inelástico de Nêutrons [7].

De fato, o estudo do comportamento universal das propriedades térmicas de sólidos não-cristalinos em baixas temperaturas é um assunto que despertou e ainda desperta grande interesse. Conforme relatos do próprio Prof. Robert O. Pohl, quando em visita ao nosso departamento, as observações experimentais publicadas por ele e seu aluno de graduação Zeller no artigo pioneiro [6] de 1971, que é um dos trabalhos mais citados até hoje no assunto, foi motivada pela celebre reportagem no diário *The New York Times* em 1968 (Figura 1.2) sobre o efeito Ovshinsky [1]. Nessa reportagem, é descrita a possibilidade de produção de dispositivos eletrônicos a partir de materiais semicondutores vítreos, com baixo custo de produção. Embora as explicações físicas apresentadas na reportagem estivessem em parte incorretas, muitas das previsões ali descritas se concretizaram, como por exemplo, o fim da era do computador a válvulas.



Figura 1.2 – Reportagem publicada no diário *The New York Times* em 1968, mostrando a aplicabilidade dos sistemas vítreos na eletrônica (a reportagem completa está em anexo no final desta tese).

É importante ressaltar ainda que essas anomalias mencionadas anteriormente não se restringem apenas às propriedades dos materiais vítreos. É possível também encontrar uma notável similaridade entre as propriedades físicas dos sistemas vítreos e alguns sistemas biológicos [8]. Por exemplo, algumas proteínas, que têm estruturas bastante complexas, e que são caracterizadas por ordem de curto alcance, possuem propriedades como processos de relaxação e ocorrência de transição dinâmica semelhantes às dos vidros. Isto reforça a necessidade de uma melhor compreensão das propriedades físicas dos sistemas desordenados.

Muitos trabalhos foram apresentados para tentar explicar esse comportamento anômalo dos sistemas desordenados em baixa temperatura [9], [10] e [11]. Entre eles,

destacam-se as abordagens propostas por Anderson e colaboradores [12] e independentemente por Phillips [13,14], que propuseram que em uma estrutura amorfa um certo número de átomos ou grupos de átomos podem tunelar entre dois níveis de energia similares (sistema de dois níveis), denominado Modelo de Tunelamento (Tunnelling Model–TM). Entretanto, uma explicação em termos de estados eletrônicos, o que geraria uma contribuição linear com a temperatura para c_p , como ocorre nos metais [13,15], é difícil de ser provada no caso dos materiais não-cristalinos isolantes. Uma boa revisão sobre os estudos experimentais e teóricos relacionados aos estados de dois níveis ou estados de tunelamento está feita em [13].

A principal discussão na literatura envolve a questão de que as vibrações harmônicas, responsáveis pelo pico de bóson, seriam propagações de ondas planas (como os fônons) ou localizadas, por causa da desordem. Outra possibilidade é que não sejam nem ondas propagando-se nem ondas localizadas, mas tenham natureza difusa. Elas consistiriam em uma superposição apropriada de vibrações locais em poços de potenciais simples [16,17]. Este modelo fenomenológico é conhecido como “Modelo de Potencial Suave” (Soft Potential Model - SPM) [18,19]. Nesse modelo, admite-se que ambos, os estados de tunelamento e os excessos no espectro vibracional, são gerados a partir de potenciais não-harmônicos suaves, mostrando assim uma forte ligação entre essas duas contribuições. Embora esses modelos sejam bastante utilizados, uma descrição microscópica desse fenômeno, em termos de uma abordagem aplicável e simples, ainda permanece desconhecida. Por esse motivo é necessário buscar um ponto de vista único (se possível, mais simples) para analisar o comportamento do calor específico dos materiais vítreos na região de baixas temperaturas.

Recentemente, têm sido feitas sugestões sobre a possível conexão entre o máximo no pico de bóson e a dinâmica na transição vítrea [20]. Essa relação foi associada com o grau de fragilidade do sistema. Fragilidade (F) é um parâmetro que caracteriza a força relativa que as propriedades mudam na transição do estado líquido super-resfriado para o estado vítreo [21].

Logo, a importância de estudar as propriedades térmicas dos sólidos não-cristalinos em baixas temperaturas está relacionada não apenas com a necessidade de descrever a natureza microscópica dos sistemas vítreos por completo, o que de fato é um tema imprescindível, mas também com a possibilidade de conexão entre as propriedades térmicas e também ópticas em baixas temperaturas com algumas propriedades em altas temperaturas como, por exemplo, a dinâmica das transições vítreas. Esta questão é importante, pois os sistemas vítreos são bastante utilizados no desenvolvimento de novas tecnologias, como por exemplo, na produção de lasers de estado sólido, o que exige a utilização dos vidros em regimes de altas temperaturas. Assim, caracterizar os vidros em baixas temperaturas implica obter informações que

podem contribuir para um melhor entendimento da dinâmica do sistema próximo da transição vítrea.

A correlação entre as propriedades térmicas dos sistemas vítreos nos extremos de temperatura é ainda recente [20,21], indicando que a procura por informações que comprovem essa conexão é significativa. Por outro lado, a determinação quantitativa de propriedades de materiais em baixas temperaturas é sempre um trabalho desafiador. No caso de propriedades térmicas, há sempre uma variação rápida nos valores medidos quando a temperatura decresce, exigindo, portanto, procedimentos e excitações apropriados para a obtenção dos dados [22]. O mesmo acontece próximo das transições vítreas. Nessa região de temperatura, o sistema fica sujeito a grandes variações em suas propriedades mesmo se a mudança na temperatura for muito pequena. Certamente, a possibilidade de usar um método sensível e que não exija contato entre o sistema de detecção e a amostra seria um caminho vantajoso para se realizar medidas em condições de baixas e de altas temperaturas.

Podemos destacar propriedades de interesse no desenvolvimento de novos materiais para um grande número de aplicações opto-eletrônicas. As propriedades termo-ópticas - condutividade térmica (κ), difusividade térmica (D), calor específico (c_p) e coeficiente térmico da diferença de caminho óptico (ds/dT) são parâmetros importantes quando se pretende modelar, planejar e operar os sistemas vítreos considerados [22-27]. A difusividade térmica e a condutividade térmica fornecem informações quantitativas sobre o intervalo de tempo necessário para o equilíbrio térmico, fluxo de calor e dissipação de calor [22], enquanto ds/dT está relacionado às distorções ópticas induzidas por mudanças na espessura da amostra e por variações no índice de refração quando a temperatura é modificada [24-26]. Como tais propriedades podem ser fortemente dependentes da temperatura, é desejável medir seus valores absolutos variando-se a temperatura da amostra em estudo.

Nos últimos anos, a espectroscopia de lente térmica (ELT) vem sendo utilizada como uma técnica altamente sensível com características atrativas como a de ser uma técnica remota (não exigindo contato entre a amostra e o detector), não-destrutiva e rápida, gerando transientes de poucos milissegundos com excitação da ordem de 10^{-2} °C para obtenção dos dados [28-30]. Quando operado no modo transiente, o método permite reduzir a transferência de calor se comparado com as técnicas de estado estacionário. De fato, esse método foi usado recentemente para obter propriedades térmicas e ópticas de diversos tipos de materiais durante suas mudanças de fase, incluindo vidros [27,30], polímeros [31-33], cristais líquidos [34], cristais e cerâmicas ferroelétricas transparentes [35]. Nos trabalhos citados, as propriedades termo-ópticas das amostras foram investigadas em função da temperatura na região entre 300 e 580 K.

Portanto, os objetivos deste trabalho são: determinar e analisar propriedades termo-ópticas de diversos sistemas vítreos em baixas temperaturas, na região em que o pico de bóson ocorre, e em altas temperaturas, próximo das transições vítreas. De forma resumida, destacam-se os seguintes temas: i) desenvolvimento de um modelo teórico para explicar o comportamento do calor específico dos sólidos não-cristalinos em temperaturas muito baixas; ii) determinação e descrição teórica do calor específico de materiais vítreos em temperaturas intermediárias e iii) medidas de lente térmica em função da temperatura.

Este trabalho foi dividido como segue:

No Capítulo 2, foram abordados conceitos relacionados com as propriedades estruturais e termodinâmicas de vidros e uma breve descrição da técnica de lente térmica.

No Capítulo 3, apresentamos uma proposta teórica simples para descrever o comportamento do calor específico dos sólidos não-cristalinos na região de temperaturas muito baixas ($T < 2$ K), admitindo que ele possa ser explicado em analogia com o que é adotado na física do hélio superfluido. É proposto que o espectro de excitações do sistema seja formado por dois gases ideais de quasi-partículas bosônicas. Um é o gás de fônons, que sempre está presente no espectro, levando à contribuição de Debye; o outro, que é muito importante em temperaturas abaixo de 1 K, é um gás de outras quasi-partículas bosônicas, cuja relação de dispersão é similar à proposta para o hélio líquido. Para explorar com mais detalhes essa analogia, será discutida a possibilidade de se desenvolver uma base teórica simples e geral, que descreva o comportamento do calor específico dos sólidos não-cristalinos na região de baixas temperaturas, seguindo um programa similar ao desenvolvido por Bogoliubov para um sistema de bósons interagentes.

No Capítulo 4, discutimos os dados do calor específico de vidros na região de temperatura entre 2 K e 160 K correlacionando suas propriedades dinâmicas. Foram investigados a adição de dopantes na estrutura vítrea e os diferentes métodos de preparação (preparação a vácuo e em atmosfera ambiente), utilizando-se a lei de escala proposta por Liu e Löhneysen [36] para analisar os dados experimentais. Além disso, a temperatura em que o máximo em c_p/T^3 ocorre (T_M) foi discutida em termos do coeficiente de Hrubý [37], que pode prover informações sobre a relação entre a habilidade de formação vítrea e os mecanismos que levam ao mencionado máximo em c_p/T^3 . Por fim, um modelo foi proposto para explicar a anomalia no calor específico na região de temperatura que o pico de bóson ocorre [38]. A explicação foi feita por meio de um modelo que leva em conta as vibrações dos átomos interligados de forma similar ao que é feito na aproximação de Debye para os sólidos cristalinos [3]. Empregando uma aproximação semi-clássica, o calor específico em função da temperatura foi determinado considerando o vidro como um sistema formado por N

entidades bosônicas. Diferentemente do que é feito nos modelos de Born e von Kármán [2] e Debye [3] para sistemas cristalinos, o comportamento dinâmico dessas entidades representando os átomos é governado por Hamiltonianas não-harmônicas. O termo não-harmônico é necessário para explicar o máximo em c_p/T^3 bem como a contribuição T^3 extra sobre o calor específico observado nos materiais cristalinos [38-40]. Este modelo mostra que a origem do máximo no calor específico é devido ao termo não-harmônico na Hamiltoniana [41-43]. Os detalhes do pico, como largura e intensidade, podem ser conectados com os parâmetros do potencial. Neste sentido, a comparação entre as previsões teóricas e os dados experimentais será apresentada e o bom acordo entre eles indica que este modelo simples e geral pode ser utilizado para a interpretação das anomalias nas propriedades térmicas dos sólidos não-cristalinos em baixas temperaturas.

No capítulo 5, estendemos a capacidade da espectroscopia de lente térmica para quantificar a difusividade térmica, a condutividade térmica e o coeficiente térmico da diferença de caminho óptico ds/dT de vários sistemas vítreos: aluminossilicato de cálcio (ASC), fluoreto (ZBLAN), fosfato (Q98) e soda-lime. As medidas foram realizadas em função da temperatura, no intervalo entre 4 K e 300 K.

No Capítulo 6, a ELT resolvida no tempo foi aplicada para medir os valores absolutos das propriedades termo-ópticas de vários vidros da classe dos boratos em altas temperaturas, na região entre 20°C e 500°C. O parâmetro ds/dT foi também medido através da técnica de interferometria óptica. Os dados foram analisados próximos das transições vítreas das amostras. O calor específico destas amostras foi medido por um calorímetro de relaxação térmica no intervalo de temperatura entre 20°C e 300°C. Nesse mesmo intervalo de temperatura a condutividade térmica, a eficiência quântica da fluorescência, o coeficiente de expansão térmica linear e o coeficiente térmico da polarizabilidade eletrônica foram calculados.

No Capítulo 7, são apresentadas as conclusões deste trabalho e perspectivas de estudos futuros.

Capítulo 2

Considerações gerais

Este capítulo aborda conceitos relacionados com as propriedades estruturais dos sólidos não-cristalinos, assim como as alterações induzidas em sua rede a partir da introdução de dopantes (íons terras raras) em sua estrutura. Com o objetivo de analisar o comportamento das propriedades térmicas e ópticas de vários materiais não-cristalinos em baixas e em altas temperaturas, foram revisados alguns conceitos termodinâmicos fundamentais. Por fim, apresentamos a descrição da técnica experimental de Lente Térmica, que foi utilizada para a determinação de propriedades termo-ópticas dos vidros estudados.

2.1 Sólidos e materiais amorfos

A forma com que os átomos ou moléculas se distribuem espacialmente em um material é fundamental para determinar suas propriedades macroscópicas. A estrutura das moléculas se caracteriza pelas ligações químicas entre os átomos que os mantêm unidos.

O conhecimento estrutural é importante para se ter uma compreensão dos materiais ditos não-cristalinos, entre os quais os sólidos amorfos e/ou vítreos, sem que se faça necessário recorrer a teorias muito complexas.

Os materiais em seu estado sólido podem ser classificados como cristalinos, semicristalinos e amorfos. Os sólidos cristalinos são marcados pela existência de arranjos ordenados e periódicos entre os átomos, formando estruturas periódicas tridimensionais. Em geral, os sólidos cristalinos não são isotrópicos, ou seja, suas propriedades dependem fortemente da direção e variam sensivelmente ao longo das

diferentes orientações possíveis. Essa peculiaridade de comportamento traduz, na escala macroscópica, a organização espacial das partículas do sólido que, ao contrário dos gases e diferentemente dos líquidos, distribuem-se regular e repetidamente no espaço, constituindo uma rede cristalina. Dentre esses materiais destacam-se os metais e suas ligas. Os sólidos amorfos, por sua vez, são assim classificados pela inexistência de um ordenamento atômico periódico. Como exemplo, podemos citar os vidros e alguns polímeros, como o poliestireno. Por fim, os materiais semicristalinos, como a denominação sugere, possuem uma fração de sua estrutura cristalina ou regiões cristalizadas, e outra fração amorfa, sem periodicidade estrutural.

Sólidos amorfos não possuem um intervalo longo de organização da sua rede ou periodicidade estrutural [44-48]. Esse último termo se ajusta melhor a sólidos cristalinos. Na Figura 2.3 podemos ver um esquema bidimensional para os dois tipos de rede: (a) cristalina e (b) amorfa, elaborado por Zachariasen [49] que, em seu trabalho, propôs que um material na forma amorfa não deveria possuir energia interna significativamente maior do que quando em sua forma cristalina, sugerindo ainda que ambas as formas deveriam ter ligações semelhantes mas estruturas bem distintas.

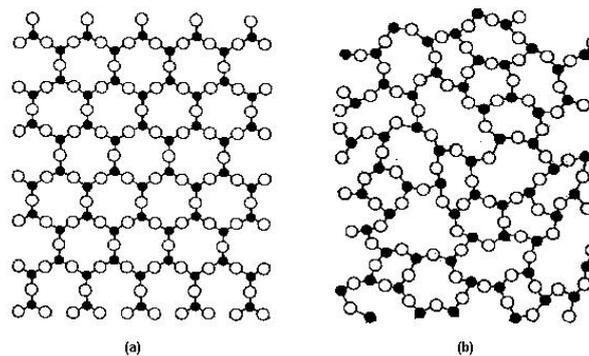


Figura 2.3 – Esquema mostrando uma rede hipotética: (a) cristalina, que apresenta periodicidade estrutural e (b) amorfa, que não apresenta periodicidade estrutural [49].

A estrutura de um vidro não apresenta ordem de longo alcance, ou seja, a regularidade no arranjo dos componentes moleculares em sua rede não é maior que algumas vezes o tamanho destes grupos. Assim, o vidro é dito um sólido amorfo ou uma solução sólida [50].

Um sólido é um material rígido, ou seja, não flui quando sujeito a forças moderadas. A classe dos sólidos amorfos inclui todos os materiais que são estruturalmente semelhantes a um líquido e que mediante a aplicação de forças moderadas não podem fluir.

Então, o que dizer sobre o vidro? É um sólido ou um líquido? Um líquido tem viscosidade, que pode ser entendida como a resistência a fluidez do material, além de ser isotrópico e homogêneo. Quando um material em seu estado líquido é resfriado rapidamente, fato que evita a cristalização, sua viscosidade aumenta de tal forma que

se torna um sólido. Como esse sólido apresenta características do estado líquido da matéria, ou seja, uma desordem estrutural, pode-se dizer que é um sólido amorfo ou um vidro.

Nos sólidos amorfos a densidade é uniforme e constante. Na realidade, estes sólidos não se encontram num estado de equilíbrio termodinâmico, mas estão em equilíbrio metaestável e tendem lentamente a atingir uma estrutura cristalina. São sistemas em que o tempo de relaxação é muito grande e podem ser considerados em equilíbrio durante longos intervalos de tempo [51].

A definição mais usada para caracterizar um vidro é dada pelo “National Research Council Ad Hoc Committee on Infrared Transmitting Materials” [52]. Essa definição sugere que o vidro é um material amorfo que exhibe uma transição vítrea [44-46]. A transição é caracterizada ou por uma mudança nas quantidades termodinâmicas extensivas como, por exemplo, volume e entropia, ou por uma descontinuidade em quantidades derivadas, como o calor específico ou expansão térmica numa determinada região de temperatura. Algumas vezes o vidro é dito “super-resfriado”, pois não há nenhuma transição de primeira ordem evidente. Na realidade há uma transição de fase de segunda ordem entre o estado líquido super-resfriado e o vidro, que não é tão evidente como a observada da fase líquida para a fase cristalina. A temperatura em que ocorre a transição da fase líquida para vítrea é chamada de temperatura de vitrificação (T_g).

A temperatura em que a transição vítrea ocorre pode variar de acordo com quão lentamente o material é resfriado. Se esfriar muito lentamente, cristalizará, caso contrário tornar-se-á um vidro. A Figura 2.4 exhibe um diagrama de fase para um material com a variação da densidade em função da temperatura [50].

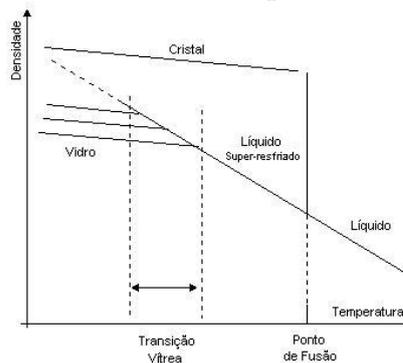


Figura 2.4 – Diagrama de fase, mostrando a variação da densidade com a temperatura.

A transição líquido-cristalina é termodinâmica, ou seja, um cristal é energeticamente mais favorável que um líquido abaixo do ponto de fusão. A transição vítrea é puramente cinética, ou seja, o estado vítreo não tem energia cinética suficiente para romper as barreiras de energia potencial impostas. Assim, as moléculas do vidro apresentam um arranjo fixo, mas estruturalmente desordenado.

Deste modo, a definição imposta acima apresenta a vantagem de restringir o termo “vidro” a materiais que são capazes de existir, sob certas circunstâncias, num estado de equilíbrio interno (acima da temperatura de vitrificação, ou intervalo de transição vítrea). Esta restrição dá ao vidro uma caracterização muito importante não observada em muitos sólidos amorfos obtidos por meio de deposição a vapor. A definição não restringe o termo “vidro” a materiais formados por um resfriamento contínuo a partir do estado líquido da matéria (“melt-cooling”), porque podemos incluir os vidros formados por deposição química, dentre outros [53].

Podemos dizer que todos os vidros são caracterizados como sólidos amorfos, mas nem todo sólido amorfo pode ser considerado um vidro.

2.2 Vidros

O vidro é um dos materiais mais comuns e de grande utilidade feito pelo homem. Não se sabe ao certo quando os primeiros vidros foram manufaturados, embora haja indícios de que as primeiras peças deste material tenham sido obtidas por volta de 1500 a.C. Descobertas arqueológicas revelaram que objetos decorativos de vidros eram muito comuns nas civilizações do mediterrâneo naquele período. Indo além, no passado, relatos indicam descobertas arqueológicas de objetos, tais como, facas, louças, e pontas de flechas que foram encontradas próximas às reservas naturais do mineral obsidiano. Este mineral, usualmente de coloração marrom avermelhado escuro e translúcido, é um vidro natural formado a partir da lava vulcânica que teve uma alta taxa de resfriamento de modo a tornar-se vítreo. Sua composição química é parecida com a dos vidros de janela. Assim a arte de manipular vidros vem desde a idade da pedra.

Várias descobertas na ciência moderna dependeram da disponibilidade de aparatos de vidros, sendo escolhido como matéria para instrumentos dos alquimistas e químicos. Certamente, a importância do vidro como material óptico foi dado por Galileu Galilei no início do século XVII. Galileu selecionou vidros com alta transparência e homogeneidade para a fabricação de seus telescópios. Ele aperfeiçoou as técnicas de processamento, aprimorou tornos mecânicos e ferramentas para desbastar e polir as lentes a fim de obter superfícies perfeitas. Com Isaac Newton, em 1666, começou-se um trabalho pioneiro, requerendo prismas, lentes e espelhos, empregados para a decomposição espectral da luz.

De fato, a ciência evoluiu muito rapidamente no século XX. Novos elementos químicos tornaram-se disponíveis, e foram incorporados na composição dos vidros, possibilitando assim a ampliação de suas aplicações devido às novas propriedades obtidas. Novas famílias importantes de vidros foram desenvolvidas, por exemplo: vidros inorgânicos não óxidos, como os calcogênitos, que apresentam estruturas si-

milares aos vidros óxidos; sistemas inorgânicos como os vidros haletos e especialmente os fluoretos, que são os mais notáveis; os vidros metálicos e os vidros orgânicos foram os últimos a serem reconhecidos pelos cientistas.

2.2.1 Vidros ópticos

Embora o uso de vidros para fabricação de lentes anteceda o tempo de Newton e Galileu, foi em 1758 que Dolland obteve a patente da invenção de lentes acromáticas e somente no início do século XIX foram realizados esforços para produzir comercialmente vidros apropriados para a manufatura de lentes e outros instrumentos ópticos. Somente a partir da segunda metade desse século havia uma variedade de vidros “ópticos” disponíveis com um amplo intervalo de índice de refração e dispersão.

Para que haja vidros com qualidade apropriada para o uso em instrumentos ópticos, independentemente da composição, além da alta pureza da matéria-prima utilizada, deve-se tomar uma série de cuidados no procedimento de fabricação para obter-se uma alta homogeneidade e assim um índice de refração uniforme. Vidros comuns fundidos em grandes volumes em fornos-tanque ou em grandes recipientes, como os usados para produzir pratos, recipientes ou utensílios para cozinha, comumente têm pequenas variações na composição de uma região para outra. Essas inhomogeneidades ocasionam estrias, produzindo pequenas alterações no índice de refração.

Originalmente, os vidros ópticos eram fundidos em potes refratários por prolongados períodos, sendo constantemente agitados por um bastão refratário. Após um demorado recozimento, o vidro era quebrado em vários pedaços. Os melhores fragmentos eram então reaquecidos e prensados nas formas desejadas. Atualmente utiliza-se para manufatura de vidros ópticos fornos-tanque, que possibilitam a produção contínua e em larga escala. Este processo permite a produção de grandes quantidades de vidros ópticos, tornando assim o produto final mais barato e de superior qualidade.

Embora os vidros ópticos venham sendo estudados e utilizados com ênfase em aplicações tecnológicas há mais de um século, eles despertam ainda hoje um grande interesse tanto do ponto de vista científico quanto das suas aplicações. Essa família de vidros apresenta como característica principal sua homogeneidade e seletividade em função do comprimento de onda da luz. Tem-se um tipo diferente de vidro para cada aplicação desejada, ou seja, um índice de refração específico, um determinado coeficiente de absorção óptica, um comportamento térmico específico, dentre outros exemplos.

2.2.2 Composição e estrutura dos vidros óxidos

W. H. Zachariasen [49] em 1932 foi quem deu o primeiro passo a fim de tentar responder duas questões fundamentais que ainda não foram completamente respondidas: o que podemos dizer sobre a estrutura dos vidros óxidos e porque algumas composições óxidas formam vidros enquanto outras não?

O trabalho de Zachariasen é singular pelo impacto que teve sobre a compreensão da estrutura e propriedades dos vidros. A hipótese central do trabalho é que a forma vítrea de um óxido não deveria ter energia interna significativamente maior do que a da forma cristalina. Ele sugeriu então que ambas as formas deveriam conter o mesmo tipo de oxigênio poliédrico e esses deveriam estar ligados de maneira semelhante, exceto que, na forma vítrea há um intervalo de ângulos e comprimentos entre as ligações químicas e não fixos como ocorre nos cristais. Somente substâncias em que os poliedros estão ligados pelos seus vértices possuem estruturas que são suficientemente flexíveis para incorporar desordem, característica do estado vítreo, sem que a energia da estrutura da rede seja significativamente aumentada.

Neste tipo de material o “poliedro” base é um triângulo AO_3 . Em ambas as formas, os triângulos estão ligados somente nos seus vértices pelas “pontes” de oxigênio. No vidro silicato o poliedro básico é o SO_4 tetraédrico. Novamente, cada tetraedro é ligado aos vértices de um outro vizinho tetraédrico. O uso conveniente do termo “rede aleatória” é óbvio quando observamos o diagrama esquemático apresentado na Figura 2.3, que mostra a estrutura de um óxido hipotético A_2O_3 em ambas as formas, cristalina e vítrea.

Zachariasen propôs que, para não aumentar a energia interna do sistema, óxidos formadores de rede deveriam obedecer às seguintes condições: i) o átomo de oxigênio não pode estar ligado a mais de dois átomos A; ii) o número de átomos de oxigênio em torno de A deve ser pequeno; iii) o oxigênio compartilha vértices, mas não faces e lados; iv) pelo menos três vértices em cada poliedro devem ser compartilhados. Todos os óxidos formadores de vidros conhecidos obedecem às regras de Zachariasen como é o caso do BeF_2 formador de rede, que tem a estrutura semelhante à da sílica.

Uma série de estudos sobre a estrutura de vidro silicato comum foi feita por Warren usando difração de raios-x [54]. Estes trabalhos foram interpretados em termos do modelo de rede aleatória e importantes informações foram obtidas em relação à maneira pela qual os íons alcalinos e alcalino-terrosos são incorporados na estrutura vítrea. As principais características são: os cátions ficam situados nas lacunas relativamente largas da estrutura; para cada ânion oxigênio adicional introduzido, uma ligação A-O-A é quebrada de maneira que dois oxigênios desconectados são

formados. A carga positiva introduzida é localmente neutralizada pela carga negativa dos oxigênios desconectados.

Diversos modelos de estrutura de sólidos amorfos levam em consideração a forma das funções de distribuição, simetria local, descrição geométrica, relação orientacional, distribuição dos espécimes químicos etc. De acordo com Zachariassen, o ingrediente essencial de um vidro óxido é o óxido formador de rede. A sílica (SiO_2) é o óxido mais usado como formador de rede, mas o GeO_2 , As_2O_5 e P_2O_5 , são também conhecidos por formar unidades estruturais tetraédricas que compartilham elétrons nos compostos cristalinos e em todos os tipos de vidro.

As outras classes de óxidos usados na fabricação de vidros são classificadas como: modificadores, quando esses desorganizam a continuidade da rede; intermediários, nesse caso eles podem tanto se juntar à rede ou ocupar os buracos nela existentes. Os óxidos alcalinos e os óxidos alcalino-terrosos são modificadores de rede. Os óxidos de lítio e de potássio comportam-se como o óxido de sódio e desta maneira, Li^+ tenderá a ocupar buracos menores na rede e o K^+ buracos maiores que os ocupados pelo Na^+ .

Geralmente, os vidros óxidos contêm uma variedade de óxidos diferentes e o modelo de rede aleatória foi utilizado para explicar as funções que estes desempenham na estrutura dos vidros.

2.2.3 Transparência de vidros na região do infravermelho médio

Existe um grande interesse no uso de materiais transparentes na região do infravermelho (comprimento de onda até $10 \mu\text{m}$) para utilização em sistemas ópticos. Esses materiais deveriam ter, preferivelmente, ponto de fusão acima de 500°C , resistência mecânica, e resistência contra choque térmico comparáveis aos vidros silicatos convencionais. Além disso, seria necessária a produção em larga escala e a um custo relativamente baixo. Os sistemas vítreos, dentre os vários tipos de materiais que transmitem na região do infravermelho, mostraram-se satisfatórios com relação às características acima mencionadas.

A frequência de vibração das ligações cátions-ânions determina a absorção de energia na região do infravermelho. A frequência não pode ser calculada com precisão, pois o vidro mantém uma estrutura química desordenada. É possível fazer uma estimativa utilizando um modelo de dois corpos com massa m_1 e m_2 , vibrando com uma força elástica restauradora, com uma constante de força k_m , que indica a intensidade da ligação:

$$\nu_a \propto \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k_m}{\mu_m}} \quad (2.1)$$

com ν_a como a frequência de absorção, k_m a constante de força relacionada às forças das ligações interatômicas e μ_m a massa reduzida, que combina ou faz a média da massa dos átomos envolvidos.

Assim, é possível calcular a frequência da absorção fundamental de uma molécula diatômica polar linear. Ao substituir esta molécula diatômica por uma estrutura vítrea, a influência de todos os outros constituintes na estrutura perturba o cálculo da frequência. A intensidade da ligação e mesmo a amplitude das ligações podem variar dependendo da constituição do vidro. Entretanto, pode-se aproximar grosseiramente a intensidade do campo como Z/a^2 , onde Z é a carga iônica e a o raio iônico cristalino.

Com forças de atração entre os íons de baixas intensidades e com altas massas para eles, tem-se baixa frequência de absorção, longo comprimento de onda. Idealmente, íons pesados com pouca carga poderiam ser usados. Nesse sentido, algumas das propriedades físicas desses vidros podem ser limitadas, isto é, resistência, solubilidade em água, ponto de fusão e resistência contra choque térmico. Essas propriedades podem ser encontradas em pequenos cátions altamente carregados que são conhecidos por absorver energia na região do infravermelho no intervalo de 3.5 μm a 5.0 μm . Portanto, há um desafio a ser alcançado, o de combinar essas propriedades de modo a se obter vidros transparentes no infravermelho, porém com boa estabilidade e resistência mecânica principalmente contra choque térmico.

O sistema $\text{CaO}:\text{Al}_2\text{O}_3$ mostra boas propriedades de transmissão na região do infravermelho, mas é pobre formador de vidro, pois o íon Al^{3+} tende na direção de coordenação tetraedral, sendo que, estruturalmente os cátions formadores destes vidros têm coordenação quatro. Cátions com alta carga poderiam melhorar a tendência de vitrificação no sistema $\text{CaO}:\text{Al}_2\text{O}_3$, entretanto poderiam também deslocar a absorção de luz para frequências mais alta, ou seja, baixos comprimentos de onda.

A transição de elétrons causa a absorção iônica e se manifesta geralmente na região do visível do espectro eletromagnético. A energia na região do infravermelho é absorvida por uma vibração iônica ou sistema ressonante como, por exemplo, O-Si-O-Si-O-Si-O. Se cada sistema pudesse ser modificado por outros íons, a frequência ressonante deveria mudar, causando assim o deslocamento da banda de absorção. Isso sugere uma concentração elevada de íons modificadores. Óxidos que mostram forte absorção na região do visível ($\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{MnO}_2, \text{Cr}_2\text{O}_3$) não deveriam necessariamente absorver além de 3 μm e foram estudados para se descobrir se poderiam melhorar as características do sistema $\text{CaO}:\text{Al}_2\text{O}_3$ sem prejudicar a transmissão.

A seguir será realizada uma breve discussão sobre alguns dos principais sistemas vítreos que se destacaram pela emissão de luz na região do infravermelho, os quais foram pesquisados nas últimas décadas.

Os grupos dos Vidros Elementais (Teluretos e Seletos) e Sulfetos apresentam temperaturas de fusão inerentemente baixas, baixa resistência mecânica e alto custo de produção. Os vidros Fluoretos de Metais pesados apresentam uma faixa de transmissão no infravermelho bastante extensa, entretanto são higroscópios (absorvem água) e apresentam tendência à cristalização, o que os tornam inviáveis para utilização como matriz para meio ativo de laser de estado sólido. Os vidros Fosfatos e Boratos, do grupo de vidros óxidos, apresentam propriedades de transmissão na região do infravermelho inadequadas. Nos silicatos a transmissão máxima na região do infravermelho pode ser atingida em torno de 4.5 μm para vidros de espessura razoável. Os silicatos que apresentam transmissão mais satisfatória nessa região espectral são: a sílica fundida, silicatos com alto teor de chumbo e silicatos de bário e titânio. Já o germanato seria provavelmente o mais razoável para produzir um material com as especificações requeridas. A escassez e o alto custo dos compostos de germânio sugere a procura de outros sistemas mais econômicos. Por fim, o sistema aluminato de cálcio tem sido utilizado no desenvolvimento de materiais que transmitem na região do infravermelho, apresentando uma alta transmissão nessa região espectral. Esses vidros possuem excelentes propriedades físicas e podem ser produzidos em larga escala, o que os tornam candidatos para serem empregados como matriz para meio ativo de laser de estado sólido de alta potência.

2.2.4 Terras-raras em vidros ópticos

Um dos desafios atuais é a obtenção de novos lasers para a região de comprimento de onda entre 1.8 μm e 4 μm que apresentem alta densidade de potência e que sejam de baixo custo, o que poderia permitir uma maior popularização do uso destes lasers na área médica.

Certamente, a utilização de matrizes vítreas parece ser o caminho mais promissor para o desenvolvimento destes dispositivos, uma vez que os vidros são mais fáceis de serem obtidos e de menor custo se comparados aos cristais. Com a presença de íons terras-raras na rede vítrea, têm-se, geralmente, linhas de fluorescência mais largas em relação aos cristais devido à falta de um campo cristalino bem definido. Dessa forma, vidros dopados com terras-raras são candidatos naturais para meio ativo para laser de estado sólido por exibir uma infinidade de transições fluorescentes, representando quase toda a região do visível e partes da região do infravermelho próximo do espectro eletromagnético.

Para a obtenção de lasers no infravermelho médio a partir de matrizes vítreas é necessário desenvolver vidros que sejam transparentes nesta região de comprimentos de onda. Desta forma, após a dopagem com íons fluorescentes, como aqueles da família dos elementos terras raras (lantanídeos) e a série dos actanídeos, a matriz não

reabsorveria a emissão estimulada. Tentativas têm sido feitas utilizando-se vidros não-óxidos, como aqueles denominados de fluoretos e os calcogenetos, que por serem constituídos por íons pesados e, conseqüentemente, terem baixa energia de fônon (entre 400 e 500 cm^{-1}) apresentam alta transparência em toda a região do infravermelho médio; até aproximadamente 10 μm no caso dos calcogenetos e até 7 μm nos fluoretos. No entanto, esses vidros apresentam sérios problemas de cristalização, limitando assim sua aplicação como meio ativo para laser de estado sólido de alta potência.

Os vidros óxidos convencionais poderiam ser uma opção interessante para a obtenção de lasers no infravermelho médio. Esses vidros, entre eles os silicatos, os boratos e os fosfatos, são mais resistentes ao choque térmico, têm maior condutividade térmica se comparados aos não-óxidos e apresentam alta temperatura de cristalização. Essas propriedades são determinantes em termos da operação laser, uma vez que a cavidade ressonante é um ambiente hostil que pode provocar degradação permanente no meio ativo, especialmente quando o regime de operação é em alta potência. Além disso, os vidros óxidos já vêm sendo utilizados como base para os meios ativos dos lasers de estado sólido comerciais que operam na região do infravermelho próximo até aproximadamente 1,5 μm . Isso fez com que esses materiais fossem largamente estudados nos últimos 40 anos, o que resultou num melhor conhecimento sobre suas propriedades físicas e químicas, principalmente aquelas que definem o funcionamento dos lasers. Por serem formados por ligações covalentes, ao contrário das ligações químicas dos vidros não-óxidos que são iônicas, os vidros óxidos apresentam alta resistência contra a degradação química, têm alta condutividade térmica e são obtidos mais facilmente. Portanto, isto facilitaria a utilização destes vidros para lasers no infravermelho médio. Entre as razões que têm impedido esta aplicação, a que mais tem sido considerada na literatura é a alta energia de fônon que eles apresentam que varia entre 800 cm^{-1} e 1100 cm^{-1} . Essa alta energia de fônon combinada com a presença de OH^- na estrutura do vidro é considerada como sendo o maior fator causador da baixa taxa de fluorescência no infravermelho médio da maioria dos vidros óxidos.

Há mais de dez anos o grupo GEFF (Grupo de Estudo dos Fenômenos Foto-térmicos do Departamento de Física da UEM) deu os primeiros passos na tentativa de vencer o desafio de desenvolver um novo vidro óxido dopado com terras raras que pudesse ser utilizado como meio ativo para lasers no infravermelho médio a partir do vidro conhecido como aluminato de cálcio. A hipótese inicial foi baseada em três fatores principais: primeiro, suas propriedades físicas e químicas de interesse são em sua maioria superiores não só às dos vidros fluoretos, mas também àquelas dos vidros óxidos tradicionais como os silicatos, os fosfatos e os boratos, como pode ser visto na Tabela 2.1; segundo, sua energia de fônon da ordem de 800 cm^{-1} combinada

com a fusão a vácuo, que permite a remoção da água (OH^-) de sua estrutura, possibilita de que ele seja transparente no infravermelho até aproximadamente $5.0 \mu\text{m}$, transmissão esta que é semelhante à safira; terceiro, aliando estas características à preparação de amostras dopadas com elementos terras raras haveria a possibilidade de se obter vidros fluorescentes para o desenvolvimento de novos lasers para o infravermelho médio.

Tabela 2.1 – Transparência no infravermelho e energia de fônons de alguns vidros. A condutividade térmica e a dureza também são mostradas.

	Aluminato	Silicato	Fosfato	Fluoreto	Calcogeneto
Corte no infravermelho (μm)	5,5	4	4,5	8	15
Energia de fônon (cm^{-1})	800	1000	1100	500	350
Condutividade térmica (mW/cmK)	14,3 – 15,5	8,3 – 13	5,8 – 8,4	7,4 – 10	3,0
Dureza (GPa)	7,7 – 8,4	5 – 6,6	1,9 – 4	1,8 – 2,1	4,1 – 4,9

Os estudos iniciais no GEF foram realizados em um vidro aluminato de cálcio modificado a partir da introdução de aproximadamente 7% em massa de sílica tendo a fusão a vácuo como característica específica do processo de preparação. Com esta formulação modificada o vidro é denominado de aluminossilicato de cálcio com baixa concentração de sílica (ASC) e apresenta praticamente a mesma transparência óptica, assim como a mesma energia de fônon do vidro aluminato de cálcio.

2.3 Fundamentos termodinâmicos

Com o objetivo de analisar o comportamento do calor específico de materiais vítreos em baixas temperaturas, serão revisadas algumas de suas características termodinâmicas, dentre elas, suas propriedades fundamentais. Serão abordados ainda, os modelos que descrevem o comportamento do calor específico em sólidos cristalinos (Modelo de Einstein e Modelo de Debye).

2.3.1 Revisão sobre a termodinâmica

Consideremos inicialmente um sistema macroscópico para o qual o estado termodinâmico seja determinado por sua temperatura T e um ou mais parâmetros macroscópicos como pressão, volume, campo magnético, etc., denominados genericamente por y . Supondo um sistema a uma temperatura T e adicionando uma quantidade de calor dQ , de maneira quase estática, mantendo-se a quantidade y constante, será observado um acréscimo em sua temperatura. Assim, a razão entre a quantidade de calor fornecida ao sistema e a conseqüente variação da temperatura

será definida como a capacidade térmica deste sistema denominada C_y . É possível representar a capacidade térmica como:

$$C_y = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_y. \quad (2.2)$$

O termo y explicita o parâmetro constante durante o processo de adição de calor. A quantidade C_y depende da natureza do sistema e do macroestado em consideração (y), ou seja, em geral pode-se escrever C_y como:

$$C_y = C_y(T, y). \quad (2.3)$$

A quantidade de calor dQ que deve ser adicionada a um sistema para se obter uma mudança na temperatura dT , será proporcional à quantidade de matéria contida nele [55]. Contudo, é conveniente definir o termo “calor específico” (c_y), que dependerá apenas da natureza da substância em questão. Então, o calor específico pode ser definido como a razão entre a capacidade térmica C_y e a quantidade de matéria contida no material, como por exemplo, a massa m (medida em gramas). Dessa forma, o calor específico fica definido como segue:

$$c_y = \frac{1}{m} C_y = \frac{1}{m} \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_y. \quad (2.4)$$

A primeira lei da termodinâmica, na qual a energia interna E é conservada, relata que uma quantidade de calor cedida ou retirada, de um sistema (dQ) é proporcional ao trabalho dW realizado por ele, adicionado à variação da energia interna do sistema (dE), representado por

$$dQ = dE + dW. \quad (2.5)$$

Passamos agora a considerar uma substância, como por exemplo, um líquido ou um gás, cujo macroestado seja definido por sua temperatura T e por seu volume V (o parâmetro y agora é o volume). Nesse caso, a variação do trabalho é nula, pois o volume é constante. Assim, todo o calor fornecido ao sistema é destinado à variação de sua energia interna. Portanto, o calor específico fica definido como:

$$c_v = \frac{1}{m} \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_v = \frac{1}{m} \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_v. \quad (2.6)$$

Entretanto, se durante o processo de adição de calor ao sistema a pressão P for mantida constante, parte da energia cedida ao material realizará trabalho e parte dela crescerá a energia interna. Se esse processo for comparado ao anterior, no qual o

volume foi mantido constante, notar-se-á que uma porção menor de energia destina-se à variação da energia interna do sistema. Portanto, a temperatura também varia menos. Então

$$c_p = \frac{1}{m} \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{m} \left[\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p + P \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right]. \quad (2.7)$$

Considerando os dois processos, a volume constante e a pressão constante, e adicionando-se a mesma quantidade de calor, pode-se verificar que, sob pressão constante, a variação na temperatura é menor. Assim o calor específico a pressão constante é sempre maior que o calor específico a volume constante.

O calor específico pode ser analisado microscopicamente supondo um sistema de uma única partícula que possa ocupar dois estados apenas, um estado fundamental, por simplicidade com energia nula, e um estado excitado com energia ε . Se esse sistema estiver, inicialmente, em seu estado fundamental e for adicionada uma energia diferente de ε , a partícula não absorverá essa energia; conseqüentemente, não ocorrerá um aumento na temperatura do sistema. Portanto, a capacidade térmica, que é proporcional à razão entre a variação da energia absorvida e à variação da temperatura, será nula. Entretanto, se for fornecido ao sistema uma energia ε , a partícula absorverá essa energia e passará do estado fundamental para o estado excitado, podendo perder a energia em forma de calor, desde que não seja perdida por meio da emissão de radiação eletromagnética e o processo seja quase-estático. Dessa forma, será observado um acréscimo na temperatura do sistema. Portanto, por meio da equação (2.2), é possível calcular a capacidade térmica e o calor específico do sistema da seguinte forma:

$$c_v = \frac{1}{m} \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_v = \frac{1}{m} \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_v, \quad (2.8)$$

supondo que o processo seja quase-estático ($dW = PdV = 0$).

2.3.2 Calor específico de sólidos cristalinos

Nesta seção será discutida a aplicação da mecânica estatística ao cálculo das propriedades termodinâmicas de cristais. Diferentemente de gases ideais, os sistemas em suas fases sólidas e líquidas são mais complexos. Isso se dá, pois as interações entre os átomos da rede são levadas em conta. Nos sólidos cristalinos, cada partícula da rede vibra em torno de uma posição média. A energia do sólido deriva não só da energia cinética dessas vibrações, mas também da energia potencial associada à configuração geométrica, denominada energia da rede [56]. Resfriando um sólido

cristalino suas partículas tendem a ocupar os níveis de vibração de energias mais baixas – no zero absoluto cada qual teria a energia de ponto zero, e a energia cinética teria o valor mais baixo possível. Nessas circunstâncias, só haveria, no espaço de fase, uma configuração microscópica para o sólido cristalino e a entropia seria nula. Essa afirmação é conhecida como Terceira Lei da Termodinâmica.

Inicialmente, a discussão das propriedades de equilíbrio de um dado sistema requer o cálculo de sua função de partição. Embora seja bastante estudado, esse cálculo pode tornar-se muito complexo em função da natureza das interações entre as partículas dos sistemas em consideração.

Uma situação importante e freqüente ocorre quando lidamos com sistemas em temperaturas suficientemente baixas. Nesse caso, a probabilidade de que o sistema esteja em qualquer um dos estados só é suficiente se o estado for de baixa energia. Assim, não há necessidade de levar em conta todos os estados quânticos possíveis do sistema. Uma investigação dos poucos estados quânticos com energias não muito maiores que a energia do estado fundamental do sistema seria suficiente para a sua análise. Portanto, a abordagem fica facilitada e o procedimento para tal consiste na tentativa de simplificar o problema dinâmico introduzindo novas variáveis em termos das quais o sistema, no estado fundamental, possa ser descrito de maneira mais simples. Os estados excitados representam os possíveis modos de movimento (modos coletivos) do sistema como um todo ao contrário das partículas individuais. A escolha das novas variáveis é feita de forma que o Hamiltoniano do sistema, quando expresso em termos delas, seja apresentado na forma do Hamiltoniano de um sistema de partículas fracamente interagentes. Essas são geralmente chamadas de “quasi-partículas” do sistema. Se o problema dinâmico para reduzir a forma do Hamiltoniano for resolvido, então todo o problema torna-se equivalente ao gás ideal de quasi-partículas, sendo estatisticamente simples.

Ilustrando esse método de análise em termos dos modos coletivos, podemos considerar, por exemplo, um sólido, ou seja, um sistema em que a interação entre suas partículas seja suficientemente forte para que ele se torne arranjado em uma rede cristalina estruturalmente definida. Se a temperatura do sistema não for muito alta, as amplitudes das vibrações de cada átomo serão relativamente pequenas. Os modos coletivos do movimento envolvendo alguns átomos são as possíveis ondas de som que podem propagar-se ao longo do cristal. Quando essas ondas de som são quantizadas, elas exibem um comportamento corpuscular atuando como quasi-partículas fracamente interagentes, denominadas “fônons”. Isso é análogo às ondas de luz, que exibem um comportamento corpuscular quando quantizadas, sendo denominadas “fótons”. Mas os fônons não são as únicas quasi-partículas. Por exemplo, no Hélio superfluido, abaixo da temperatura de transição para a fase líquida, a des-

criação de alguns fenômenos físicos pode ser feita em termos de quasi-partículas que quando quantizadas são denominadas “rótons” [57-59] (Seção 3.3.1).

Outra situação relativamente simples de abordar é o limite oposto, quando a temperatura T do sistema é suficientemente alta para que a energia térmica seja grande quando comparada com a energia média das interações entre uma e outra partícula do sistema. Desde que as interações entre as partículas de um sistema sejam relativamente fracas, o problema pode ser resolvido através de métodos aproximativos, com uma expansão em séries de potência apropriada, dando assim os termos de correção sobre as propriedades do sistema, considerando esse na ausência de interações entre as partículas.

Basicamente, a termodinâmica de um sistema pode ser completamente desenvolvida se a função de partição (\mathbb{Z}) que a descreve for conhecida exatamente. Quando os movimentos de todas as partículas são levados em conta, o cálculo da função de partição fica complicado. Apenas os sistemas triviais, onde há uma simplicidade matemática, podem ser resolvidos exatamente.

Discutimos agora alguns sistemas constituídos de partículas interagentes que podem ser descritos por métodos simples.

2.3.3 Vibrações em cristais

Consideremos [56], inicialmente, um cristal representado por um sistema constituído de massas e molas regularmente espaçadas, como indicado na Figura 2.5. As molas representam a força interatômica resultante a que cada átomo é submetido na rede.

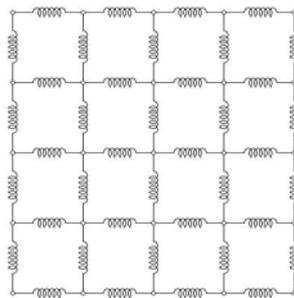


Figura 2.5 – Esquema bidimensional de um sistema massa mola de uma rede cristalina.

Seja este sólido constituído de N átomos. O vetor posição do i -ésimo átomo de massa m_i é r_i com as suas coordenadas cartesianas x_{i1}, x_{i2}, x_{i3} . A posição de equilíbrio de cada átomo é dada por $r_i^{(0)}$. Cada átomo pode vibrar descrevendo pequenas amplitudes em torno dessa posição. Dessa forma, introduz-se a variável

$$\xi_{i\alpha} = x_{i\alpha} - x_{i\alpha}^{(0)}, \text{ com } \alpha = 1, 2 \text{ e } 3. \quad (2.9)$$

Assim, é possível escrever a energia cinética de vibração do sólido como:

$$K = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^3 m_i \dot{x}_{i\alpha}^2 = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^3 m_i \dot{\xi}_{i\alpha}^2, \quad (2.10)$$

em que, $\dot{x}_{i\alpha} = \dot{\xi}_{i\alpha}$ é a componente α da velocidade do i -ésimo átomo.

A energia potencial $V = V(x_{11}, x_{12}, \dots, x_{N3})$ não é conhecida. Desenvolvendo V em série de Taylor em torno da posição de equilíbrio dos átomos, e fazendo $x_{i\alpha} = x_{i\alpha}^{(0)}$ para todo i e α , tem-se:

$$V = V_0 + \sum_{i\alpha} \left[\frac{\partial V}{\partial x_{i\alpha}} \right]_0 \xi_{i\alpha} + \sum_{i\alpha j\gamma} \left[\frac{\partial^2 V}{\partial x_{i\alpha} \partial x_{j\gamma}} \right]_0 \xi_{i\alpha} \xi_{j\gamma} + \dots \quad (2.11)$$

Aqui, a soma sobre i e j vai de 1 até N , e a soma sobre α e γ de 1 até 3. Deste modo, estas derivadas são todas constantes. O termo V_0 é a energia potencial na configuração de equilíbrio dos átomos. Uma vez que V é mínimo na configuração de equilíbrio $[\partial V / \partial x_{i\alpha}]_0 = 0$, ou seja, a somatória das forças que atuam sobre cada átomo deve ser nula. Introduzindo a abreviação (que na verdade representa os elementos de um tensor elástico)

$$k_{i\alpha j\gamma} = \left[\frac{\partial^2 V}{\partial x_{i\alpha} \partial x_{j\gamma}} \right]_0, \quad (2.12)$$

a equação (2.11) torna-se, desprezando termos de ordem superior à quadrática em ξ ,

$$V = V_0 + \frac{1}{2} \sum_{i\alpha j\gamma} k_{i\alpha j\gamma} \xi_{i\alpha} \xi_{j\gamma}. \quad (2.13)$$

Conseqüentemente, o Hamiltoniano, ou energia, associado com o movimento de vibração dos átomos no sólido assume a forma:

$$H = V_0 + \frac{1}{2} \sum_{i\alpha} m_i \dot{\xi}_{i\alpha}^2 + \frac{1}{2} \sum_{i\alpha j\gamma} k_{i\alpha j\gamma} \xi_{i\alpha} \xi_{j\gamma}. \quad (2.14)$$

O termo de energia potencial que aparece em (2.14) é muito complicado, pois envolve todos os possíveis produtos de diferentes coordenadas. Tal fato implica que os átomos estão interagindo entre si, descrevendo um sistema acoplado, não se comportando como partículas independentes.

Este problema pode ser imediatamente reduzido a uma forma mais simples se for introduzida uma mudança de variáveis, com o intuito de eliminar o termo de produto cruzado na energia potencial (2.13), sem que seja modificada a forma simples da energia cinética (2.10). Introduzindo uma transformação linear é possível obter $3N$ coordenadas generalizadas q_r .

$$\xi_{i\alpha} = \sum_{r=1}^{3N} B_{i\alpha,r} q_r, \quad (2.15)$$

tais que a escolha apropriada de $B_{i\alpha,r}$ transforma H (2.14) em uma forma mais simples

$$H = V_0 + \frac{1}{2} \sum_{r=1}^{3N} (\dot{q}_r^2 + \omega_r^2 q_r^2). \quad (2.16)$$

Aqui os coeficientes $\omega_r^2 = k_{i\alpha j\gamma} / m$ são constantes positivas e não há nenhum termo cruzado envolvendo duas variáveis diferentes. As novas coordenadas q_r são chamadas de “coordenadas normais” do sistema. O Hamiltoniano (2.16) torna-se simplesmente uma soma de 3N termos independentes, cada um referindo-se a uma única variável. Assim, a equação (2.16) fica escrita com a mesma forma que 3N osciladores harmônicos unidimensionais independentes. O oscilador de coordenada q_r tem frequência angular ω_r (frequência dos modos normais de vibração). Inegavelmente, uma mudança de variáveis, como em (2.15), torna um problema complicado de 3N interações atômicas em um problema equivalente de 3N osciladores harmônicos não interagentes.

Na mecânica quântica, o problema do oscilador harmônico unidimensional tem solução (2.16). Os possíveis estados quânticos são rotulados pelo número quântico n_r (2.17), podendo assumir valores

$$n_r = 0, 1, 2, 3, \dots, \quad (2.18)$$

gerando, assim, as energias correspondentes

$$\varepsilon_r = \left(n_r + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega_r. \quad (2.19)$$

\hbar é a constante de Planck dividida por 2π . A energia total do sistema é a soma das energias de todos os osciladores unidimensionais, ou seja,

$$E_{\{n_r\}} = V_0 + \sum_{r=1}^{3N} \left(n_r + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega_r. \quad (2.20)$$

Portanto, torna-se fácil calcular não apenas a função de partição associada a cada vibração, mas também a função de partição do cristal. De fato, tem-se:

$$\mathbb{Z} = \sum_{\{n_r\}} e^{-\beta E_{\{n_r\}}} = \sum_{\{n_1, n_2, \dots\}} e^{-\beta(A_0 + n_1 \hbar \omega_1 + n_2 \hbar \omega_2 + \dots)}. \quad (2.21)$$

$A_0 = V_0 + \sum \hbar \omega_r$ é uma constante independente do número quântico n , e $\beta = 1/k_B T$. Deste modo, pode-se reescrever (2.21) na forma

$$\mathbb{Z} = e^{-\beta A_0} \left(\frac{1}{1 - e^{-\beta \hbar \omega_1}} \right) \cdots \left(\frac{1}{1 - e^{-\beta \hbar \omega_{3N}}} \right). \quad (2.22)$$

A equação (2.22) representa o produto de $3N$ funções de partição de osciladores harmônicos unidimensionais. Os modos normais de frequências possíveis ω_r são próximos uns dos outros. Deste modo, é conveniente definir a quantidade $g(\omega)d\omega$, que representa o número de modos normais com frequência angular entre ω e $\omega+d\omega$. Finalmente, a energia média do sólido pode ser calculada como segue.

$$E = -\frac{\partial \ln(\mathbb{Z})}{\partial \beta} = A_0 + \int_0^\infty \frac{\hbar \omega}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} g(\omega) d\omega \quad (2.23)$$

A capacidade térmica a volume constante fica escrita como:

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = -k_B \beta^2 \left(\frac{\partial E}{\partial \beta} \right)_V = k_B \int_0^\infty \frac{e^{\beta \hbar \omega}}{(e^{\beta \hbar \omega} - 1)^2} (\beta \hbar \omega)^2 g(\omega) d\omega. \quad (2.24)$$

Agora, o problema se restringe a encontrar os modos normais de frequência do sólido para calcular a quantidade $g(\omega)$.

Independentemente da forma exata da quantidade $g(\omega)$, os limites de altas temperaturas podem ser analisados. Nesse caso, o termo $\beta \hbar \omega = \hbar \omega / k_B T \ll 1$, pois $T \rightarrow \infty$. Assim, a integral (2.24) pode ser modificada pelo desenvolvimento do termo exponencial de forma que a integral resulta em

$$C_V = k_B \int_0^\infty g(\omega) d\omega = 3Nk_B, \quad (2.25)$$

pois o número total de modos normais de vibração é dado por

$$\int_0^\infty g(\omega) d\omega = 3N. \quad (2.26)$$

A relação (2.25) é simplesmente a lei de Dulong e Petit podendo ser obtida também aplicando o teorema da equipartição de energia no limite clássico de altas temperaturas.

A utilização do calor específico para a caracterização de materiais requer o conhecimento dessa propriedade em função da temperatura. Na próxima seção serão apresentados modelos que o descrevam em todos os intervalos de temperatura.

2.3.4 Modelo de Einstein para o calor específico de cristais

Albert Einstein foi o primeiro a propor uma descrição teórica bem sucedida para o calor específico dos sólidos em baixas temperaturas. Para tal, ele aplicou a idéia da teoria da radiação de corpo negro de Planck, derivando-a a partir das vibrações dos átomos nos cristais. Einstein admitiu que cada átomo em um cristal vibrasse em torno de uma posição de equilíbrio como um oscilador harmônico simples. Assim, todo o cristal poderia ser considerado como um grupo de $3N$ osciladores harmônicos desacoplados, tendo cada um desses osciladores a mesma frequência ω . Classicamente, tal consideração leva à lei de Dulong e Petit, mas a grande contribuição de Einstein foi propor que a energia, associada a cada um dos $3N$ osciladores desacoplados, seria quantizada de acordo com o procedimento desenvolvido por Planck. Então, com o auxílio do formalismo matemático atual, pode-se dizer que Einstein admitiu o espectro de frequência $g(\omega)$ como uma função delta da frequência [56].

$$g(\omega) = 3N\delta(\omega - \omega_E) \quad (2.27)$$

Aqui, o fator $3N$ é incluído para satisfazer a equação (2.26) e ω_E representa a frequência associada aos $3N$ osciladores independentes do cristal. A frequência ω_E , definida como frequência de Einstein, assume valores diferentes de substância para substância. Assim, o calor específico fica escrito como [56]:

$$c_V = k_B \int_0^\infty \frac{e^{\beta\hbar\omega}}{(e^{\beta\hbar\omega} - 1)^2} (\beta\hbar\omega)^2 3N\delta(\omega - \omega_E) d\omega \quad (2.28)$$

ou

$$c_V = 3Nk_B (\beta\hbar\omega_E)^2 \frac{e^{\beta\hbar\omega_E}}{(e^{\beta\hbar\omega_E} - 1)^2} = 3Nk_B \left(\frac{\Theta_E}{T}\right)^2 \frac{e^{\Theta_E/T}}{(e^{\Theta_E/T} - 1)^2}. \quad (2.29)$$

$\Theta_E = \hbar\omega_E / k_B$ é a temperatura de Einstein que é característica de cada material. Essa expressão leva a diversas observações interessantes. A primeira é o fato de indicar que a curva de variação de c_V , em função da grandeza T/Θ_E , é comum a todos os cristais [60], implicando que T/Θ_E é uma temperatura reduzida e é um parâmetro apropriado para a medição da variação de c_V com a temperatura. A segunda observação é referente ao limite de c_V em temperaturas elevadas. Quando se faz $T/\Theta_E \gg 1$, obtém-se $c_V = 3Nk_B$. Este resultado é, novamente, a famosa lei de Dulong e Petit.

A terceira observação fornece o limite de c_V em temperaturas muito baixas. Fazendo $T/\Theta_E \rightarrow 0$, o calor específico torna-se

$$c_V = 3Nk_B \left(\frac{\Theta_E}{T} \right)^2 e^{-\Theta_E/T}. \quad (2.30)$$

Portanto, o calor específico de um cristal tende a zero rapidamente, decrescendo segundo uma exponencial dependente da temperatura.

O modelo de Einstein tem uma concordância qualitativa razoável com os dados experimentais. No entanto, isso não ocorre em baixas temperaturas. Observa-se um grande desacordo entre o modelo de Einstein e os valores medidos do calor específico. O c_V dos cristais monoatômicos tende a zero quando a temperatura tende a zero e não segue um decaimento exponencial conforme previsto pelo modelo de Einstein, mas varia com o cubo da temperatura ($c_V \sim T^3$). A solução desta contradição só pode ser efetuada com uma teoria mais abrangente, a de Debye, que será discutida agora.

2.3.5 Modelo de Debye para o calor específico de cristais

De acordo com a idéia de Planck, a energia de um oscilador é proporcional à frequência e, assim, se as energias mais baixas estiverem populadas, em baixas temperaturas, pode-se dizer que os modos de baixa frequência ou comprimento de onda longo são mais importantes nessa região de temperatura. A teoria de Debye trata de maneira exata a região vibracional de baixa frequência de um cristal, o que possibilita calcular o calor específico dos materiais cristalinos em baixas temperaturas.

O modelo de Debye admite que as frequências de vibração dos osciladores da rede cristalina não são constantes, implicando a existência de um espectro de vibração, ou seja, existe uma função que relaciona o número de modos de vibração à frequência ν . É suposto que as frequências dos osciladores constituam um conjunto contínuo. É claro que isso não é real, pois as frequências constituem um conjunto discreto. Entretanto, quando a população de osciladores é grande, a distância entre dois níveis de energia consecutivos é suficientemente pequena para que a referida admissão seja razoável.

O problema central consiste em encontrar a função $g(\nu)$. Esta relação pode ser deduzida, com aproximação razoável, a partir do estudo das vibrações elásticas de um cristal, admitindo que essas vibrações não tenham frequências elevadas. Esse cálculo é similar ao que se usa para definir a relação entre os números de frequências de uma população de fótons e frequência de fótons [56].

O cálculo de $g(\nu)$ inicia-se representando uma onda se propagando em um meio na direção do vetor de onda \mathbf{k}_o e com frequência $\omega = 2\pi\nu$.

$$u(\mathbf{r}, t) = Ae^{i(\mathbf{k}_o \cdot \mathbf{r} - \omega t)} \quad (2.31)$$

A parte imaginária de (2.31) representa uma onda de amplitude A . A quantidade de k_o é chamada de vetor de onda e seu módulo vale $2\pi/\lambda$. λ é o comprimento de onda. A velocidade da onda é dada por $v = \omega/k_o = v\lambda$. A posição da onda pode ser obtida por superposição de duas ondas viajando em direções opostas. Assim:

$$u = 2Ae^{ik_o \cdot r} \cos \omega t.$$

Para que essa equação descreva a posição da onda, é necessário que a parte imaginária seja nula na extremidade do cristal. Admitindo, por simplicidade, que o cristal seja cúbico e de comprimento L , essa condição de contorno fornece que: $k_{ox}L = n_x\pi$, $k_{oy}L = n_y\pi$ e $k_{oz}L = n_z\pi$, em que k_{ox} , k_{oy} e k_{oz} são os componentes de k_o , e que n_x , n_y e n_z são inteiros positivos.

A frequência ν depende do módulo de k_o , de modo que

$$k_o^2 = \left(\frac{\pi}{L}\right)^2 (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2). \quad (2.32)$$

A equação (2.32) é a equação de uma esfera de raio $R = (k_o L / \pi)^{1/2} = (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)^{1/2}$ no espaço dos n 's. R ou k_o são tratados como variáveis contínuas. Uma excelente aproximação para o cálculo do número de estados possíveis com vetores de onda entre k_o e $k_o + dk_o$ se dá com o cálculo do volume de um octante da esfera de raio R – a restrição de um octante é dada pelo fato de que n_x , n_y e n_z são inteiros positivos. Assim, o número de estados quânticos com vetores de onda menores que k fica escrito como:

$$\phi(k_o) = \frac{1}{8} \left(\frac{4\pi}{3} \left(\frac{k_o L}{\pi} \right)^3 \right) = \frac{V k_o^3}{6\pi^2}, \quad (2.33)$$

e o número de estados acessíveis entre k_o e $k_o + dk_o$ é:

$$\omega(k_o) dk_o = \frac{d\phi}{dk_o} dk_o = \frac{V k_o^2}{2\pi^2} dk_o. \quad (2.34)$$

V é o volume do cristal. Pode-se converter (2.34) na densidade de estados como função da frequência ν , utilizando as relações $\nu = v/\lambda = \nu k_o / 2\pi$:

$$g(\nu) d\nu = \frac{4\pi V \nu^2}{\nu^3} d\nu. \quad (2.35)$$

Na equação (2.35) têm-se dois tipos de ondas se propagando ao longo de um meio contínuo: ondas transversais, que vibram perpendicularmente à direção de propagação (direção do vetor k_o); ondas longitudinais, que vibram na mesma direção de

propagação da onda. A possibilidade de descrever no espaço os dois vetores perpendiculares independentes a \mathbf{k}_o e o vetor paralelo a \mathbf{k}_o , leva a considerar duas ondas transversas e uma onda longitudinal. Finalmente, obtêm-se uma expressão completa para $g(\nu)$:

$$g(\nu) d\nu = \left(\frac{2}{\nu_t^3} + \frac{1}{\nu_l^3} \right) 4\pi V \nu^2 d\nu. \quad (2.36)$$

Em (2.36), ν_t e ν_l são as velocidades transversais e longitudinais respectivamente. Ainda é comum introduzir uma média das velocidades por meio de:

$$\frac{3}{\nu_0^3} = \frac{2}{\nu_t^3} + \frac{1}{\nu_l^3}. \quad (2.37)$$

Então, é possível escrever (2.36) como

$$g(\nu) d\nu = \frac{12\pi V \nu^2}{\nu_0^3} d\nu. \quad (2.38)$$

A teoria de Debye usa a equação (2.38) para todas as frequências normais. O número total de frequências normais é $3N$. Então, Debye definiu um máximo de frequência ν_D ou ω_D , tal que a integral de $g(\nu)$, no intervalo de 0 até ν_D , seja igual a $3N$. Assim:

$$\int_0^{\nu_D} g(\nu) d\nu = 3N. \quad (2.39)$$

Quando é substituída a equação (2.38) em (2.39), como uma função de ω , resulta em

$$\begin{cases} g(\omega) d\omega = \frac{9N}{\omega_D^3} \omega^2 d\omega, & 0 \leq \omega \leq \omega_D \\ g(\omega) d\omega = 0 & , \omega > \omega_D \end{cases}. \quad (2.40)$$

A partir deste resultado, as propriedades termodinâmicas de um cristal podem ser calculadas de acordo com a teoria de Debye. Por substituição da equação (2.40) em (2.24) o calor específico torna-se:

$$c_V = \frac{9Nk_B}{\omega_D^3} \frac{1}{(\beta\hbar)^2} \int_0^{\omega_D} \frac{e^{\beta\hbar\omega}}{(e^{\beta\hbar\omega} - 1)^2} (\beta\hbar\omega)^4 d\omega. \quad (2.41)$$

Com uma substituição de variáveis do tipo $x = \beta\hbar\omega$ o calor específico fica escrito como:

$$c_V = 9Nk_B \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx. \quad (2.42)$$

Em (2.42) o parâmetro $\Theta_D = \hbar\omega_D / k_B$ representa a temperatura de Debye característica de cada material. A integral contida na equação (2.42) não pode ser resolvida exatamente, mas sim por meio de métodos numéricos, permitindo que os limites em altas e baixas temperaturas possam ser calculados. Para altas temperaturas, i.e., $T \gg \Theta_D \Rightarrow x \rightarrow 0$, obtém-se:

$$c_V = 9Nk_B \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^4 (1+x+\dots)}{(1+x+\dots-1)^2} dx = \int_0^{\Theta_D/T} x^2 dx = 3Nk_B. \quad (2.43)$$

Novamente, o resultado reproduz a lei de Dulong e Petit. No limite de baixas temperaturas aparecem os fatos mais interessantes. Para $T \ll \Theta_D$, o limite superior da integral tende a infinito. Deste modo,

$$c_V = 9Nk_B \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^\infty \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx, \quad (2.44)$$

ou ainda,

$$c_V = 9Nk_B \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \left(\frac{4\pi^4}{15} \right) = \frac{12\pi^4}{5} Nk_B \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3. \quad (2.45)$$

Essa é a famosa “lei T^3 de Debye”. A Figura 2.6 mostra o bom ajuste entre a equação de Debye e os dados experimentais para todo intervalo de temperatura para alguns materiais cristalinos.

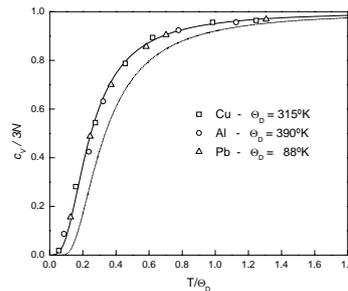


Figura 2.6 – Calor específico de vários materiais cristalinos em função da temperatura reduzida. A linha contínua mostra o ajuste teórico a partir da equação (2.42) – os parâmetros de ajuste Θ_D estão indicados na figura. A linha pontilhada é a variação do calor específico previsto pelo modelo de Einstein, supondo $\Theta_D = \Theta_E$ [60,61].

O modelo de Debye é mais realista do que o de Einstein, uma vez que a concordância entre as curvas experimentais e teóricas do calor específico são nitidamente melhores (Figura 2.6). Entretanto, não se trata de um modelo ideal. A temperatura característica do modelo Θ_D , calculada mediante dados de baixas tem-

peraturas, não concorda como deveria com a calculada a partir de dados em altas temperaturas. O que realmente se observa é que a temperatura de Debye depende da temperatura ao passo que, pelo modelo, deveria ser independente. O modelo é muito simplificado e a função densidade de estados $g(\omega)$ deve ser mais complicada que a forma que foi apresentada. Logo, a busca por uma densidade de estados que descreva o comportamento da capacidade térmica em todo intervalo de temperatura é, sem dúvida, um desafio a ser vencido.

2.4 Breve discussão sobre a parte experimental

Materiais desordenados são conhecidos por apresentarem inúmeras aplicações tecnológicas, abrangendo desde a produção de diodos até a preparação de lentes para raios-X. Dentre as aplicações, destaca-se a utilização dos vidros como meio ativo para lasers de estado sólido. Quando comparados com os materiais cristalinos, os vidros apresentam algumas vantagens, por exemplo, a facilidade de preparação e o baixo custo. A utilização destes vidros em sistemas ópticos requer a completa caracterização de suas propriedades térmicas, ópticas e estruturais, uma vez que o conhecimento dos processos de geração e dissipação de calor e das propriedades como secção de choque de absorção, eficiência quântica de fluorescência e resistência contra choque térmico, determina a escolha do material desejado, de modo a obter maior eficiência do dispositivo projetado.

A determinação das propriedades ópticas e térmicas de materiais parcialmente transparentes, como é o caso dos dispositivos para lasers, demanda a utilização de vários métodos e/ou técnicas que possam fornecer uma avaliação completa dos fenômenos envolvidos. Entre esses métodos, as técnicas baseadas nos fenômenos fototérmicos vêm sendo amplamente empregadas no estudo de materiais vítreos para determinação quantitativa dos processos de transferência de energia na amostra, revelando informações que podem ser correlacionadas com a composição do material. Os métodos fototérmicos consistem em detectar ondas térmicas que se propagam em uma amostra depois que o calor foi gerado após absorver radiação. Nesse processo, tanto as propriedades de difusão de calor, que determinam a carga térmica induzida no material, quanto o comportamento óptico, podem ser avaliados simultaneamente, fornecendo informações que são decisivas em termos da utilização do referido material em sistemas ópticos. As diferentes técnicas fototérmicas se distinguem pelo tipo de detecção empregada. Atualmente, existem métodos para investigação de materiais opacos e transparentes. Com relação aos materiais semitransparentes, a Espectroscopia de Lente Térmica (ELT) é vantajosa, principalmente por ser uma técnica remota, o que permite o controle da temperatura durante a realização dos experimentos, além de sua alta sensibilidade.

2.4.1 Lente térmica

O efeito de lente térmica foi descoberto em 1964 [62], três anos após o desenvolvimento do primeiro laser. Estudando o comportamento de substâncias orgânicas e de vidros inseridos dentro de uma cavidade de um laser de He-Ne, um grupo de pesquisadores da Bell Laboratories (EUA), entre eles os brasileiros Prof. Dr. Sérgio P. S. Porto e o Prof. Dr. Rogério C. Cerqueira Leite, observou que a presença dessas amostras dentro da cavidade do laser induzia o aparecimento de um transiente no sinal detectado no osciloscópio, provocado pela divergência do feixe laser. Foi observado que o laser ao ser absorvido pela amostra induzia um perfil de índice de refração semelhante à distribuição da intensidade de luz do feixe. Esse efeito foi denominado de “efeito de lente térmica” (LT). Na década de 70 o efeito foi observado em amostras posicionadas fora da cavidade do laser [63]. A interpretação do fenômeno, utilizada até hoje, é a de que a energia do laser ao ser absorvida e convertida em calor provoca um aumento local de temperatura na amostra com um perfil radial gaussiano com o formato espacial de uma lente. O efeito de lente térmica deu origem à técnica denominada atualmente de Espectroscopia de Lente Térmica (ELT).

Nos anos posteriores, vários arranjos experimentais, tanto com um laser como com dois feixes lasers, foram desenvolvidos sempre com o objetivo de aumentar a sensibilidade do sistema. A configuração denominada de descasada utilizada em nosso grupo é a mais sensível e teve seu tratamento teórico desenvolvido recentemente [29]. Ela é composta de dois feixes lasers, um para gerar a lente térmica, denominado feixe de excitação, e outro para provar a lente, denominado feixe de prova, arranjados de modo a obter-se dois lasers com diâmetros diferentes na amostra.

O efeito de lente térmica é resultante do processo de interação de um feixe laser com um meio absorvedor e depende do coeficiente de absorção óptica, da polarizabilidade eletrônica, do coeficiente de expansão térmica e da condutividade térmica do material analisado. O desenvolvimento da lente térmica ocorre em intervalos de tempo da ordem de milisegundos, que é o período necessário para que o equilíbrio térmico seja alcançado.

Para a configuração de LT de dois feixes foram desenvolvidos dois arranjos experimentais com os respectivos modelos teóricos; em 1982 Sheldon e colaboradores [64] apresentaram o modelo teórico para o modo casado, e em 1992 Shen e colaboradores [65] propuseram a modelagem teórica para a configuração descasada, largamente utilizada na atualidade. A seguir, esse último será brevemente descrito.

No experimento de ELT no modo descasado, esquematizado na Figura 2.7, um feixe laser (laser de excitação) onda contínua, TEM₀₀ Gaussiano [62] incide em uma amostra fracamente absorvedora, criando uma lente térmica. Outro feixe, com as mesmas características do primeiro, mas de intensidade fraca e colinear com esse,

também incide sobre a amostra (laser de prova). Toma-se a cintura do laser de prova como a origem de coordenadas, e o eixo óptico do laser de excitação como o eixo z . A amostra é colocada em z_1 , e o plano do detector em $z_1 + z_2$. A Figura 2.7 mostra a disposição dos lasers para ELT de dois feixes em modo descasado e a relação entre os raios dos lasers no interior da amostra. ω_{1e} é o raio do laser de prova na amostra, ou $\omega_{1p} = \omega_p(z_1)$, ω_{0p} é o raio do laser de prova na cintura do feixe de prova, ou $\omega_{0p} = \omega_p(0)$ e ω_{0e} é o raio do laser de excitação na cintura do feixe de excitação, ou $\omega_{0e} = \omega_e(0)$, coincidente com o centro da amostra.

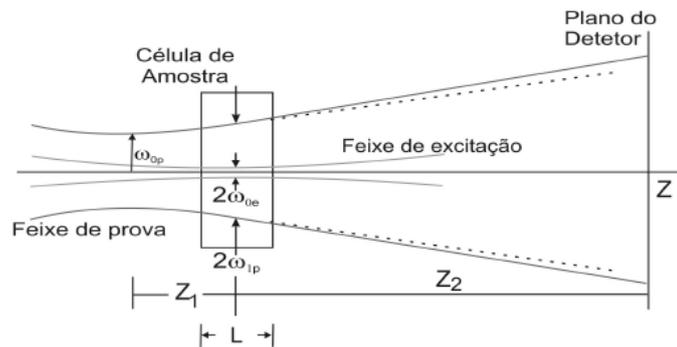


Figura 2.7 – Esquema da posição geométrica dos feixes em um experimento de LT em modo descasado.

A dedução do modelo teórico de LT em duas dimensões (2D) segue três passos básicos: i) encontrar uma expressão para o aumento local da temperatura $\Delta T(r, t)$; ii) determinar a variação do índice de refração ou caminho óptico com a temperatura na região do aquecimento respectivamente para líquidos e sólidos (dn/dT ou ds/dT) a partir de $\Delta T(r, t)$; iii) Calcular a intensidade do campo elétrico resultante no detector, utilizando a teoria de difração de Fresnel.

A variação local de temperatura induzida na amostra $\Delta T(r, t)$ é determinada a partir da solução da equação de difusão de calor para esse sistema* e a solução é representada na forma (Apêndice B.1):

$$\Delta T(r, t) = \frac{2P_e A_e}{\pi c_p \rho \omega_{0e}^2} \int_0^t \left(\frac{1}{1 + (2t'/t_c)} \right) \exp\left(\frac{-2r^2 / \omega_{0e}^2}{1 + (2t'/t_c)} \right) dt' \quad (2.46)$$

com

$$t_c = \frac{\omega_{0e}^2}{4D}, \quad D = \frac{\kappa}{\rho c_p}. \quad (2.47)$$

* A teoria para o cálculo do aumento local de temperatura na amostra, a conseqüente variação do índice de refração ou caminho óptico e as distorções provocadas na frente de onda do feixe de prova, induzidos pela lente térmica gerada, exige um tratamento teórico que já foi descrito em outras teses do grupo. Para maiores detalhes, veja [64],[65] e [66].

t_c é um tempo característico relacionado com a formação da lente térmica, D é a difusividade térmica, ρ é a densidade, κ é a condutividade térmica, P_e é a potência do feixe do laser de excitação, A_e é o coeficiente de absorção e c_p o calor específico da amostra.

A expressão (2.46) trata o calor, produzido pela absorção da energia do feixe de excitação, como uma fonte cilíndrica de calor com distribuição radial Gaussiana, com o eixo ao longo do eixo z , e a amostra como um meio infinito em relação ao raio do feixe de excitação, ω_{0e} . É suposto, também, que toda a energia absorvida é totalmente convertida em calor. Se além do calor ocorrer fluorescência, devemos acrescentar um fator $\phi = (1 - \eta \lambda_{ex} / \langle \lambda_{em} \rangle)$ à expressão (2.46). η é a eficiência quântica da fluorescência, λ_{ex} é o comprimento de onda do feixe de excitação e $\langle \lambda_{em} \rangle$ é o comprimento de onda médio da emissão.

As variações da temperatura, espacial e temporalmente, provocam uma distribuição do índice de refração no espaço e no tempo. A variação do índice de refração na amostra funciona como um elemento óptico provocando uma alteração na frente de onda do feixe de prova [64], com a forma (Apêndice B.2):

$$\Phi(r, t) = \frac{\theta}{t_c} \int_0^t \frac{1}{1 + 2t'/t_c} \left[1 - \exp\left(\frac{-2r^2/\omega_{0e}^2}{1 + 2t'/t_c}\right) \right] dt'. \quad (2.48)$$

Aqui definimos

$$\theta = -\frac{P_e A_e L}{\kappa \lambda_p} \left(\frac{ds}{dT} \right)_{LT}^* \phi. \quad (2.49)$$

λ_p é o comprimento de onda do feixe do laser de prova, κ a condutividade térmica e $(ds/dT)_{LT}$ o coeficiente térmico da diferença de caminho óptico da amostra no comprimento de onda λ_p . Se todo o calor absorvido pela amostra for convertido em calor, $\phi = 1$. Por outro lado, se parte da energia absorvida pela amostra for convertida, por exemplo, em fluorescência, ϕ é diferente de um e segue como definido anteriormente. $P_e A_e L = P_{ABS}$ é a potência absorvida e L a espessura da amostra. A amplitude do sinal de LT, θ , é aproximadamente a diferença de fase entre o feixe de prova em $r = 0$ e $r = \sqrt{2}\omega_e$, induzido pela LT.

O próximo passo é determinar que efeitos esta distribuição do índice de refração tem sobre a intensidade do feixe para pontos sobre o eixo distante da amostra. Isto pode ser feito a partir da teoria de difração de aberrações e usando o principio de Huygens, segundo o qual a amplitude de uma onda com fase complexa em um ponto

* O índice LT é empregado neste trabalho para diferenciar este parâmetro $(ds/dT)_{LT}$ daquele $(ds/dT)_{INT}$ que será medido via interferometria óptica.

de um plano de saída é o resultado de uma superposição de ondas de Huygens (wavelets) emanando de todos os pontos do plano de entrada.

Usando a teoria de difração de Fresnel, a variação da intensidade do feixe do laser de prova no detector, após passar pela lente térmica, pode ser escrita como $I(t) = |U_p(z_1 + z_2, t)|^2$. Com $U_p(z_1 + z_2, t)$ sendo a amplitude complexa do feixe de prova no centro do detector, definido como (Apêndice B.3):

$$U_p(z_1 + z_2, t) = C \int_0^{\infty} (1 - i\Phi) \exp(-(1 + iV)g) dg. \quad (2.50)$$

Em (2.50) C é uma constante, $g = (r/\omega_{1p})^2$, $V = z_1/z_c$ e z_c é a distância confocal do feixe de prova. Substituindo (2.48) em (2.50), resolvendo as integrais e fazendo o módulo ao quadrado, obtém-se a intensidade do feixe do laser de prova, após passar pela lente térmica, no detector.

$$I(t) = I(0) \left\{ 1 - \frac{\theta}{2} \operatorname{atan} \left[\frac{2mV}{[(1+2m)^2 + V^2] \frac{t_c}{2t} + 1 + 2m + V^2} \right] \right\}^2, \quad (2.51)$$

com

$$m = \left(\frac{\omega_{1p}}{\omega_{0e}} \right)^2 \quad \text{e} \quad \theta = - \frac{P_e A_e L}{\kappa \lambda_p} \left(\frac{ds}{dT} \right)_{LT} \phi. \quad (2.52)$$

$I(0)$ é o valor de $I(t)$ quando o tempo t ou θ é zero. Os parâmetros m e V são parâmetros geométricos do sistema e são determinados separadamente. Para maiores detalhes veja P. R. B. Pedreira (2005) [66].

A eq. (2.51) é a descrição analítica do efeito de lente térmica, que é utilizada para ajustar os dados experimentais. Trata-se de uma equação resolvida no tempo que fornece θ e t_c como grandezas físicas da amostra.

2.4.2 Descrição do experimento de lente térmica

Para a realização dos experimentos, utilizando-se a espectroscopia de lente térmica, fez-se uso do arranjo experimental no modo descasado, representado abaixo pela Figura 2.8.

Foram utilizados os lasers de Argônio, Coherent, modelo Innova 90 Plus com 6 Watts de potência nominal, como laser de excitação, e o laser de He-Ne, Uniphase, com 2 mW de potência nominal, como laser de prova.

Foram utilizados fotodiodos que possuem resposta linear para a variação de intensidade de luz, e com tempo de resposta da escala de microssegundos. O osciloscópio utilizado foi da marca Hewlett-Pachard, modelo 54615B, 500 MHz,

equipado com memória para armazenamento de dados. O fotodiodo P_1 foi usado como mecanismo de disparo para iniciar a aquisição dos dados a partir do início da formação da lente térmica.

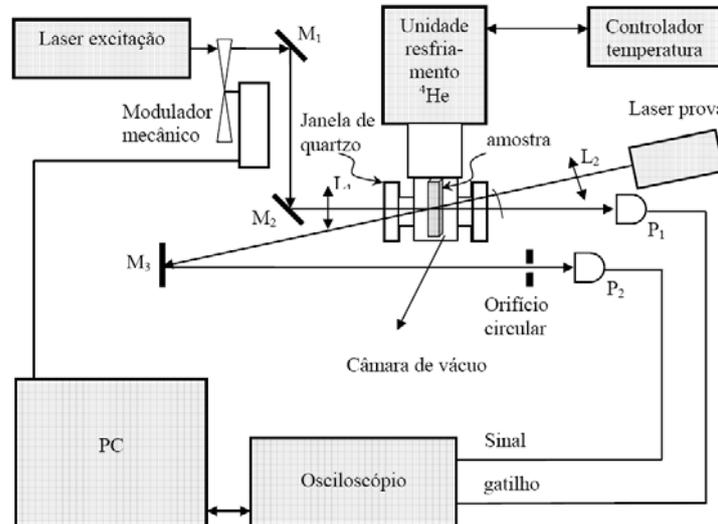


Figura 2.8 – Arranjo experimental da lente térmica. Os feixes de excitação e prova são gerados por um laser de Ar^+ e um laser de He-Ne, respectivamente. M_i , L_i e P_i são espelhos, lentes e fotodiodos, respectivamente. Neste arranjo, um criostato revestido por janelas de quartzo é utilizado para alterar a temperatura da amostra.

As amostras foram colocadas em uma unidade de resfriamento, como no arranjo experimental mostrado na Figura 2.8 para medidas em baixas temperaturas, ou em uma unidade de aquecimento elétrico utilizando resistores, para medida em altas temperaturas.

A variação de temperatura na amostra foi monitorada por um controlador de temperatura LakeShore 340. As lentes L_1 e L_2 são montadas sobre transladores XY para permitir um perfeito alinhamento dos dois feixes. Todo o sistema foi montado sobre uma mesa óptica, da marca Melles Griot. A incidência do laser de excitação sobre a amostra foi controlada por um obturador de luz da marca Melles Griot, acionado por sinais digitais provenientes da porta de comunicação paralela do microcomputador. O sistema de aquisição utilizado foi uma placa de comunicação GPIB (Ziathec, padrão IEEE488), comandada por instruções de código, executadas no ambiente gráfico Windows.

Para a realização dos experimentos, as seguintes instruções foram adotadas: a amostra é posicionada na cintura do feixe de laser de excitação e a aproximadamente 10 cm da cintura do feixe do laser de prova. Em seguida, por meio do espelho M_3 realizou-se o alinhamento de modo que o centro do feixe do laser de prova passe pela abertura circular colocada em frente ao fotodiodo P_2 . Maximiza-se então o sinal no detector, ajustando o espelho M_3 . Durante este processo, o feixe do laser de excitação fica interrompido devido a um obturador posicionado antes do espelho M_1 (na Figura

2.8, o obturador é o modulador mecânico). O próximo passo a ser seguido é fazer com que o feixe do laser de excitação passe através da amostra. Para que se obtenha um perfeito alinhamento, a lente L_1 é ajustada de modo que o feixe do laser de excitação passe pelo meio do feixe do laser de prova. Nesta fase, duas situações podem ocorrer: se a amostra apresentar um ds/dT negativo, o laser de prova torna-se mais divergente ao passar pela lente térmica da amostra e, portanto, o sinal no fotodiodo P_2 diminui; caso contrário, ou seja, para ds/dT positivo, o feixe torna-se mais convergente, aumentando o sinal no detector. Portanto, o processo de alinhamento consiste sempre em minimizar o sinal do laser de prova após passar pela lente térmica quando ds/dT for negativo, ou maximizá-lo, se ds/dT for positivo.

Uma vez obtido o alinhamento, o experimento no modo transiente pode ser realizado automaticamente, com o controle eletrônico do obturador. Ao abri-lo, o sinal gerado no detector é armazenado em função do tempo e, assim, uma curva transiente característica do tempo de formação da lente térmica é transferida para o computador. Um cuidado a ser tomado, é no sentido de minimizar o possível atraso na geração do sinal, devido à velocidade de abertura do obturador. Isto pode interferir nos valores dos dados do início do transiente, que é a região mais importante para o ajuste teórico dos dados obtidos. O obturador utilizado é composto por cinco lâminas que se abrem radialmente e, assim, é possível observar se o laser está centralizado no ponto de convergência das lâminas.

Capítulo 3

Anomalias no calor específico em temperaturas muito baixas ($T < 2$ K)

Neste capítulo, é discutido o comportamento do calor específico dos sólidos não-cristalinos na região de temperaturas muito baixas ($T < 2$ K). Uma aproximação teórica simples será apresentada para investigar esse comportamento, admitindo a possibilidade de que o calor específico possa ser descrito em analogia com a descrição utilizada para explicar a física do hélio superfluido. É proposto que o espectro de excitações do sistema em baixas temperaturas seja formado por dois gases ideais de quasi-partículas bosônicas. Um é o gás de fônons, que sempre está presente no espectro, levando à contribuição de Debye; o outro, que é muito importante em temperaturas abaixo de 1 K, é um gás de outras quasi-partículas bosônicas, cuja relação de dispersão é similar à proposta para o hélio líquido. Para explorar com mais detalhes essa analogia, será desenvolvida uma base teórica simples e geral para descrever o comportamento do calor específico dos sólidos não-cristalinos na região de baixas temperaturas seguindo um programa similar ao desenvolvido por Bogoliubov para um sistema de bósons interagentes.

3.1 Introdução

O comportamento anômalo das propriedades térmicas dos sólidos não-cristalinos em baixas temperaturas tem sido objeto de estudo desde a década de setenta [6]. Como já mencionado no Capítulo 1, a condutividade térmica e o calor

específico dos vidros diferem dos valores encontrados para os materiais cristalinos. Os resultados clássicos mostrados na Figura 3.1 evidenciam a significativa diferença entre o comportamento do calor específico da sílica vítrea e do quartzo cristalino.

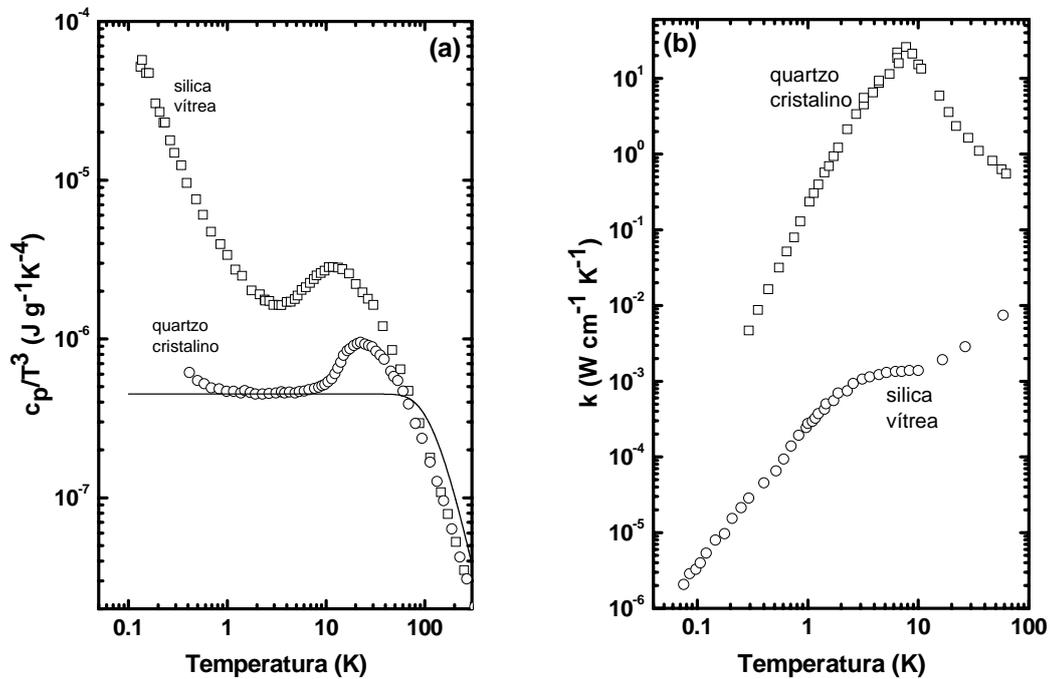


Figura 3.1 – (a) Calor específico $c_p(T)$ da sílica vítrea e quartzo cristalino [6] como uma função da temperatura T (c_p/T^3 por T). A curva pontilhada é o cálculo do calor específico do quartzo cristalino pelo modelo de Debye; (b) Condutividade térmica $\kappa(T)$ da sílica vítrea e do quartzo cristalino [6] como função da temperatura (escala logarítmica).

No passado, muitos autores buscaram estabelecer a natureza física das excitações elementares presentes nos sistemas vítreos. Seguindo a analogia do que é feito na física do hélio superfluido, Takeno e Goda [67,68] e, de uma maneira similar, Tanttala [69] propuseram uma nova contribuição para o calor específico de um sistema vítreo que é originada de uma densidade de estados extra produzida por excitações do tipo “róton”. Na realidade, Takeno e Goda [67,68] propuseram que, sob certas restrições, o comportamento do tipo fônon e róton das excitações como o observado no hélio superfluido é provável de existir em todos os sólidos não-cristalinos e líquidos. Nestes artigos [67,68] os autores mostraram que a desordem estrutural intrínseca em sólidos não-cristalinos é responsável pelas excitações do tipo fônon e róton nas vizinhanças do primeiro pico no fator de estrutura*. Similar à explicação proposta por Takeno e Goda [67,68], W. H. Tanttala [69] demonstrou que a

* O fator de estrutura é determinado experimentalmente por espalhamento inelástico de nêutrons, analisando a dependência da intensidade espalhada sobre a energia associada.

contribuição extra ao calor específico é proveniente de uma densidade de estados originada de excitações do tipo róton. Em seu modelo, os fônons não são utilizados para descrever o calor específico e a condutividade térmica dos vidros, e é proposto que todos os vidros e líquidos possuem uma nova excitação fundamental. Essa excitação seria formada em alguma região localizada de baixa ou alta densidade na matriz vítrea. Estas excitações teriam a propriedade de serem livres para se propagarem ao longo do material. O autor idealizou ainda [70,71] que um líquido ou vidro real seja composto por um “gás” de excitações, que seriam responsáveis pela explicação da maioria das anomalias encontradas nos sistemas vítreos e líquidos.

Apesar dessas importantes contribuições, uma explicação completa originada de excitações elementares para os dados do calor específico na região de temperaturas muito baixas é ainda necessária. Para explorar em mais detalhes a analogia com a física do hélio superfluido, neste trabalho discutimos a possibilidade de construir uma base simples e geral para entender o comportamento do calor específico com a temperatura, em temperaturas muito baixas. Este programa é similar ao desenvolvido por Bogoliubov [72] para um sistema de bósons interagentes. O ponto de partida foi a idéia fundamental de Landau em considerar um líquido quântico em baixa temperatura como um gás de excitações elementares, ou quasi-partículas. O programa original de Bogoliubov foi obter, microscopicamente, o espectro de quasi-partículas na representação de Landau. Mais precisamente, Bogoliubov tratou a suposição de Landau mostrando que o comportamento quântico do sistema macroscópico surge do espectro obtido para um sistema de N bósons fracamente interagentes [73].

Para verificar a validade de uma possível similaridade com o sistema vítreo, é proposto que o calor específico desses sistemas seja formado por dois termos: o primeiro corresponde a um calor específico dependente da temperatura como em um gás de Bose; enquanto o segundo corresponde à contribuição de Debye, ou seja, originada de um gás de fônons. Portanto, a hipótese central é que o espectro de excitações elementares em baixas temperaturas seja composto por dois gases de quasi-partículas: um gás de fônons e um gás ideal de possíveis “novas” quasi-partículas obedecendo a estatística de Bose-Einstein. Nessa construção, demonstra-se ser possível obter uma boa concordância [74,75] entre os dados experimentais e o comportamento com a temperatura do calor específico calculado. Essa concordância revela-se como uma indicação de que a estratégia de partir de um Hamiltoniano microscópico com alguma aproximação como a de Bogoliubov pode ser fundamental para determinar de uma maneira mais realista as excitações elementares em um sistema vítreo.

Esta parte do trabalho está organizada como segue. Na seção 3.2, serão revisados os principais argumentos do sistema de dois níveis, estendendo os comentários até uma tentativa de explicar o comportamento do calor específico em termos de es-

tados eletrônicos. Na seção 3.3, os primeiros modelos que abordaram o calor específico em baixas temperaturas baseados nas excitações do tipo fônons e rótons serão descritos. Para completar a discussão, serão apresentados os principais pontos da aproximação de Bogoliubov para determinar o espectro do hélio líquido a partir de um Hamiltoniano microscópico. A apresentação é ancorada no caráter semi-clássico da aproximação. Na seção 3.4, será discutida a relevância da analogia das propriedades térmicas dos sistemas vítreos em baixas temperaturas com as do hélio superfluido. Finalmente, na seção 3.5, apresentaremos algumas conclusões, discutindo a possibilidade de estabelecer um programa para investigação sistemática do espectro de sistemas vítreos em analogia com o que é adotado para o hélio superfluido na representação da teoria de Bogoliubov.

É importante ressaltar que os primeiros passos deste modelo foram dados e descritos em minha dissertação de mestrado [76].

3.2 Modelos predecessores

3.2.1 O Modelo de Tunelamento

As propriedades térmicas anômalas observadas nos sólidos amorfos em temperaturas muito baixas foram explicadas em 1971 por Anderson e colaboradores [12] e independentemente por Phillips [13] usando um modelo de tunelamento fenomenológico de um sistema de dois níveis. Neste modelo, a contribuição extra para o calor específico é explicada admitindo uma distribuição larga de energia (dois níveis) criada por uma desordem estrutural no sistema vítreo, ou seja, o vidro é considerado como um estado em que a configuração atômica é metaestável. Nessa configuração, é possível que um átomo ou grupo de átomos estejam em uma de duas posições de equilíbrio. Cada estado de tunelamento pode ser representado por uma partícula em um potencial duplo da forma mostrada na Figura 3.2.

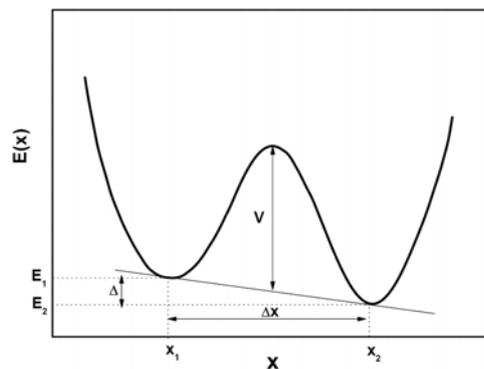


Figura 3.2 – Um potencial duplo.

O número de átomos que contribui para o processo de tunelamento, em baixas temperaturas, é apenas uma pequena fração do total. Os outros estão essencialmente imóveis para temperaturas menores que a temperatura da transição vítrea, T_g .

Nesta aproximação, o Hamiltoniano completo, que representa um sistema de dois níveis, consistindo de um estado fundamental em dois poços de energias locais, pode ser escrito como:

$$H = H_1 + H_2 = \begin{bmatrix} E_1 + \hbar\omega_1 & \hbar\omega_0 e^{-\lambda} \\ \hbar\omega_0 e^{-\lambda} & E_2 + \hbar\omega_2 \end{bmatrix}. \quad (3.1)$$

Em (3.1), H_i são os Hamiltonianos individuais dos poços, E_i as energias dos mínimos, $\hbar\omega_i$ são as energias de movimento de ponto zero em torno dos mínimos, $\hbar\omega_0$ é uma energia da ordem daquela de ponto zero, e o fator $e^{-\lambda}$ representa a superposição entre as funções de onda dos dois poços de potencial. Os dois estados de energias mínimas estão separados por uma diferença de energia $2E$, com $E^2 = (\Delta^2 + \Delta_0^2)^{1/2}$.

O modelo de tunelamento mostra que a distribuição assimétrica de energia Δ e o elemento de matriz Δ_0 são dados pela probabilidade de transição

$$P(\Delta, \Delta_0) = \frac{\bar{P}}{\Delta_0}, \quad (3.2)$$

com \bar{P} sendo uma constante. Essa suposição leva diretamente a uma contribuição do tipo Schottky para a capacidade térmica, e ainda, se a densidade dos estados de tunelamento for constante, ou seja, $n(\Delta E) = \text{constante}$, o calor específico pode ser escrito como:

$$\begin{aligned} c_v &= k_B \int_0^\infty n(\Delta E) \left(\frac{\Delta E}{k_B T} \right)^2 \left\{ \frac{\exp\left(-\Delta E / k_B T\right)}{\left[1 + \exp\left(-\Delta E / k_B T\right)\right]^2} \right\} d(\Delta E) \\ &= \frac{\pi^2}{6} n(0) k_B^2 T. \end{aligned} \quad (3.3)$$

Em (3.3), $n(\Delta E)$ é a densidade de níveis por unidade de volume e por unidade de ΔE , que pode ser não-nula e contínua na vizinhança de $\Delta = 0$. Os outros termos no integrando são devidos aos sistemas de dois níveis (pico de Schottky). O fato de a densidade de estados ser constante não explica o calor específico experimental, que varia com $T^{1+\xi}$, com $0 < \xi \leq 0.5$. Esta discrepância foi contemplada fazendo $n(\Delta E) \approx \Delta E^\xi$.

O modelo de tunelamento é questionado em vários aspectos [77]. Embora a física do sistema de dois níveis concorde bem com os dados experimentais, incluindo a

dependência com a temperatura da absorção no infravermelho longínquo, ainda não há uma descrição microscópica satisfatória sobre os mecanismos responsáveis pelos estados de tunelamento, o que asseguraria a universalidade associada com os sistemas desordenados. Em outras palavras, é difícil compreender porque tudo que seja aleatoriamente desordenado apresenta propriedades físicas semelhantes. Deve realmente haver uma boa razão para a grande similaridade entre as propriedades térmicas dos diversos tipos de materiais desordenados.

3.2.2 A analogia com os estados eletrônicos

Na aproximação feita pelo modelo de tunelamento é suposto que o tunelamento ocorra fundamentalmente por estados de defeitos, íons ou tunelamento atômico. Infelizmente, a real existência dos sistemas de dois níveis não foi demonstrada por modelos estruturais do estado vítreo [78]. Além disso, uma explicação em termos de estados eletrônicos, que geraria uma contribuição para c_v com T , como em um metal, é difícil de ser justificada.

Em alguns vidros metálicos [79], contudo, as propriedades térmicas em temperaturas muito baixas são similares ao comportamento anômalo observado em vidros isolantes. No entanto, no calor específico, a contribuição total é predominantemente devido aos estados eletrônicos normais. Porém, uma contribuição referente aos fônons e uma adicional, cuja variação é aproximadamente linear com a temperatura, são observadas. Portanto, é possível que a contribuição extra ao calor específico dos vidros metálicos não possa ser explicada em termos do modelo de tunelamento, pois a contribuição dos estados eletrônicos tem a mesma origem do que aquela dos estados de tunelamento.

3.3 Modelos com excitações do tipo fônon e róton

Como ressaltado anteriormente, algumas propriedades de líquidos e sólidos desordenados foram explicadas com base na existência de possíveis novas excitações elementares [67-71,80-83], as quais, para o caso dos sólidos não-cristalinos, leva a uma densidade de estados extra. A base das novas excitações foi usada, pela primeira vez, para explicar as propriedades térmicas do hélio líquido em temperaturas muito baixas [82,83]. Essas excitações foram levadas ao contexto de outros líquidos e sólidos não-cristalinos [67-69]. A seguir, serão apresentadas algumas aproximações teóricas que utilizam essas excitações para descrever propriedades térmicas de sólidos e líquidos em baixas temperaturas.

3.3.1 Excitações elementares no hélio líquido

Em temperaturas muito baixas, perto do zero absoluto, alguns materiais aparentam ter seu comportamento ondulatório, ou seja, seu comprimento de onda quântico, levado para a escala macroscópica. Esta tendência em ampliar o comprimento de onda culmina em um notável fenômeno conhecido como “condensação de Bose-Einstein” (CBE).

A CBE foi originalmente prevista em 1925 por Einstein que, partindo do trabalho de S. N. Bose, demonstrou que se um sistema de partículas com spin inteiro (bósons) puder ser resfriado a temperaturas muito baixas, o número de estados energéticos disponíveis decresce. Eventualmente uma transição de fase pode ocorrer e as partículas poderão repentinamente condensar-se em um estado notável, no qual todos os átomos terão exatamente a mesma energia mínima (estado fundamental).

A transição de fase, que ocorre em T_c (temperatura crítica), apresenta um tratamento teórico exato por meio da estatística de Bose-Einstein. Um gás ideal de partículas bosônicas (um gás ideal de Bose-Einstein) tem um comportamento peculiar em baixas temperaturas. Abaixo de T_c , o calor específico comporta-se como $c_V \sim T^{3/2}$. Acima de T_c , o calor específico tende a valores constantes, como mostra a Figura 3.3 (a).

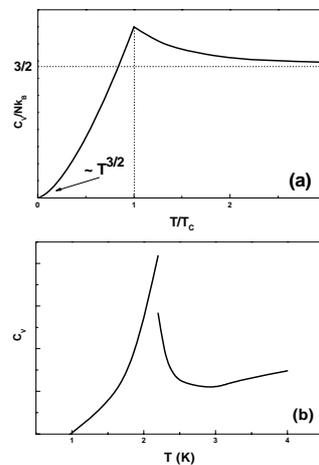


Figura 3.3 – (a) Calor específico de um gás de Bose-Einstein próximo de T_c e (b) c_V do hélio líquido em torno do ponto λ .

O calor específico de um gás de Bose-Einstein em torno de T_c é similar ao comportamento observado para o hélio líquido próximo do “ponto lambda” que ocorre em 2,19 K, como mostra a Figura 3.3 (b). Em 1938, F. London [81] sugeriu que a superfluidez pudesse ser a manifestação da condensação bosônica nos átomos de hélio. Entretanto, como as interações entre os átomos de hélio são fortes, o hélio líquido não pode ser tratado como um gás ideal de Bósons, mas talvez parte da

explicação para o ponto λ envolva a condensação de Bose-Einstein. Esse ponto ainda é objeto de grande interesse até hoje [73].

O Hélio líquido abaixo do ponto λ (He II), ou Hélio superfluido, exibe muitas propriedades interessantes. Além de a condutividade térmica ser infinita na transição, como mostra a descontinuidade na Figura 3.3 (b), também apresenta viscosidade zero (sob certas condições) ou superfluidez. Essas anomalias podem ser explicadas se for admitindo que o He II seja composto por uma mistura de dois fluidos, um com viscosidade nula e densidade ρ_s , e outro com viscosidade normal e densidade ρ_n . Muitas propriedades do He II podem ser explicadas em termos do modelo de dois fluidos. O movimento dos dois fluidos no He II leva a um tipo de resultado não usual, como algum tipo de onda que propaga difusamente as flutuações de temperatura (chamado de segundo som). Além disso, as propriedades termodinâmicas são fortemente relacionadas com as hidrodinâmicas: por exemplo, a energia livre de Gibbs é proporcional ao quadrado da velocidade relativa entre os dois fluidos.

A teoria fenomenológica utilizando o conceito de dois fluidos foi introduzida por L. Tisza [82] em 1938 e, de outra forma, por L. D. Landau [83] em 1941. A teoria de Landau aborda o problema com mais rigor, admitindo que todo o fluido é superfluido no zero absoluto. O sistema de partícula fortemente interagentes (átomos de He) é substituído por um conjunto de excitações elementares ou quasi-partículas não (ou fracamente) interagentes. Quando a temperatura é reduzida, a componente normal da densidade se anula, e a parte térmica fica inteiramente descrita em termos dessas novas excitações elementares do superfluido. Em temperaturas muito baixas ($T < 1\text{ K}$) essas excitações são os “fônons”, em temperaturas mais altas, próximo da temperatura de transição, a densidade superfluida tende a zero enquanto a densidade normal aproxima-se da densidade do líquido, e conseqüentemente quasi-partículas mais complexas, denominadas “rótons”, são excitadas. A idéia essencial de Landau é que o estado excitado do sistema macroscópico tem energia mínima de $E = \hbar\omega$ e momento $P = \hbar k$ o qual pode ser representado por um espectro de excitações (curva de dispersão) como mostrado esquematicamente na Figura 3.4.

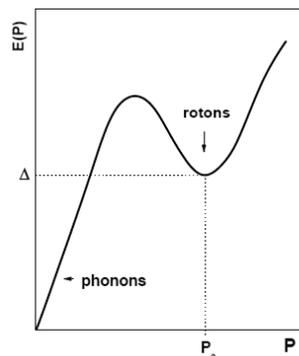


Figura 3.4 – Diagrama esquemático do espectro de excitações do He II.

A curva de dispersão é composta por dois regimes. Há um regime acústico $E(P) = cP$, no qual as excitações são fônons (c é a velocidade do som), e um segundo regime, no qual as excitações são rótons e as energias são dadas por

$$E(P) = \Delta + \frac{(P - P_0)^2}{2m^*}. \quad (3.4)$$

Em (3.4), Δ é uma constante e m^* é alguma massa efetiva. A curva de dispersão concorda plenamente com medidas modernas de $E(P)$ usando espalhamento inelástico de nêutrons [84]. Os dois ramos são substituídos por um ramo simples com uma parte linear, um máximo, e um mínimo. As excitações elementares próximas da origem são os fônons, e próximas do mínimo são os rótons, como mostra a Figura 3.4.

Nesta aproximação, os parâmetros livres são Δ e m^* , que podem ser obtidos ajustando os dados medidos do calor específico do líquido, podendo ser usados para calcular a fração normal e a superfluida do líquido como uma função da temperatura. Landau [83] enfatizou a importância da forma finita da curva de dispersão na origem, ao contrário do comportamento do gás ideal de Bose. Uma consequência disso é a velocidade crítica, abaixo do qual o fluxo do hélio cessa. De acordo com o ponto de vista de Landau, pode-se imaginar o segundo som como uma densidade de ondas no gás de fônons. Tisza associou o segundo som mais com a componente superfluida do que com a normal (fônons). Por enquanto, há uma controvérsia sobre este ponto, mas experimentos têm mostrado a supremacia da teoria de Landau.

Resumindo, a existência de excitações elementares com um espectro específico, ou seja, fônons e rótons é o mecanismo chave para entender um grande número de resultados experimentais relacionados com o comportamento quântico do ^4He líquido em baixas temperaturas.

3.3.2 A teoria de Bogoliubov

Em 1947, Bogoliubov [72,85], propôs uma teoria microscópica para tratar um sistema de bósons interagentes, e apresentou uma solução para o problema na aproximação de acoplamento fraco. Neste contexto, uma relação de dispersão aproximada foi obtida de cálculos microscópicos. Revisaremos essa aproximação discutindo sua possível relevância para a análise das propriedades dos sólidos não-cristalinos em baixas temperaturas. Para simplificar a discussão sobre o modelo, consideraremos que os bósons em um estado líquido interajam por meio de um potencial repulsivo da forma:

$$V(r - r') = \lambda \delta(r - r'), \quad (3.5)$$

em que λ é uma constante de acoplamento que mede a intensidade do potencial. Essa forma para o potencial tem a vantagem de corresponder, classicamente, a uma teoria escalar $\lambda |\phi|^4$, que pode ser mais facilmente analisada.

Para um sistema de N bósons interagentes em uma caixa de volume V , o Hamiltoniano pode ser escrito como

$$H = \frac{1}{2m} \int d^3r \bar{\nabla} \Psi^\dagger(r) \cdot \bar{\nabla} \Psi(r) + \frac{1}{2} \iint d^3r d^3r' \Psi^\dagger(r) \Psi^\dagger(r') V(r-r') \Psi(r) \Psi(r'). \quad (3.6)$$

Por simplicidade, adotamos nesta seção $\hbar = 1$. Os operadores $\Psi(r)$ e $\Psi^\dagger(r)$ obedecem a relação de comutação

$$[\Psi(r), \Psi^\dagger(r')] = \delta(r-r'). \quad (3.7)$$

As equações de movimento para os bósons são dadas pela equação de Heisenberg, na forma: $\partial_t \Psi = i[H, \Psi]$. São elas:

$$\begin{aligned} i\partial_t \Psi &= -\frac{1}{2m} \nabla^2 \Psi + \lambda \Psi^\dagger \Psi \Psi \\ i\partial_t \Psi^\dagger &= -\frac{1}{2m} \nabla^2 \Psi^\dagger + \lambda \Psi^\dagger \Psi^\dagger \Psi, \end{aligned} \quad (3.8)$$

com (3.5) tendo sido usada. A aproximação de Bogoliubov consiste em reinterpretar o caráter operatorial do Ψ e Ψ^\dagger . De fato, Ψ e Ψ^\dagger podem ser decompostos na forma

$$\Psi(r) = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_k a_k e^{ik \cdot r} \quad \text{e} \quad \Psi^\dagger(r) = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_k a_k^\dagger e^{-ik \cdot r},$$

ou seja, em termos dos operadores de criação e aniquilação a_k e a_k^\dagger . Para ser mais específico, passemos a considerar um gás de Bose no zero absoluto de temperatura. Nesse caso, todas as partículas serão condensadas no estado fundamental (para o qual $k = 0$). Seja $|\Phi_0\rangle$ a função de onda do estado fundamental. O efeito da atuação dos operadores de criação e aniquilação sobre o estado fundamental é:

$$\begin{aligned} a_0^\dagger |\Phi_0(N)\rangle &= \sqrt{N+1} |\Phi_0(N+1)\rangle \\ a_0 |\Phi_0(N)\rangle &= \sqrt{N} |\Phi_0(N-1)\rangle. \end{aligned} \quad (3.9)$$

É claro que os operadores de criação e aniquilação obedecem a relação de comutação

$$[a_0, a_0^\dagger] = 1.$$

Contudo, desde que N seja grande, uma boa aproximação é considerar que $N_0 \gg 1$, ou seja, o número de ocupação do estado fundamental (ainda na presença de uma interação) é muito grande. Neste caso, os estados que diferem por uma partícula são os mesmos e os operadores a_0 e a_0^\dagger podem ser substituídos por números c :

$$a_0 = a_0^\dagger \simeq \sqrt{N_0}. \quad (3.10)$$

De fato, na presença de interações, o quadro geral muda um pouco: ainda no zero absoluto há um pequeno número de estados excitados. Essas excitações, ou quasi-partículas, não são estados de uma partícula, mas excitações coletivas do sistema. Podemos dizer, então, que as interações são responsáveis pela redução da população no condensado. Assim, se a redução for pequena, a aproximação (3.10) será boa.

Como consequência da aproximação descrita, o operador Ψ , na aproximação semi-clássica [86], pode ser escrito em duas partes:

$$\Psi(r) = \phi + \xi. \quad (3.11)$$

ϕ é um campo clássico (ou seja, sem caráter operatorial) correspondendo a solução que representa o condensado e ξ é a correção quântica (a ser considerada até primeira ordem) para as excitações do sistema (ou seja, quasi-partículas). Quando (3.11) é substituída em (3.8) é obtida a seguinte relação linear entre ξ e ξ^\dagger :

$$\begin{aligned} i\partial_t \xi^\dagger &= \frac{1}{2m} \nabla^2 \xi^\dagger - 2\lambda \phi^* \phi \xi^\dagger - \lambda \phi^{*2} \xi \\ -i\partial_t \xi &= \frac{1}{2m} \nabla^2 \xi - 2\lambda \phi^* \phi \xi - \lambda \phi^{*2} \xi^\dagger. \end{aligned} \quad (3.12)$$

Nas equações acima, temos, em uma descrição semi-clássica, as seguintes interações: (1) interações entre partículas no condensado, representado pelo campo ϕ , e (2) interações entre uma partícula, fora do condensado, com o condensado, sendo representado pelo caráter linear das equações de movimento para ξ .

Para descrever o hélio líquido (e também um sistema com um estado fundamental e um estado excitado) podemos modificar o Hamiltoniano original (3.6) de maneira a obter um estado fundamental para o qual $\phi = \sqrt{\rho}$, com ρ sendo a densidade uniforme do condensado (ou a densidade do estado fundamental). Portanto, podemos introduzir um potencial químico de modo que mude o zero de energia. Isso pode ser realizado fazendo a seguinte substituição

$$H \rightarrow H - \int d^3r \Psi^\dagger(r) V_{\text{ext}} \Psi(r) V_{\text{ext}}, \quad (3.13)$$

com $V_{\text{ext}} = \lambda\rho$ sendo o potencial químico (como consequência, isso representa também uma simulação de uma cauda atrativa para o potencial). As equações para o movimento (3.12) podem ser reescritas como

$$\begin{aligned} i\partial_t \xi^\dagger &= \frac{1}{2m} \nabla^2 \xi^\dagger - \lambda\rho(\xi^\dagger + \xi) \\ -i\partial_t \xi &= \frac{1}{2m} \nabla^2 \xi - \lambda\rho(\xi + \xi^\dagger). \end{aligned} \quad (3.14)$$

A solução tem a forma:

$$\begin{aligned} \xi^\dagger &= \sum_k [u_k(r) A_k^\dagger e^{i\omega t} + v_k(r) A_k e^{-i\omega t}] \\ \xi &= \sum_k [u_k^*(r) A_k e^{-i\omega t} + v_k^*(r) A_k^\dagger e^{i\omega t}], \end{aligned} \quad (3.15)$$

A_k e A_k^\dagger não são os operadores de criação e aniquilação introduzidos anteriormente, mas sim, combinação linear deles. Na realidade, eles são operadores de criação e aniquilação das quasi-partículas. Essas quasi-partículas são naturalmente bosônicas. Portanto, se aplicarmos a transformação de Bogoliubov

$$\begin{aligned} A_k &= u a_k - v a_k^\dagger \\ A_k^\dagger &= u a_k^\dagger - v a_k, \end{aligned} \quad (3.16)$$

e se $u^2 - v^2 = 1$, obtemos

$$[A_k, A_k^\dagger] = 1.$$

Substituindo (3.15) e (3.16) em (3.14) obtemos

$$\begin{aligned} -\omega u(r) &= \frac{1}{2m} \nabla^2 u(r) - \lambda\rho [u(r) + v^*(r)] \\ \omega v^*(r) &= \frac{1}{2m} \nabla^2 v(r) - \lambda\rho [u(r) + v^*(r)]. \end{aligned} \quad (3.17)$$

A solução terá a forma

$$\begin{aligned} u(r) &= u e^{ik \cdot r}, \\ v^*(r) &= v e^{ik \cdot r}. \end{aligned} \quad (3.18)$$

E, novamente usando o fato que $u^2 - v^2 = 1$, pode-se deduzir que (3.16) implica

$$\omega(k) = \sqrt{\frac{k^4}{4m^2} + \lambda\rho \frac{k^2}{m}}. \quad (3.19)$$

Este é o espectro de excitações obtido pela teoria de Bogoliubov quando o potencial tem a forma (3.5). Quando $|k|$ é muito pequeno, as excitações elementares de longo comprimento de onda tem energia

$$\omega(k) \simeq \sqrt{\frac{\lambda\rho}{m}} |k| = c |k|, \quad (3.20)$$

em que $c = \sqrt{\lambda\rho/m}$ é a velocidade do som no zero absoluto de temperatura. Essas excitações são os fônons, e este é um bom resultado, que concorda bem com os dados experimentais do líquido em temperaturas muito baixas. No limite oposto, para comprimentos de onda muito curtos, obtemos

$$\omega(k) \simeq \frac{k^2}{2m} + \lambda\rho, \quad (3.21)$$

Ou seja, o espectro tem a forma do espectro de partículas livres.

Sem particularizar a análise para o caso do potencial (3.5), a relação de dispersão obtida na representação da teoria de Bogoliubov tem a forma:

$$w(k) = \sqrt{\frac{k^4}{4m^2} + v(k)\rho k^2}, \quad (3.22)$$

com

$$v(k) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int V(r) e^{ik \cdot r} d^3r, \quad (3.23)$$

sendo a transformada de Fourier do potencial.

O programa de Bogoliubov mostrou que o comportamento quântico de um sistema macroscópico de N átomos é o espectro de um Hamiltoniano microscópico análogo ao proposto por Landau [73]. O ponto de partida desse programa foi encontrar um mecanismo físico que favorecesse o movimento coletivo no hélio por meio de algum tipo de ordenamento ou coerência, como nos cristais. Esse mecanismo foi a condensação de Bose-Einstein. A idéia chave é então que o sistema seja formado por um estado macroscopicamente ocupado e as interações entre os átomos transformarão as excitações individuais em excitações coletivas com um espectro do tipo Landau.

No ordenamento cristalino, os átomos suprimem seus deslocamentos individuais em favor dos movimentos coletivos cujas manifestações quânticas são os fônons. No sistema cristalino essa ordem é suficiente para descrever o seu comportamento térmico em baixas temperaturas. Se esse for metálico, outra contribuição, proveniente

te do princípio de exclusão de Pauli é levada em conta, mas o quadro geral é determinado pelo movimento coletivo.

No caso do material vítreo a situação é mais complexa. De fato, a análise das propriedades térmicas em baixas temperaturas indica a necessidade de considerar a presença de excitações elementares do tipo bosônica. A possível conexão entre as idéias lançadas acima e o sistema não cristalino será discutido nas seções 3.4 e 3.5.

3.3.3 O trabalho de Takeno e Goda

A primeira tentativa de investigar as propriedades térmicas dos sistemas vítreos usando alguma analogia com o que é adotado na física do hélio superfluido foi feita por Takeno e Goda [67,68]. Os autores sugeriram que sob certas condições o comportamento do tipo fônon e róton das excitações como observado no hélio líquido é plausível em sistemas de estruturas desordenadas (sólidos não-cristalinos e líquidos). Nesses artigos [67,68], eles mostraram que a estrutura desordenada inerente em sólidos não-cristalinos é responsável pelo comportamento do tipo fônon e róton das excitações nas vizinhanças do primeiro pico no fator de estrutura. Na realidade, há uma relação entre a dispersão e o grau de ordenamento local.

A desordem estrutural do sistema é discutida em termos de uma matriz dinâmica efetiva com uma função fonônica média (função de Green) sobre as configurações espaciais dos átomos. De acordo com os artigos [67,68], a matriz dinâmica (aproximação quase-cristalina) dando as auto-freqüências dos fônons como uma função do vetor de onda k em um sólido não cristalino, composto de átomos de uma única espécie, é dada por

$$D = (\rho/M) \int dR g_2(R) \nabla \nabla v(R) [1 - e^{ikR}]. \quad (3.24)$$

Aqui, M é a massa atômica e ρ é a densidade de átomos. $v(R)$ é o potencial descrevendo as interações entre os pares de átomos, e $g_2(R)$ é a função correlação para a distribuição de átomos no sólido. Os resultados qualitativos obtidos por tal cálculo é que uma desordem parcial caracterizando os sólidos não-cristalinos leva a um gap de freqüência Δ_l na curva de dispersão de fônons em um valor k correspondendo ao primeiro pico no fator de estrutura. Ainda, a quantidade Δ_l decresce com o crescimento da ordem local e eventualmente anula-se no limite de ordenamento completo correspondente a uma rede cristalina.

O resultado obtido pode explicar o comportamento do calor específico dos sólidos não-cristalinos em baixas temperaturas, assumindo que a freqüência em excesso no espectro $\rho_l(\omega)$ é praticamente independente de ω acima e nas proximidades de Δ_l . A aproximação sobre $\rho_l(\omega)$ é feita na forma

$$\rho_l(\omega) = \begin{cases} A\omega^n, & \omega < \omega_1 \\ A\omega_1^n, & \omega > \omega_1, \end{cases} \quad (3.25)$$

Sendo que A é uma constante, e $n > 1$. $\omega_l(k)$ é a frequência dos fônons longitudinais, e, nas vizinhanças de $k = k_0$, o qual o mínimo (tipo róton) toma lugar, é da mesma forma que o proposto para o espectro do róton no hélio líquido estudado por Landau (como discutido na seção 3.3.1). Com essa hipótese, o excesso no calor específico ΔC_V pode ser calculado como segue:

$$\begin{aligned} \Delta C_V &= \frac{k_B^2}{\hbar} A \omega_1^n T \int_0^{\theta/T} \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2} dx + \frac{k_B^2}{\hbar} AT \\ &\times \int_0^{\theta_1/T} \left[\left(\frac{k_B T}{\hbar} \right)^n x^n - \omega_1^n \right] \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2} dx. \end{aligned} \quad (3.26)$$

Aqui, $\theta_1 = \hbar \omega_1 / k_B$ e θ são temperaturas correspondentes à frequência de corte de $\rho_l(\omega)$ na região $\omega > \omega_1$. Em temperaturas muito baixas, a quantidade θ/T tende ao infinito. Assim, o primeiro termo na equação (3.26) fornece o excesso no calor específico proporcional a T . O segundo termo depende sensivelmente de θ_1 e n , e para valores suficientemente pequenos de θ_1 com relação à T pode ser desprezado quando comparado com o primeiro termo.

3.3.4 O trabalho de Tanttilla

Similarmente ao modelo proposto por Takeno e Goda [67,68], W. H. Tanttilla [69] demonstrou que a anomalia no calor específico em baixas temperaturas estaria associado a uma densidade de estados de excitações do tipo róton extra. Neste tratamento, os fônons não são usados para descrever o calor específico e a condutividade térmica dos sistemas vítreos, e é proposto que todos os líquidos e vidros possuem uma nova excitação fundamental. Essa excitação seria formada em alguma região localizada de baixa ou alta densidade de massa na matriz vítrea. Estas excitações teriam a propriedade de serem livres para se propagarem ao longo do material. O autor admitiu [70,71] um líquido real, ou vidro, como sendo composto de um gás de excitações. Essas excitações explicariam a maioria das propriedades dos sólidos e líquidos.

O tratamento teórico empregado é similar ao feito por Landau [83] para os rótons no hélio líquido (veja seção 3.3.1). Tanttilla assume que a contribuição para o calor específico vem apenas das excitações, e que os fônons apenas absorvem a energia liberada pelas excitações. Assim, o calor específico, utilizando a relação de dispersão como na seção 3.3.1 é aproximadamente dado por

$$\begin{aligned}
c_p = & V \left(\frac{k_B m^*}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} e^{-T_V/\bar{T}} \varepsilon_V T^{1/2} \left[3 + \frac{T_V}{T} + \frac{15}{4} \frac{T}{T_V} + \dots \right. \\
& \left. \dots + \frac{e^{-T_V/T}}{2^{3/2}} \left(\frac{15}{4} + 2 \frac{T_V}{T} + \frac{15}{8} \frac{T}{T_V} \right) \right], \tag{3.27}
\end{aligned}$$

com $\varepsilon_V = k_B T_V$ representado a energia de formação das excitações e m^* a massa efetiva. O ajuste obtido com a equação (3.27) concorda bem com os dados experimentais de 3 K até 25 K, embora não descreva a região de $T < 1\text{ K}$. O autor afirma que isso se dá pelo fato que as excitações são eliminadas por uma interação de segunda ordem (Raman) com os fônons presentes. Assim, quando a temperatura é abaixada esses processos são reduzidos consideravelmente (com T). Dessa forma, pode provocar um equilíbrio não térmico no excesso do número de excitações N_L , que pode contribuir para um c_p independente da temperatura em baixas temperaturas. Se N_L se fixa (um estado ligado, por simplicidade) com energia de ligação $k_B \delta$, o número de excitações que não estão presas e portanto livres para conduzir é

$$N_F = \frac{N_L T^{3/2}}{G e^{\delta/T} + T^{3/2}}, \tag{3.28}$$

com $G = N_T / (m^* k_B / 2\pi\hbar^2)^{3/2} V$. Assim, a energia U dessas excitações livres é

$$U = N_F k_B \left(\frac{3}{2} T + \delta \right). \tag{3.29}$$

Deste modo, a condutividade térmica κ pode ser calculada usando G e δ como parâmetros, e o resultado, levando em conta que o livre caminho médio decresce 30%, quando a temperatura é abaixada, é próximo do observado nos dados experimentais ($\kappa \propto T^{1,85}$). Dividindo a condutividade térmica pela velocidade do som (que varia com $T^{1/2}$), a dependência com a temperatura de c_p é $T^{3/2}$.

A contribuição $T^{3/2}$ para o calor específico é, entretanto, característica do calor específico de sistemas bosônicos. Esse termo corresponde ao comportamento de um gás ideal de Bose em temperaturas muito baixas. Deste modo, propusemos [74] uma teoria fenomenológica similar, no contexto das excitações elementares do tipo fônon e róton, para explicar as propriedades térmicas dos sólidos não-cristalinos em baixas temperaturas.

3.4 Nossa proposta: uma descrição baseada nas quasi-partículas

Em geral, o comportamento do calor específico em baixas temperaturas medido em vidros abaixo de 1K pode ser aproximado por [87]

$$c = a_1 T^\nu + a_2 T^3 + a_D T^3, \tag{3.30}$$

em que, os a 's são constantes, independentes da temperatura T [88]. Na equação (3.30) o terceiro termo é a contribuição de Debye e o primeiro termo é tal que $1.2 < \nu < 1.5$; o segundo termo é a dependência T^3 em excesso no calor específico, cuja origem não é precisamente conhecida. Neste caso, nota-se que há um excesso na densidade de estados $g(\omega)$ sobre o comportamento cristalino como proposto por Debye [89]. Uma expressão desse tipo ajusta-se bem com os dados experimentais, de forma que o valor preciso de ν não é bem definido. Portanto, os fatos mencionados indicam que três importantes contribuições devem ser consideradas para explicar o comportamento do calor específico de materiais não-cristalinos em baixas temperaturas, apontando para a possibilidade de se estabelecer, com embasamentos físicos, uma forma universal para o comportamento do calor específico desses materiais nessa região de temperatura.

3.4.1 Primeira aproximação

Uma primeira tentativa para obter uma descrição do calor específico com o comportamento mostrado na equação (3.30) é propor que, para um sistema com N átomos em baixa temperatura, a densidade de estados tem a forma [74]

$$g(\omega) = a\omega^2 + b\omega^\mu, \quad (3.31)$$

Em (3.31), μ é um número positivo, a e b são parâmetros ajustáveis do material. Fazendo a normalização, como proposto no modelo de Debye, ou seja, $\int_0^{\omega_D} g(\omega) d\omega = 3N$, obtemos

$$g(\omega) = \frac{9N}{\omega_D^3} \omega^2 - \frac{3b\omega_D^{\mu-2}}{\mu+1} \omega^2 + b\omega^\mu. \quad (3.32)$$

O primeiro termo vem da quantização das vibrações harmônicas da rede, ou seja, dos fônons de baixa frequência. Esse é o termo usual de Debye, no qual ω_D é a frequência de corte de Debye. Os outros dois termos juntos geram a contribuição extra à densidade de estados; o segundo termo é responsável pelo excesso T^3 mencionado acima, enquanto o terceiro termo leva a contribuição fundamental para explicar o comportamento do calor específico em baixas temperaturas. Em princípio, para $1 \leq \mu \leq 2$, um termo deste tipo pode ser característico de algumas excitações elementares de longo comprimento de onda ou de baixa energia. Isto explica por que o papel destas excitações é relevante apenas em baixa temperatura. O calor específico pode ser determinado como:

$$c_v = k_B \int_0^{\omega_D} \frac{(\beta\omega\hbar)^2 e^{\beta\omega\hbar}}{(e^{\beta\omega\hbar} - 1)^2} g(\omega) d\omega, \quad (3.33)$$

com $\beta = 1/k_B T$. Substituindo a equação (3.32) em (3.33), podemos facilmente resolver a integral, obtendo:

$$c_v = 9Nk_B \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 I_2 - \frac{3bk_B}{\mu+1} \left(\frac{k_B \Theta_D}{\hbar} \right)^{\mu+1} \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 I_2 + bk_B \left(\frac{k_B T}{\hbar} \right)^{\mu+1} I_\mu. \quad (3.34)$$

Em (3.34), $I_\alpha(T) = \int_0^{\Theta_D/T} x^{\alpha+2} e^x (e^x - 1)^{-2} dx$, e $\Theta_D = \hbar \omega_D / k_B$ é a temperatura de Debye. O limite superior da integral $I_\alpha(T \rightarrow 0)$, em temperaturas muito baixas, tende para infinito e I_α apresenta valores constantes. Assim, a equação (3.34) torna-se analítica nesse intervalo de temperatura.

Com o formalismo apresentado, podemos aplicá-lo à análise de alguns dados experimentais do calor específico de sistemas vítreos. Na Figura 3.5, o calor específico, obtido por Zeller e Pohl [6], é mostrado em função da temperatura. A linha pontilhada representa os valores teóricos obtidos com a Eq. (3.34) com $\mu = 1/2$, o qual gera uma contribuição, em baixas temperaturas, proporcional a $T^{3/2}$.

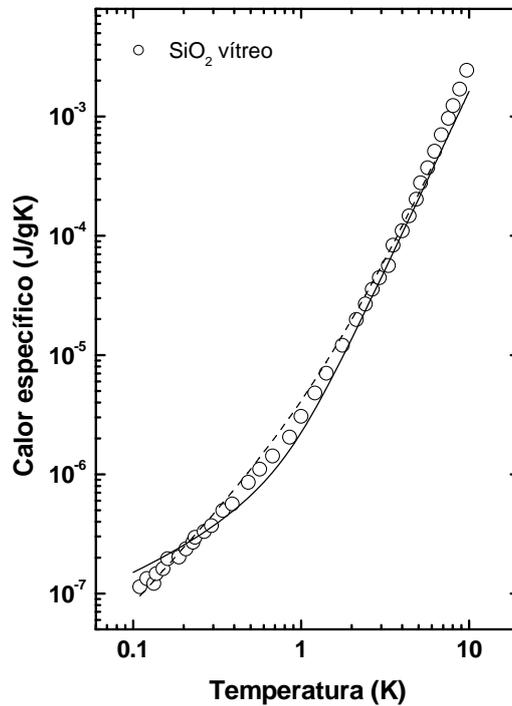


Figura 3.5 – Calor específico do SiO₂ vítreo em função da temperatura. Dados experimentais obtidos por Zeller e Pohl [6]. A linha pontilhada representa o melhor ajuste obtido pela equação (3.34) com $\mu = 1/2$ e $b = 0.85 \text{ s}^{3/2} \text{ g}^{-1}$. A linha contínua representa o melhor ajuste obtido com a Eq. (3.39), apresentada mais adiante, com $a_D = 1.63 \times 10^{-6} \text{ J/gK}$.

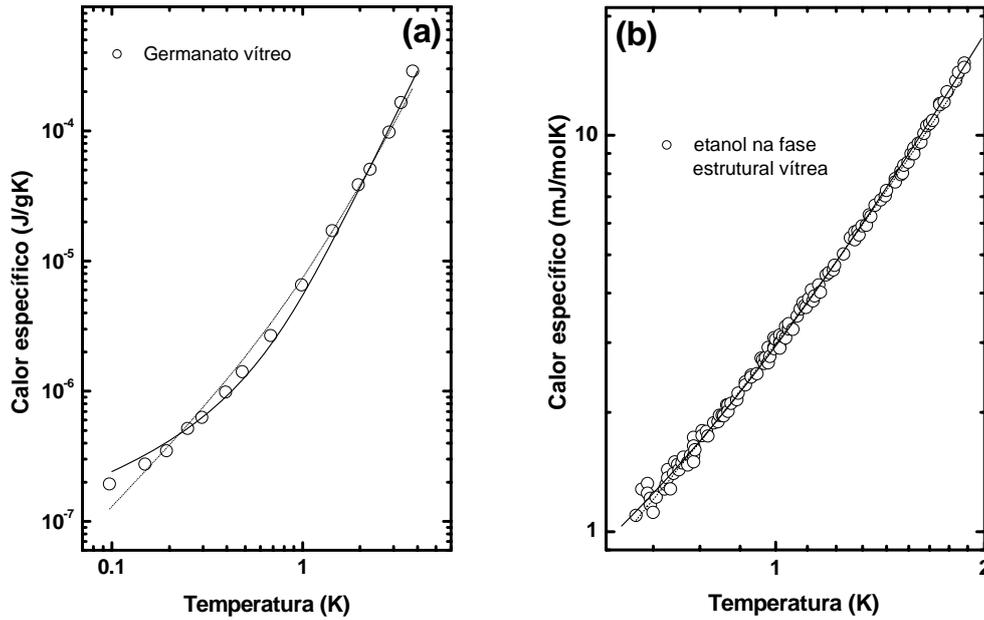


Figura 3.6 – (a) Calor específico do GeO₂ vítreo em função da temperatura [6]. A linha pontilhada representa o melhor ajuste obtido pela equação (3.34) com $\mu = 1/2$ e $b = 1.35 \text{ s}^{3/2} \text{ g}^{-1}$. A linha contínua representa o melhor ajuste obtido com a Eq. (3.39), apresentada mais adiante, com $a_D = 4.50 \times 10^{-6} \text{ J/gK}$; e (b) o calor específico do etanol na fase estrutural vítrea [90]. Novamente, a linha pontilhada representa o melhor ajuste obtido pela equação (3.34) com $\mu = 1/2$ e $b = 1.35 \text{ s}^{3/2} \text{ g}^{-1}$. A linha contínua representa o melhor ajuste obtido com a Eq. (3.39) com $a_D = 2.12 \times 10^{-3} \text{ J/molK}$.

Outra propriedade importante, cujo comportamento com a temperatura também é considerado anômalo com respeito aos sistemas cristalinos, é a condutividade térmica $\kappa(T)$. No presente modelo, assumimos que, em temperaturas muito baixas, o livre caminho médio $l(\omega) \propto Ag(\omega)$, com A sendo alguma constante e $g(\omega)$ dado pela equação (3.31). Neste caso, por meio da fórmula cinética $\kappa(T) = \int_0^\infty C(\omega)cl(\omega)d\omega$ [11,13,91], c é a velocidade do som e $C = \int_0^\infty C(\omega)d\omega$ a capacidade térmica, a condutividade térmica pode ser escrita como

$$\begin{aligned} \kappa(T) &= Ack_B \int_0^{\omega_D} \frac{(\beta\omega\hbar)^2 \exp(\beta\omega\hbar)}{[\exp(\beta\omega\hbar) - 1]^2} g(\omega)^2 d\omega \\ &= \frac{b^2 ck_B^3}{\hbar^2} I_1 T^2 + \frac{a^2 ck_B^6}{\hbar^5} I_4 T^5 + \frac{2abck_B^{9/2}}{\hbar^{7/2}} I_{5/2} T^{7/2}. \end{aligned} \quad (3.35)$$

De (3.35) é simples mostrar que a contribuição referente às novas quasi-partículas tem a forma $\kappa(T) \propto T^2$, como obtido no modelo de dois níveis [13,92] para temperaturas $T < 1$ K.

Dois aspectos importantes estão presentes nas figuras acima. O primeiro é que os melhores ajustes foram obtidos para valores diferentes do parâmetro b , introduzido na densidade de estado independente da temperatura (3.30), para diferentes amostras. Este é um resultado esperado, pois, assim como a temperatura de Debye, Θ_D , b é o único parâmetro do material nesta aproximação. O segundo fato é que no intervalo de baixas temperaturas, $T < 1\text{ K}$, um termo do tipo $T^{3/2}$ pode se ajustar bem com os dados experimentais. De fato, todos os resultados apresentados acima indicam que o calor específico dos vidros pode ser bem descritos por uma expressão universal da forma

$$c_v = c_1 T^{3/2} + c_2 T^3. \quad (3.36)$$

Aqui, c_1 e c_2 são parâmetros conectados com as propriedades dos materiais. Essa expressão é formada por contribuições bem conhecidas, características do comportamento do calor específico de sistemas bosônicos. O primeiro corresponde ao comportamento de um gás de Bose em baixas temperaturas, e o segundo representa um calor específico de Debye “efetivo”.

A equação (3.36) permite argüir sobre a possibilidade de que um vidro, em temperaturas baixíssimas, possa ser avaliado como sendo formado por dois fluidos. Um é o gás de fônons considerado na aproximação de Debye, e o outro, um gás de possíveis novas quasi-partículas obedecendo à estatística de Bose-Einstein e formando um gás ideal.

3.4.2 O Modelo: excitações do tipo fônon-róton

Como discutido anteriormente, o contexto é qualitativamente similar ao utilizado na descrição usual do hélio superfluido, no qual, além do gás de fônons, é encontrado um gás de quasi-partículas denominadas rótons [80,93] (seção 3.3.1). A existência de um gap finito na energia de excitação, conectado ao róton, permite tratar o hélio líquido como um sólido que perdeu sua rigidez [94]. No caso dos materiais amorfos considerados aqui, podemos tratar um vidro como um líquido que, por super-resfriamento, adquiriu rigidez, característica de um material cristalino convencional [95]. De fato, a equação (3.36) ajusta bem os dados experimentais, mas pode ser considerada como fazendo parte de um formalismo mais geral, o qual é diretamente análogo ao que acontece com o hélio superfluido. Como proposto acima, além da propagação dos fônons na rede cristalina, há outras quasi-partículas. Abaixo de 1 K, a contribuição proveniente dessas quasi-partículas torna-se importante para o calor específico, de modo que a relação de dispersão pode ser escrita como

$$\hbar\omega_k = \begin{cases} \hbar ck, & 0 < k < k_D \\ \Delta + \frac{\hbar^2(k - k_0)^2}{2\sigma}, & 0 < k < k_0, \end{cases} \quad (3.37)$$

com k_0 correspondendo ao mínimo na relação de dispersão, k_D é o vetor de onda de corte na descrição de Debye, e σ é um parâmetro com dimensão de massa. Além disso, Δ é o gap que, para sistemas vítreos, é muito pequeno, ou seja, $\beta\Delta \ll 1$. Note, entretanto, a pequena diferença entre a relação de dispersão (3.37) e a proposta para o hélio superfluido (3.4) [96]. Naquele caso, fônons dominam o espectro para $0 < k < k_0$, enquanto os róton atuam para $k \gtrsim k_0$. No caso dos sistemas vítreos, fônons estão sempre presentes no espectro, mas as outras quasi-partículas similares aos rótons desempenham papel importante apenas em temperaturas muito baixas, e para $k < k_0$. Ainda, em nosso modelo [74] o gap, como afirmado acima, é muito pequeno. O calor específico pode ser determinado como

$$c_v = \frac{Vk_B}{2\pi^2} \int_0^{k_{\max}} \frac{(\beta\omega_k \hbar)^2 e^{\beta\omega_k \hbar}}{(e^{\beta\omega_k \hbar} - 1)^2} k^2 dk, \quad (3.38)$$

Substituindo (3.37), para $0 < k < k_0$ e $0 < k < k_D$, em (3.38), a contribuição para o calor específico de ambas as quasi-partículas, fônons e novas quasi-partículas, têm a forma geral

$$c_v = \mathcal{G} \left[\left(\frac{T}{\phi} \right)^{\frac{1}{2}} I_{\frac{3}{2}} + 2 \left(\frac{T}{\phi} \right) I_2 + \left(\frac{T}{\phi} \right)^{\frac{3}{2}} I_{\frac{5}{2}} \right] + a_D T^3, \quad (3.39)$$

em que, $I_\alpha(T) = \int_0^{\phi/T} x^\alpha e^x (e^x - 1)^{-2} dx$, V é o volume molar, $\mathcal{G} = (Vk_B k_0^3)/(4\pi^2)$ e $\phi = (\hbar^2 k_0^2)/(2\sigma k_B)$. O último termo na equação (3.39) é a contribuição de Debye para o calor específico. Na contribuição das novas quasi-partículas para o calor específico (o primeiro termo na equação (3.39)) o último termo juntamente com os outros dois corrigem a pequena discrepância entre os ajustes com a equação (3.36) e os dados experimentais. Note, também, a presença do termo linear com a temperatura, como no TLS. Os fônons estão presentes em todo intervalo de temperatura. Entretanto, abaixo de 1 K, a contribuição das novas quasi-partículas domina o calor específico. Os ajustes obtidos com a equação (linhas contínuas) são mostrados nas Figuras 3.5 e 3.6. Os valores de σ e k_0 para o SiO_2 são $\sigma = 1,06 \times 10^{-22}$ g e $k_0 = 2,55 \times 10^{10} \text{ m}^{-1}$ (valores ajustados). Para o Germanato vítreo $\sigma = 1,51 \times 10^{-22}$ g e $k_0 = 3,22 \times 10^{10} \text{ m}^{-1}$ (valores ajustados). Apresentando uma boa concordância com os dados experimentais os valores para o etanol foram $\mathcal{G} = 0,294 \text{ mJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ e $\phi = 5,76 \text{ K}^{-1}$.

Com relação à condutividade térmica, considerando a relação de dispersão proposta acima, equação (3.37), a contribuição da parte tipo róton para o espectro leva a uma condutividade térmica da forma

$$\kappa(T) = k_1 V \left[\left(\frac{T}{\phi} \right) I_2 + 2 \left(\frac{T}{\phi} \right)^{\frac{3}{2}} I_{5/2} + \left(\frac{T}{\phi} \right)^2 I_3 \right], \quad (3.40)$$

com

$$k_1 = \frac{A k_B}{4\pi^2} \left(\frac{k_0^8 \hbar}{2m} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (3.41)$$

Desta forma, além do termo quadrático obtido, dois outros termos então presentes em $\kappa(T)$. Esses termos são importantes apenas em temperaturas extremamente baixas. Por outro lado, os dados experimentais, neste intervalo de temperatura, indicam que $\kappa(T) \propto T^\eta$, com η um pouco menor que 2 [69]. Os dois primeiros termos em (3.40) corrigem este desvio da dependência quadrática com a temperatura observada.

Neste contexto, espera-se que as excitações elementares presentes nos sistemas vítreos sejam de dois tipos, em analogia com o hélio líquido: fônons e as “novas” quasi-partículas. Além disso, os dados do calor específico apresentados aqui indicam que esses gases de excitações elementares têm que ser tratados baseados na função de distribuição de Bose-Einstein. Mais precisamente, no caso do hélio superfluido, apenas o gás de fônons é bosônico, e o gás de rótons, na temperatura do He II, e tratado por meio da estatística de Maxwell-Boltzmann.

Por esta razão, iniciamos considerando uma expressão fenomenológica para a densidade de estados, equação (3.31), com um parâmetro ajustável μ . A boa concordância entre a teoria e os dados experimentais indica a necessidade de levar em conta a contribuição de outro tipo de quasi-partícula no sistema. Este fato levou a analogia com a física do hélio superfluido, o qual foi investigado na base da estatística de Bose-Einstein. De fato, a curva de dispersão como (3.37) é consistente com a idéia das excitações elementares do tipo fônon em todos os tipos de sólidos não-cristalinos e líquidos clássicos, como mostrado por Takeno e Goda [67]. Além disso, o fato de o gap Δ ser muito pequeno está de acordo com o fato que ele decresce com o crescimento do ordenamento local [67,69]. Assim, a principal idéia é que as excitações elementares do tipo fônon e róton, como representado na equação (3.37), possivelmente existam em todos os sólidos não-cristalinos e também no hélio superfluido [67]. Um ponto de vista similar foi abordado para investigar as propriedades térmicas anômalas dos vidros [69].

3.5 Conclusões e perspectivas

Resumindo, acreditamos que as várias funções termodinâmicas de uma amostra vítrea, ou em geral, de um sólido não cristalino, na região de baixas temperaturas, podem ser calculadas tratando esse sistema como a mistura de dois gases não interagentes de partículas bosônicas, com alguma relação de dispersão efetiva com a forma proposta na equação (3.37), mas a ser determinada com mais rigor em investigações futuras. Como apresentado na seção 3.3.2, uma maneira possível de tratar este problema fundamental é seguir um programa similar ao proposto por Bogoliubov para o problema da superfluidez do ^4He . Isso pode ser feito por meio de uma modificação na descrição do sistema de dois níveis (TLS) considerando que o primeiro nível de energia caracteriza o estado fundamental ocupado pela maioria dos átomos do sistema. O segundo nível pode corresponder a um estado excitado ocupado por um pequeno número de átomos. Na ausência desse segundo nível, o sistema pode ser considerado como um cristal. No contexto da teoria de Bogoliubov, esse primeiro estado corresponde a uma função de onda macroscópica do tipo clássica (como a introduzida na equação (3.11)); o outro estado será representado por flutuações em torno desse estado fundamental. A quantização dessas flutuações dará origem a presença de novas excitações elementares governando o comportamento do sistema em baixas temperaturas. Considerações futuras desta aproximação poderão permitir também a possibilidade de um estado fundamental não-uniforme.

A extensão da teoria de Bogoliubov para condensados não uniformes foi proposta há alguns anos, em uma perspectiva semi-clássica [97]. Foi demonstrado que a presença de sólitons envolvidos por uma nuvem de quasi-partículas é responsável pelo comportamento térmico global de um fluido quântico. Isso acontece porque o sóliton representa uma região localizada na qual a densidade é um pouco diferente dos outros lugares no fluido. Uma posição similar para o sóliton foi brevemente mencionada por Tanttila [69] mais não levada adiante. De acordo com Tanttila, algumas regiões localizadas têm a propriedade de ser livres para se propagarem ao longo do cristal. Para o autor, soluções do tipo sóliton podem existir. Em todo caso, estas possibilidades podem ser exploradas em uma investigação mais sistemática.

Em conclusão, esta primeira aproximação estabelece, de maneira fenomenológica, a plausibilidade de considerar que as contribuições dos gases de excitações elementares bosônicas podem ser o mecanismo para explicar o comportamento do calor específico dos vidros em baixas temperaturas. Nesta perspectiva, as contribuições podem ser simplesmente adicionadas, como na equação (3.36), mas levando em conta (3.39). Este ponto de vista pode ajudar na compreensão do comportamento térmico dos materiais amorfos em temperaturas muito baixas. Contudo, a dependência temporal, assim como a completa descrição das medidas ultra-sônicas e

dielétricas, as quais são parcialmente descritas pelo modelo de tunelamento, não foram contempladas no modelo bosônico proposto aqui.

Calor específico no “pico de bóson”

Neste capítulo discutimos os dados do calor específico (c_p) de amostras vítreas no intervalo de temperatura (T) entre 2 K e 160 K. Os experimentos foram realizados nos vidros aluminossilicato de cálcio (preparado em vácuo e em atmosfera ambiente), nos vidros fluoretos e no vidro soda-lime. A influência dos dopantes na estrutura vítrea foi investigada. Os dados experimentais foram analisados no contexto da escala proposta por Liu e Löhneysen. A temperatura em que o máximo em c_p/T^3 ocorre, em correspondência ao bem conhecido “pico de bóson”, foi discutida em termos do coeficiente de Hrubý, que fornece informações sobre a habilidade de formação vítrea. Por fim, a origem do máximo no calor específico, em conexão com o pico de bóson, será descrita em uma perspectiva semi-clássica. Apresentamos um novo modelo, baseado na aproximação de Debye, levando em conta as vibrações não-harmônicas dos átomos interligados. A teoria concorda muito bem com os dados experimentais de vários dos vidros analisados no intervalo de temperatura entre 2 K e 80 K.

4.1 Introdução

As anomalias nas propriedades térmicas dos sólidos não-cristalinos em baixas temperaturas foram amplamente estudadas desde que abordadas sistematicamente em 1971 por Zeller e Pohl [6]. Na década de setenta, muito esforço foi feito para tentar entender as anomalias no calor específico em temperaturas menores que 1 K (como abordado no Capítulo 3). Aqui, passaremos a analisar as anomalias presentes no calor específico em temperaturas intermediárias. Nessa região de temperatura, entre 1 e

20 K, o comportamento do calor específico ainda desvia do previsto pela teoria de Debye ($c_p \sim T^3$), apresentando um termo T^3 extra quando comparado com o determinado por medidas de velocidade do som [36]. Por exemplo, no vidro SiO_2 esse termo extra é três vezes maior do que o valor calculado via modelo de Debye. Entretanto, esse fato não pode ser assumido como universal, pois tal excesso pode ser desprezado no Se amorfo [98]. Além disso, o calor específico também mostra um máximo em c_p/T^3 na mesma região de temperatura em que um “plateau” fica evidente na condutividade térmica. Esse máximo em c_p/T^3 em vidros é correlacionado com o que é chamado na literatura de pico de bóson [16,99] (uma densidade de estados extra, de baixas energias, observada em vidros quando comparados com os materiais cristalinos). Esta denominação vem da forma da intensidade do espectro de dispersão escalado com a temperatura e que é obtido para sistemas que obedecem à estatística de Bose-Einstein [20,100]. Muitos métodos experimentais não equivalentes foram empregados para definir o pico de bóson. Uma das definições é considerá-lo como um pico nos dados de espalhamento Raman e a outra é como um pico na diferença entre a densidade de estados do vidro e o correspondente cristal. Outros autores [101] determinam a densidade de estados, $g(\omega)$, dos dados de espalhamento de nêutrons e analisam o pico em $g(\omega)/\omega^2$.

Muitos aspectos sobre a real origem do pico de bóson ainda permanecem sem explicação. A principal questão é: O pico de bóson origina-se de movimentos coletivos ou locais ou quase-locais [18,102]? Yamamuro e colaboradores atribuíram o pico de bóson a algum movimento molecular local como vibração intra-molecular [103]. Buchenau e colaboradores atribuíram-no às rotações de unidades estruturais [19]. Por outro lado, há uma forte evidência experimental nos dados de espalhamento Raman [20] que sugere haver um caráter coletivo dos modos que compõem o pico de bóson. Em todo caso, fica evidente que este assunto ainda é objeto de controvérsias.

Alguns modelos que descrevem aspectos importantes do fenômeno são aqueles baseados no método do potencial suave (soft-potential) [17,18,104,105]. Há um debate atual sobre a possível explicação que dá origem ao pico de bóson em sistemas desordenados, tais como vidros, porque em princípio não é possível derivar algum tipo de quasi-partícula e seu espectro de excitação. De fato, como mencionado no capítulo anterior, o desafio real é entender por que todos os vidros e também muitos cristais desordenados mostram um comportamento térmico similar não apenas qualitativamente, mas ainda quantitativamente em baixas temperaturas. É apenas essa similaridade quantitativa que é uma característica universal e merece investigação [7,20,106].

Recentemente, sugestões entre a possível conexão entre o máximo no pico de bóson e a dinâmica na transição vítrea têm sido feitas [20]. Essa relação foi associada ao grau de fragilidade do sistema. Fragilidade (F) é um parâmetro que caracteriza a

força relativa na qual as propriedades mudam na transição do estado líquido super-resfriado para o estado vítreo [21]. Esta é uma motivação adicional para se tentar entender a origem dos fenômenos que geram o pico de bóson.

Neste capítulo** analisamos os dados do calor específico de vários vidros na região de temperatura entre 2 K e 160 K correlacionando suas propriedades dinâmicas assim como as perturbações induzidas nos dados a partir da adição de dopantes na estrutura dos vidros. Por fim, um modelo [38] é proposto para explicar a anomalia no calor específico na região de temperatura em que o pico de bóson ocorre. A explicação é feita por meio de um modelo que leva em conta as vibrações dos átomos interligados de forma similar ao que é feito na aproximação de Debye para os sólidos cristalinos [3] (descrito na seção 2.3.5). Empregando uma aproximação semi-clássica, o calor específico em função da temperatura foi determinado considerando o vidro como um sistema formado por N entidades bosônicas. Diferentemente do que é feito nos modelos de Born e von Kármán [2] e Debye [3] para sistemas cristalinos, o comportamento dinâmico dessas entidades representando os átomos é governado por Hamiltonianas não-harmônicas. O termo não-harmônico é necessário para explicar o máximo em c_p/T^3 bem como a contribuição T^3 extra sobre o observado nos materiais cristalinos [38,40]. O modelo indica que a origem do máximo no calor específico é devido ao termo não-harmônico na Hamiltoniana [41-43]. Os detalhes do pico, como largura e intensidade, podem ser conectados aos parâmetros do potencial. Neste sentido, a comparação entre as previsões teóricas e os dados experimentais será apresentada e o bom acordo entre eles indica que este modelo simples e geral pode contribuir para uma melhor interpretação das anomalias nas propriedades térmicas dos sólidos não-cristalinos em baixas temperaturas.

4.2 Procedimento experimental

As composições das amostras vítreas estudadas estão mostradas na Tabela 4.1. As amostras de vidro aluminosilicato de cálcio (ASC) dopadas e não dopadas foram preparadas em vácuo (para maiores detalhes sobre a preparação das amostras, Apêndice A.1 [107]) para minimizar a presença de OH⁻ na estrutura do vidro, diferentemente da amostra ASC-Ar, que foi preparada em atmosfera ambiente em um forno convencional. Uma amostra poli-cristalina de ASC (ASC-C) foi preparada como descrito no Apêndice A.1. As amostras do vidro soda-lime foram preparadas em um forno convencional, em atmosfera ambiente. As amostras do vidro ZBLAN foram preparadas no sistema ZrF₄-BaF₂-LaF₃-AlF₃-NaF [109]. A mistura dos com-

** Parte dos dados experimentais que serão apresentados neste capítulo podem ser encontrados na Ref. [108] e a análise teórica na Ref. [38].

postos foi aquecida em um cadinho de platina e fundida a uma temperatura de 900 °C. O vidro Q98 é comercializado pela empresa Kigre Inc.

Tabela 4.1 – Composição dos vidros analisados.

	% (peso)						
	CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	Na ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃
ASC	47,4	41,5	7,0	4,1			
ASC-C	47,4	41,5	7,0	4,1			
ASC-Ar	47,4	41,5	7,0	4,1			
ASC -2	47,4	39,5	7,0	4,1			2,0
ASC -5	47,4	36,5	7,0	4,1			5,0
Soda-Lime-Fe	10,0		70,4		17,6	2,0	
Soda-Lime-Ar	10,0		72,4		17,6		
	mol %						
	ZrF ₄	LaF ₃	AlF ₃	BaF ₃	NaF	CoF ₂	
ZBLAN	53,0	4,5	3,5	29,0	10,0		
ZBLAN-Co	53,0	4,5	3,3	29,0	10,0	0,2	

ASC, ASC-2 e ASC-5
 ASC-C
 ASC-Ar
 Soda-Lime-Fe e Ar
 ZBLAN

Referência [107]
 Preparada como descrito no Apêndice A.1.
 Preparada como descrito no Apêndice A.1.
 Preparada como descrito no Apêndice A.1.
 Referência [109]

As medidas de calor específico das amostras foram realizadas sob supervisão do Prof. Dr. Flávio C. G. Gandra do IFGW - Unicamp. Para tal, foi utilizado um calorímetro de relaxação térmica PPMS (Quantum Design), modelo P650. O intervalo de temperatura analisado foi de 2K até 150K.

4.3 Resultados

As Figuras 3.1-3.3 mostram os valores do calor específico dos vidros ASC, soda-lime, ZBLAN e Q98 na representação c_p/T^3 , na escala logarítmica. Para comparação, na Figura 4.2, os dados do calor específico do vidro SiO₂ [6] são mostrados juntos com aqueles do vidro soda-lime. Note que os dados de baixa temperatura exibem o usual comportamento vítreo, com um máximo evidente em c_p/T^3 (pico de bóson), entre 10 K e 20 K.

Os parâmetros de Debye para a normalização referente à contribuição da parte vítrea ao calor específico (detalhe na Figura 4.1) foram estimados a partir do ajuste dos dados do calor específico da amostra ASC-C, na região de temperatura entre 2 e 10 K, com a equação de Debye (equação (2.45), seção 2.3.5 - $C_p = C_D (T/\Theta_D)^3$). Os parâmetros utilizados para o ASC-C foram $C_D = 234Nk_B$, e $N = 0,24 \times 10^{23} \text{g}^{-1}$.

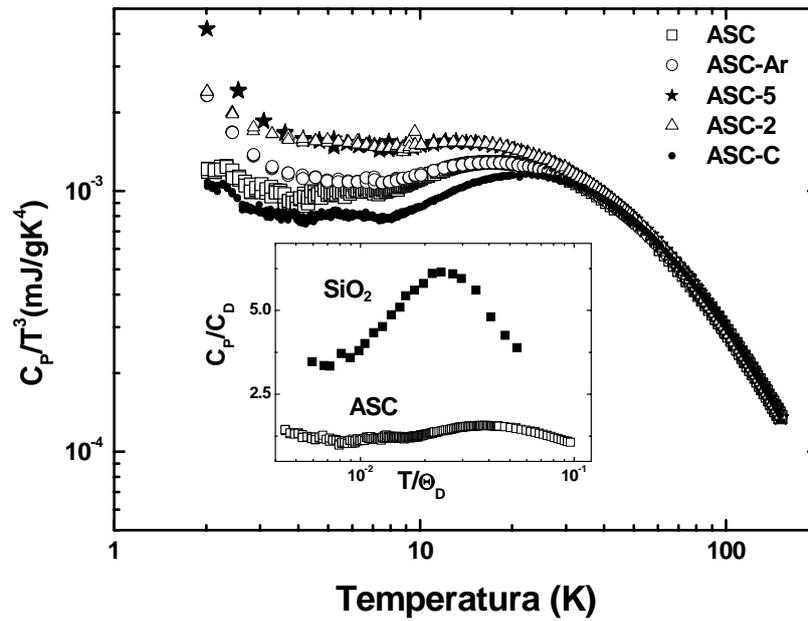


Figura 4.1 – Calor específico dos vidros aluminosilicato de cálcio (ASC) e do ASC cristalino na representação c_p/T^3 , na escala logarítmica, em função da temperatura. O detalhe na figura mostra o c_p dos vidros ASC e SiO_2 escalados pelos parâmetros de Debye de [6], para o SiO_2 , e da amostra de ASC cristalino para o ASC vítreo.

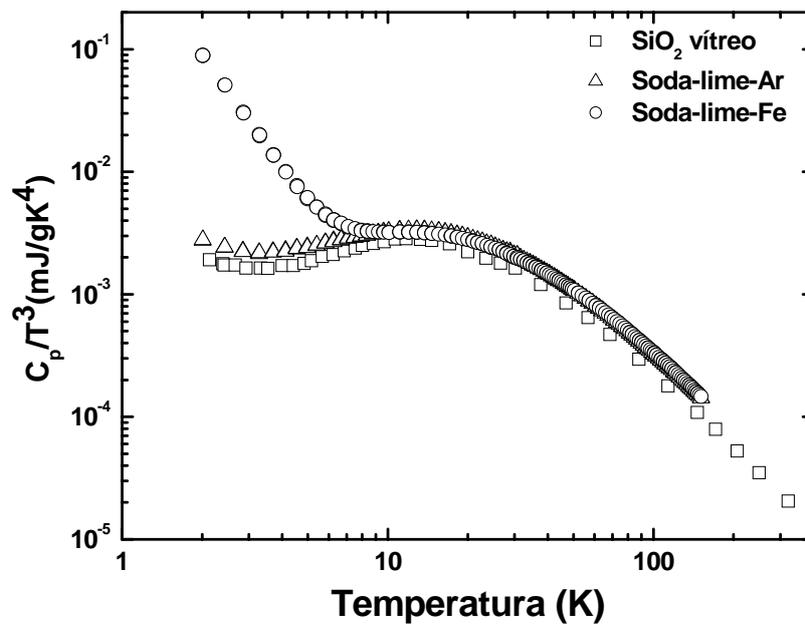


Figura 4.2 – Calor específico dos vidros soda-lime e SiO_2 [6] na representação c_p/T^3 , na escala logarítmica, em função da temperatura.

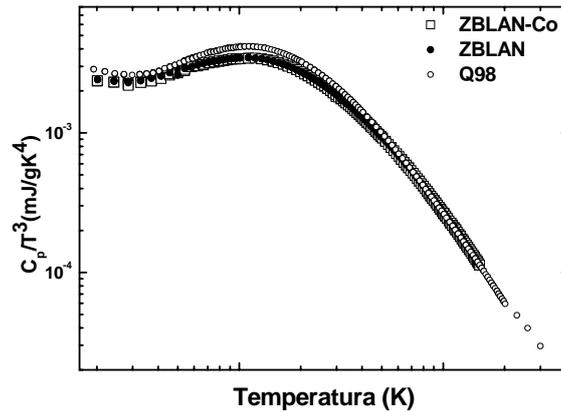


Figura 4.3 – Calor específico dos vidros ZBLAN e Q98 na representação c_p/T^3 , na escala logarítmica, em função da temperatura.

4.4 Discussão dos resultados

Como mencionado anteriormente, o pico de bóson pode ser identificado de várias maneiras, como em frequências características correspondentes aos espalhamentos inelásticos de nêutrons, espalhamento Raman ou a partir de fatores universais observados em propriedades térmicas como, por exemplo, nos dados do calor específico e da condutividade térmica. Neste trabalho, analisaremos apenas as assinaturas presentes nos dados do calor específico, mais especificamente, na temperatura correspondente com o máximo observado em c_p/T^3 (T_M). Os valores de T_M variaram de 10,8 K para o SiO₂ até 17,3 K para o ASC base. A Tabela 4.2 mostra esses valores para os vidros estudados neste trabalho assim como para a sílica vítrea.

Tabela 4.2 – O máximo em c_p/T^3 (P_C) com a correspondente temperatura (T_M) e o coeficiente de Hrubý ($W = (T_X - T_g)/(T_m - T_X)$) são mostrados. T_g , T_X e T_m são as temperaturas de vitrificação, cristalização e fusão, respectivamente. Estas temperaturas foram obtidas da Ref. [107] para os vidros ASC, e das Refs. [110-112] para os vidros Soda-lime, ZBLAN e SiO₂.

	T_g (K)	T_X (K)	T_m (K)	T_M (K)	P_C ($\mu J/gK^4$)	W ($\pm 3\%$)
ASC	1082	1310	1565	17,2	1,29	0,89
ASC-C				22,5	1,15	
ASC-Ar	1082	1310	1565	17,6	1,28	0,89
ASC-2	1058	1290	1563	14,5	1,55	0,85
ASC-5	1052	1276	1558	14,1	1,54	0,79
Soda-Lime-Fe	783	833	999	11,7	3,25	0,30
Soda-Lime-Ar	783	833	999	11,9	3,36	0,30
ZBLAN	523	581	823	10,90	3,45	0,24
ZBLAN-Co	523	581	823	11,25	3,43	0,24
Q98	416	450	620	11,20	4,11	0,20

O detalhe na Figura 4.1 mostra a comparação entre os dados do calor específico dos vidros SiO₂ e ASC base. Ambos os eixos estão escalados com os valores previstos a partir do modelo de Debye, ou seja, da respectiva amostra cristalina. Isso é necessário, pois uma comparação quantitativa entre os dados fica complicada sem uma normalização que leve em conta as diferentes composições químicas. Como é conhecido, materiais com diferentes composições químicas apresentam arranjos estruturais bastantes distintos, os quais influenciam diretamente no valor do calor específico. Assim, após a normalização, as curvas apresentam um comportamento similar.

Alguns autores sugerem que as excitações de baixas energias podem estar correlacionadas com a fragilidade do líquido formador vítreo [7,113]. Esse parâmetro caracteriza o quanto “frágil” ou “forte” é um líquido super-resfriado para resistir à degradação estrutural induzida pela variação de temperatura [114]. Em outras palavras, os sistemas formadores de vidros fortes têm ligações covalentes ou hidrogênios ligados com ordenamento de curto alcance estável, como nos correspondentes materiais cristalinos, enquanto nos sistemas frágeis há uma menor estabilidade estrutural, com uma estrutura local bastante diferente do cristalino. Além disso, nos sistemas fortes a viscosidade varia com a temperatura de acordo com a equação de Arrhenius^{††}. Os sistemas frágeis, por outro lado, mostram uma dependência que difere do comportamento do tipo Arrhenius. O desvio do comportamento tipo Arrhenius cresce com o crescimento da fragilidade. Tipicamente, um sistema frágil apresenta grande não-harmonicidade, como mostrado na Ref. [115].

O fato de o máximo no c_p/T^3 do vidro ASC ser menos pronunciado que no SiO₂ (o qual é conhecido ser um sistema mais “forte”), como pode ser visto no detalhe da Figura 4.1, indica que o vidro ASC é um sistema “frágil”. Essa sugestão também fica evidente ao analisarmos as temperaturas em que os máximos (T_M) e as amplitudes desses máximos (P_C) ocorrem.

Aparentemente, como os dados apresentados sugerem e ainda de acordo com observações realizadas em outros trabalhos [36], o máximo em c_p/T^3 parece cresce para sistemas mais “fortes”, como se observa ao se comparar os vidros ASC e sílica vítrea (Figura 4.1). Este fato pode ser ressaltado de forma qualitativa ao se observar que os vidros com alto T_M (ASC^{‡‡}, por exemplo, $T_M = 17.3$ K) têm uma baixa razão entre P_C (na temperatura correspondente ao máximo em c_p/T^3) e o valor do calor

^{††} A equação de Arrhenius para a viscosidade η é escrita como $\eta = \eta_0 \exp(E_a/RT)$, com E_a sendo uma energia de ativação e R a constante dos gases ideais.

^{‡‡} É importante lembrar que o termo “frágil” não está relacionado com propriedades mecânicas como, por exemplo, dureza. Esses termos, frágil e forte, são aplicados para caracterizar sistemas com habilidade de formação vítrea, baixa e alta, respectivamente. O vidro ASC, embora mecanicamente duro e com excelentes propriedades térmicas e ópticas, é de difícil formação vítrea.

específico fora do máximo (algumas vezes chamado de mínimo em c_p/T^3) que para o ASC é 1,31. Para os materiais ditos “fortes” essa razão é maior, como na SiO_2 vítrea, que é de 1,85. Dessa maneira, os vidros ASC, e todos os materiais que seguem essa mesma característica, são ditos mais “frágeis” quando comparados aos sistemas com baixo valor de T_M e alta razão entre o máximo e o mínimo do c_p/T^3 .

Outro fato importante é que o máximo em c_p/T^3 muda para menores temperaturas e cresce sistematicamente da fase cristalina para a correspondente fase amorfa, obtida com a mesma composição, como observado no ASC e ASC-C, rerepresentados na Figura 4.4 para melhor comparação. Entretanto, este efeito não é muito pronunciado em alguns materiais, como Si e Ge semicondutores [36]. De fato, o máximo em c_p/T^3 nos sólidos cristalinos, onde observado, pode ser atribuído a um pico na densidade de estado fonônica devido a um achatamento não usual na relação de dispersão dos modos acústicos transversos próximo da primeira Zona de Brillouin [36]. Já para os materiais amorfos, ainda que esses modos apresentem achatamento, embora deslocado [116], uma explicação satisfatória ainda necessita ser encontrada.

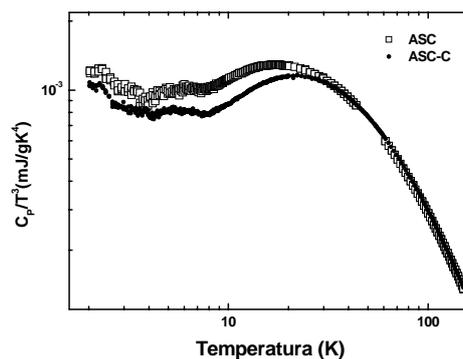


Figura 4.4 – c_p dos vidros ASC e ASC-C na representação c_p/T^3 , na escala logarítmica, em função da temperatura.

Podemos notar na Figura 4.2, para o soda-lime, e na Figura 4.1, para o ASC, que a introdução de íons dopantes afeta os valores do calor específico em temperaturas abaixo de 10 K. Esta anomalia tem a forma esperada para uma contribuição do tipo Schottky para o calor específico, que foi observada pela primeira vez por Fisher e colaboradores no vidro Pyrex 7740 [117]. Além disso, o calor específico dos vidros ASC dopados com 2% e 5% (em peso) de Nd_2O_3 (ASC-2 e ASC-5) aumentaram em torno de duas a três vezes respectivamente, em 2 K, em comparação com os dados do ASC base. Recentemente [118,119], ficou comprovado que a adição de íons terras raras na estrutura vítrea induz um decréscimo na conectividade da rede, efeito que talvez seja responsável pelo crescimento observado no calor específico em função da concentração de Nd_2O_3 .

Outro fato importante é que o grau de radicais OH⁻ presente na rede vítrea deve influenciar o calor específico. É conhecido [120,121] que com o crescimento da concentração de OH⁻ na estrutura, o máximo no calor específico decresce e sua posição desloca para temperaturas mais altas. Este comportamento é observado nos vidros B₂O₃ [121], no vidro borato de sódio [122] e na sílica vítrea [120]. Os resultados mostrados na Figura 4.1 apresentaram apenas uma pequena variação nos dados do calor específico quando os vidros ASC preparado em vácuo e atmosfera ambiente são comparados. Este comportamento é esperado, pois a quantidade de OH⁻ contida na amostra fundida em atmosfera ambiente é muito pequena ainda que menor que na amostra fundida a vácuo.

A Figura 4.3 mostra o calor específico dos vidros ZBLAN e Q98 na representação c_p/T^3 . A variação observada nos valores do calor específico do ZBLAN dopado com CoF₂ comparado com o ZBLAN base é muito pequena, provavelmente devido à baixa concentração de dopante (cobalto) usado no preparo da amostra. Já para o vidro Q98, o calor específico, na temperatura em que o máximo em c_p/T^3 ocorre, é maior do que para o vidro ZBLAN.

Liu e Löhneysen [36] sugeriram que em temperaturas intermediárias o calor específico dos materiais vítreos e cristalinos tem uma correlação geral entre os mecanismos relacionados com a ocorrência do máximo na curva c_p/T^3 . Eles encontraram uma relação entre o máximo em c_p/T^3 , chamado de P_C , e a temperatura correspondente ao máximo, T_M , que é, $P_C \propto (T_M)^{-1.6}$. Para testarmos a validade desta lei de escala universal, mostramos, na Figura 4.5, os dados referentes as amostras analisadas neste trabalho juntamente com os dados apresentados no trabalho de Liu e Löhneysen [36].

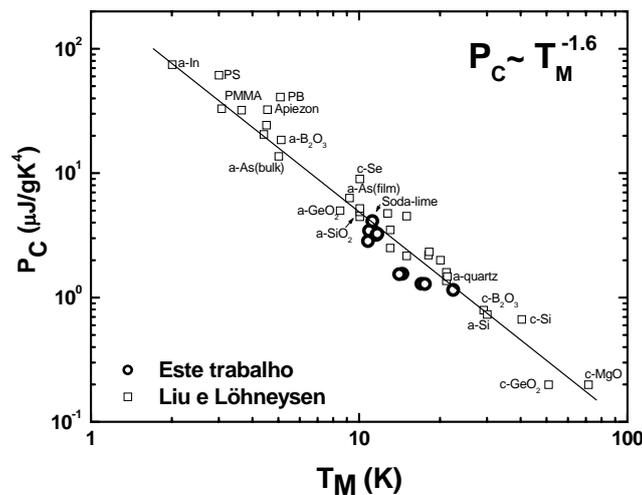


Figura 4.5 – Correlação entre o máximo na curva c_p/T^3 (P_C) e a temperatura em que o máximo ocorre (T_M) para os vidros analisados neste trabalho e os analisados em Ref. [36].

Os dados apresentados concordam muito bem com a escala proposta por Liu e Löhneysen, confirmando mais uma vez uma correlação geral entre os mecanismos que levam ao máximo em c_p/T^3 para os sólidos cristalinos e amorfos, mostrando que essa escala universal pode contribuir para unificar as interpretações associadas às propriedades térmicas dos sólidos amorfos em regiões de temperaturas intermediárias.

Finalmente, sugerimos a possível conexão entre a temperatura T_M , o valor do máximo correspondente (P_C) e o coeficiente de Hrubý ($W = (T_X - T_g)/(T_m - T_X)$), que pode ser usado para estimar a habilidade de formação vítrea. Aqui, T_g , T_X e T_m são: temperatura de vitrificação, temperatura de cristalização e temperatura de fusão, respectivamente.

A diferença entre T_X e T_g é frequentemente usada para prever ou explicar a tendência de estabilidade em vidros (tendência a cristalização) [37]. Assim, Hrubý [37] formulou três regras básicas: i) todos os vidros na temperatura de transição vítrea T_g estão em estados estruturais comparáveis; ii) a diferença entre T_X e T_g é diretamente proporcional à tendência de formação de vidro; iii) a diferença entre T_m e T_X é inversamente proporcional à tendência de formação de vidro. Relacionado às propriedades de altas temperaturas, e portanto fatores estruturais, é possível que esses parâmetros estejam conectados com as anomalias em baixas temperaturas.

A Figura 4.6 mostra os valores do parâmetro de Hrubý em função de T_M e P_C . Os valores de T_g , T_X e T_m foram obtidos da literatura (Refs. [119,123,124]). Note que há uma dependência linear de T_M e também P_C com o coeficiente de Hrubý. Esse fato sugere uma possível relação entre a habilidade de formação de vidro e os mecanismos que levam ao máximo em c_p/T^3 (o pico de bóson).

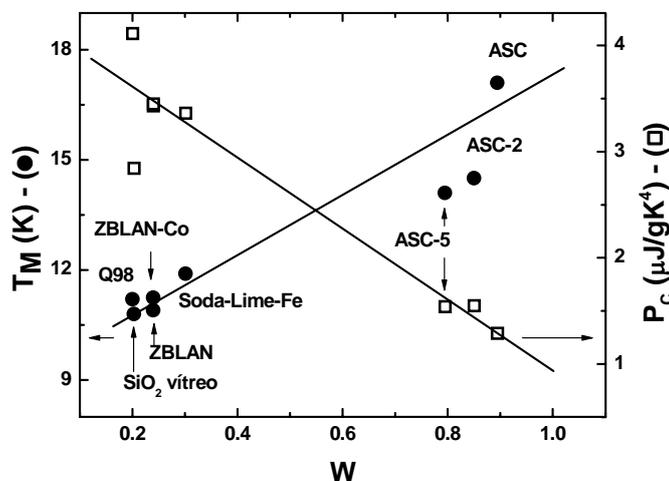


Figura 4.6 – Correlação entre o coeficiente de Hrubý (W), a temperatura correspondente ao máximo em c_p/T^3 (T_M) e o máximo em c_p/T^3 (P_C).

A tentativa de conectar as propriedades anômalas observadas nos sólidos amorfos em baixas temperaturas com suas propriedades dinâmicas em altas temperaturas é, sem dúvida, um caminho promissor para tentar interpretar essas características universais observadas nos vidros. Entretanto, há um longo percurso a ser seguido para que alguma relação entre altas e baixas temperaturas seja estabelecida. O fundamental é que os dados apresentados aqui devem ser melhor estudados podendo, ainda, contribuir para uma melhor compreensão das propriedades térmicas nessa região de temperatura.

4.5 Possível origem do pico de bóson: uma nova abordagem

A importância em descrever o real comportamento do calor específico dos sistemas vítreos na região de temperaturas intermediárias, ou seja, na região em que o pico de bóson ocorre, está relacionada com a possibilidade de conectar a dinâmica das suas propriedades térmicas em altas temperaturas com seus parâmetros estruturais e de transporte em baixas temperaturas. Essa descrição pode revelar quais são as quantidades físicas responsáveis pela forma e pela grande diferença observada nos dados do calor específico dos sistemas vítreos.

Uma maneira possível de interpretar o comportamento do calor específico em temperaturas intermediárias é considerar um sistema de N entidades governadas por uma Hamiltoniana similar à do oscilador harmônico, na perspectiva semi-clássica. De fato, em uma aproximação semi-clássica a densidade de partículas térmicas é dada por [125]

$$n_T(r) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int dp \frac{1}{e^{\beta H(p,r)} - 1}, \quad (4.1)$$

com $\beta = 1/k_B T$, k_B é a constante de Boltzmann e T é a temperatura absoluta. Em (4.1), $H(p, r)$ é a energia semi-clássica no espaço de fase, que pode ser escrita como

$$H(p, r) = \frac{p^2}{2m} + V(r). \quad (4.2)$$

A energia total é definida como

$$E(T) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int dr \int dp \frac{H(p, r)}{e^{\beta H(p,r)} - 1}. \quad (4.3)$$

Neste formalismo, admitimos que essas entidades podem ser tratadas como um gás de bósons. A vibração da rede do sistema vítreo pode ser descrita por algum tipo de “onda elástica” que se propaga pelo vidro em um movimento interligado dos áto-

mos, similar ao que é feito no modelo proposto por Born e von Kármán [2] e Debye [3]. Dando prosseguimento, consideramos que o potencial $V(r)$ é da forma genérica

$$V(r) = ar^2 - br^3 e^{-cr}, \quad (4.4)$$

ou seja, um oscilador harmônico com um termo não-harmônico forte. Esse termo pode ser representado por um oscilador que, devido a interações do tipo fonônicas, pode ser tratado como uma tensão elástica periódica que modula a constante elástica no espaço. O termo não-harmônico representa a assimetria da repulsão mútua dos átomos bem como a relaxação das vibrações em grandes amplitudes. Além disso, a energia total pode ser escrita em termos das contribuições harmônicas ($\bar{H}_0 = \bar{p}^2 + a\bar{r}^2$) e não-harmônicas ($\bar{H}_I = \bar{b}\bar{r}^3 e^{-\bar{c}\bar{r}}$) como

$$E(T) = E_0 \int d\bar{r} \int d\bar{p} \bar{p}^2 \bar{r}^2 \frac{(\bar{H}_0 - \bar{H}_I)}{\exp\left[\frac{(\bar{H}_0 - \bar{H}_I)}{T}\right] - 1}, \quad (4.5)$$

com $E_0 = (4\pi k_B^2)^2 (2m/h^2)^{3/2}$, $p = \sqrt{2mk_B} \bar{p}$, $r = \sqrt{k_B} \bar{r}$, $\bar{b} = \sqrt{k_B} b$ e $\bar{c} = \sqrt{k_B} c$. De (4.5), o calor específico pode ser escrito destacando a dependência com a temperatura em termos de variáveis re-escaladas

$$\begin{aligned} \bar{r} &= \sqrt{T} \hat{r} \\ \bar{p} &= \sqrt{T} \hat{p} \end{aligned} \quad (4.6)$$

como

$$c_p = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p = E_0 T^3 \int_0^{\hat{r}} d\hat{r} \int_0^{\hat{p}} d\hat{p} \hat{p}^2 \hat{r}^2 \left(\frac{\hat{H}(\hat{r}, \hat{p}, T)}{e^{\hat{H}(\hat{r}, \hat{p}, T)} - 1} \right)^2 e^{\hat{H}(\hat{r}, \hat{p}, T)}, \quad (4.7)$$

com

$$\hat{H}(\hat{r}, \hat{p}, T) = \frac{\bar{H}_0 - \bar{H}_I}{T} = \hat{p}^2 + a\hat{r}^2 - \bar{b}\sqrt{T}\hat{r}^3 e^{-\sqrt{T}\bar{c}\hat{r}}. \quad (4.8)$$

Escrita dessa forma fica evidente que a contribuição não-harmônica pode ser desprezada para temperaturas muito baixas (o fator \sqrt{T} que multiplica a exponencial cancela o último termo da equação (4.8)) e também para temperatura ambiente (o fator \sqrt{T} na exponencial cancela o último termo da equação (4.8)). Por outro lado, este fato se mostra fundamental para a determinação do calor específico apenas na região de temperatura no qual o sistema apresenta o pico de bóson. Portanto, a escolha criteriosa da Hamiltoniana não-harmônica que representa as vibrações individuais dos átomos pode ser a chave para entender o comportamento do calor específico (bem como o da condutividade térmica) na região de temperatura em que o pico de bóson ocorre.

A Figura 4.7 mostra os cálculos teóricos (linhas contínuas) juntamente com os dados experimentais descritos na seção 4.3.

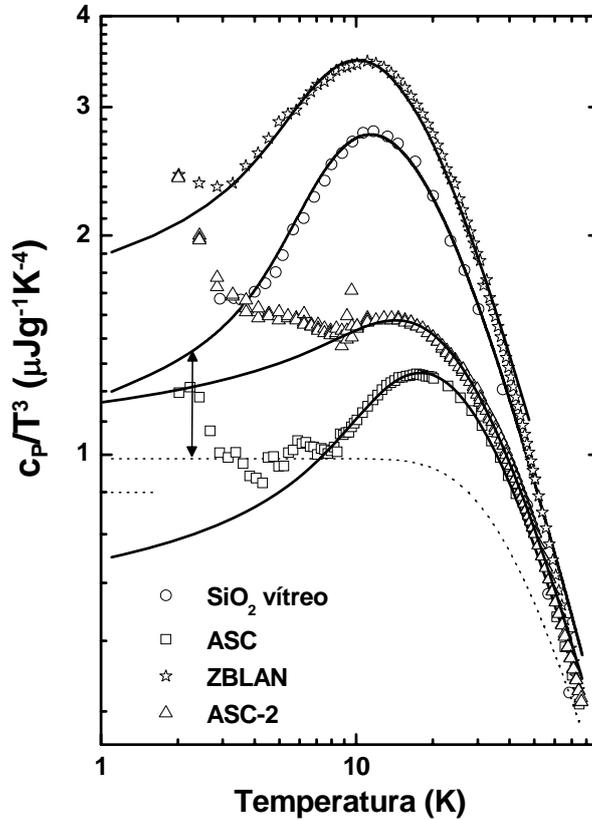


Figura 4.7 – Calor específico dos vidros ASC (dopados e não dopados), ZBLAN e SiO₂ [6] em função da temperatura, na representação c_p/T^3 , na escala logarítmica. A linha contínua representa a predição teórica para o calor específico. A linha pontilhada representa o calor específico calculado fazendo $b = 0$. O pontilhado curto indica o calor específico calculado a partir dos dados das medidas elásticas [126].

Estes cálculos foram feitos levando-se em conta a frequência de corte (cut-off) (ou seja, um volume limitado no espaço de fase) na integral indicada na equação (4.5) de modo a implementar a aproximação de Debye, segundo o mesmo critério adotado por Debye, como descrito na seção 2.3.5. Isso implica integrar até um valor particular $\tilde{r} = r_0/\sqrt{k_B T}$ e $\tilde{p} = p_0/\sqrt{2mk_B T}$. Note, entretanto, que a integral pode ser resolvida considerando $\tilde{p} \rightarrow \infty$, pois a quantidade $mk_B T$ é muito pequena. O mesmo não é necessariamente verdade para \tilde{r} pois r_0 , que é a separação entre grupos de átomos, é da ordem da escala atômica.

Podemos notar que a concordância entre os cálculos teóricos e os dados experimentais é surpreendentemente boa na região do pico de bóson, de 5 K até 50 K. As curvas teóricas foram obtidas fazendo $c \sim r_0^{-1}$. O parâmetro que mede a importância do termo harmônico, a , varia de vidro para vidro e para a amostra de ASC base o

valor é em torno de duas vezes maior que para o vidro ZBLAN, como listados na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 – Relação dos parâmetros ajustados com a equação (4.7) sobre os dados do calor específico apresentados na seção 4.3.

	$a\left(\frac{N}{m}\right)$	$\bar{b}\left(\sqrt{\frac{N}{m}}\right)$	$E_0\left(10^{-5}\frac{Jg^{3/2}}{K^4s^3}\right)$
ASC	18,55	3,25	1,98
ASC-2	13,18	1,32	2,03
SiO ₂ vítreo	13,62	3,00	1,95
ZBLAN	10,92	2,08	2,19

O parâmetro \bar{b} , conectado à contribuição não-harmônica, variou de amostra para amostra. Esse parâmetro é responsável pela forma dos máximos observados no calor específico, e ainda é responsável pela mudança na temperatura correspondente ao máximo em c_p/T^3 . O modelo apresentado aqui também confirma que, em temperaturas muito baixas, ou seja, abaixo de 5 K, a contribuição usual do tipo T^3 , como observado no modelo de Debye (seção 2.3.5), ainda permanece no calor específico. Este é um resultado esperado, pois o modelo é válido até temperaturas tão baixas quanto o zero absoluto de temperatura, onde a contribuição proveniente do gás de fônons ainda está presente. Fazendo $b = 0$ na equação (4.8), o termo não-harmônico se anula e a contribuição referente ao termo harmônico tende ao valor calculado por medidas elásticas [126]. Entretanto, como é conhecido, essa contribuição não é suficiente para explicar o comportamento peculiar do calor específico dos sistemas vítreos em temperaturas abaixo de 1 K, o que deve ser feito conforme descrito no Capítulo 3.

Os valores dos parâmetros listados na Tabela 4.3 estão diretamente conectados às forças de interação entre os átomos constituintes do material. De fato, indicar quais propriedades físicas têm maior peso sobre esses parâmetros ainda é uma questão a ser investigada. É correto pensar em alguma relação ou lei de escala entre esses parâmetros e propriedades físicas como, por exemplo, as analisadas neste capítulo. Entretanto, sem uma maneira de normalizar esses parâmetros com as diferentes estruturas dos vidros analisados, esse passo torna-se complicado. Assim, com uma descrição mais elaborada das propriedades físicas ligadas aos parâmetros a e \bar{b} , espera-se que seja possível estabelecer relações entre termos como a fragilidade e o parâmetro \bar{b} , que está diretamente conectado à contribuição não-harmônica da rede vítrea ao calor específico.

Como ressaltado anteriormente, na região de temperaturas muito baixas, o c_p apresenta uma dependência aproximadamente linear com a temperatura e a conduti-

vidade térmica uma dependência quadrática. Este importante problema tem sido amplamente investigado por muitos autores [11-13], e mais recentemente, apresentamos [74,75] uma descrição baseada num modelo que leva em conta a existência de novas quasi-partículas, como descrito na seção 3.4.

4.6 Conclusão

Em resumo, medimos o calor específico de vários vidros em temperaturas intermediárias de 2 K até 160 K. Foi observado que a adição de íons terras raras na estrutura vítrea afeta o calor específico nessa região de temperatura, podendo ser explicado em termos do caráter modificador de rede dos íons de Nd^{3+} no vidro ASC. Os resultados mostraram que o máximo em c_p/T^3 concorda com a escala proposta por Liu e Löhneysen, reforçando que a escala pode contribuir para um melhor entendimento das propriedades térmicas em temperaturas intermediárias. Sugerimos ainda a forte ligação entre o comportamento do calor específico em baixas temperaturas com a habilidade de formação de vidro, expressa pelo coeficiente de Hruby. Por fim, foi proposta uma explicação simples e geral para a presença do máximo em c_p/T^3 : um modelo semi-clássico usando a aproximação de Debye para tratar o movimento vibracional não-harmônico dos átomos interligados da rede vítrea. O modelo teórico proposto teve ótima concordância com os dados experimentais analisados, mostrando que a adição de dopantes na estrutura vítrea altera os parâmetros relacionados ao potencial interatômico. Dessa forma, acreditamos que esse modelo contribui para uma melhor explicação do comportamento das propriedades térmicas dos sólidos não-cristalinos na região de temperaturas intermediárias.

Capítulo 5

Lente térmica na região do “pico de bóson”

A espectroscopia de lente térmica resolvida no tempo foi aplicada para medir os valores absolutos de propriedades termo-ópticas de vários vidros em baixas temperaturas.

5.1 Introdução

Há um crescente interesse no desenvolvimento de novos materiais para um grande número de aplicações opto-eletrônicas. As propriedades termo-ópticas - condutividade térmica (κ) ou difusividade térmica (D), calor específico (c_p) e coeficiente térmico da diferença de caminho óptico (ds/dT) são parâmetros importantes, que são necessários para modelar, planejar e operar os sistemas considerados [22-27]. Difusividade térmica e condutividade térmica descrevem informações quantitativas sobre o tempo para o equilíbrio térmico, fluxo de calor e dissipação de calor [22], enquanto que o ds/dT está relacionado às distorções ópticas induzidas por mudanças na espessura da amostra e por variações no índice de refração quando a temperatura da amostra é modificada [24-26]. Como tais propriedades podem ser fortemente dependentes da temperatura, é desejável medir seus valores absolutos como função do aquecimento da amostra.

Neste capítulo*, estenderemos a capacidade da espectroscopia de lente térmica para quantificar a difusividade térmica, condutividade térmica e coeficiente térmico

* Parte dos dados experimentais que serão apresentados aqui podem ser encontrados na Ref. [127].

da diferença de caminho óptico de vários sistemas vítreos, aluminossilicato de cálcio (ASC), fluoreto (ZBLAN), fosfato (Q98) e soda-lime, em função da temperatura, no intervalo entre 4 K e 300 K. Para realizar os experimentos um dispositivo de baixa temperatura foi utilizado. Para a determinação da condutividade térmica, dados do calor específico dos vidros foram medidos como descrito no capítulo 4.

5.2 Procedimento experimental

As amostras analisadas neste trabalho têm as composições mostradas na Tabela 5.1, exceto o vidro fosfato Q98, dopado com 1% (em peso) de Nd_2O_3 , pois se trata de um vidro comercial desenvolvido pela empresa Kigre Inc. Os procedimentos relativos à preparação das amostras são os mesmos explicados no Apêndice A.1. Relembrando, as amostras dos vidros ASC foram preparadas a uma temperatura de aproximadamente 1600 °C. As amostras do vidro soda-lime foram preparadas em um forno convencional, em atmosfera ambiente, a uma temperatura de aproximadamente 1300 °C. A amostra do vidro ZBLAN foi preparada no sistema $\text{ZrF}_4\text{-BaF}_2\text{-LaF}_3\text{-AlF}_3\text{-NaF}$ [109], e fundida a uma temperatura de 900 °C utilizando-se um cadinho de platina.

Tabela 5.1 – Composições dos vidros analisados pela ELT.

	% (peso)						
	CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	Na ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃
ASC	47,4	41,5	7,0	4,1			
ASC -2	47,4	39,5	7,0	4,1			2,0
ASC -5	47,4	36,5	7,0	4,1			5,0
Soda-Lime-Fe	10,0		70,4		17,6	2,0	
	% (mol)						
	ZrF ₄	LaF ₃	AlF ₃	BaF ₃	NaF	CoF ₂	
ZBLAN-Co	53,0	4,5	3,3	29,0	10,0	0,2	

Os experimentos de lente térmica (LT) foram realizados na configuração do modo descasado [24], como mostrado esquematicamente na Figura 5.1.

Brevemente*, o efeito de LT é causado pela geração de calor por um processo de decaimento não-radiativo depois que a amostra absorve a energia do feixe laser (laser de excitação). Como consequência, um gradiente de temperatura é criado, induzindo um elemento óptico similar a uma lente na amostra, resultando no que é conhecido como efeito de lente térmica. Quando um feixe de laser passa por essa LT (feixe laser de prova), há uma variação em sua intensidade radial, $I(t)$, que pode ser

* Para maiores detalhes sobre a técnica de lente térmica, assim como as considerações teóricas, veja seções 2.4.1 e Apêndice B.

detectada tanto em modo estacionário como resolvido no tempo [24]. Para medidas em função da temperatura, as amostras foram resfriadas a 4 K por ^4He em um criostato de fluxo contínuo (Janis, ST-100), e um controlador de temperatura (Lake-Shore, 321-01) foi usado para estabilizar a temperatura. As medidas foram feitas no intervalo de temperatura entre 4 K e 300 K. Foram usadas duas janelas de quartzo altamente transparentes para vedar a câmara de vácuo do criostato, como indicado na Figura 5.1. O laser de prova utilizado foi um laser de He-Ne operando em 632,8 nm, enquanto que o de excitação foi um de Ar^+ em 488 nm.

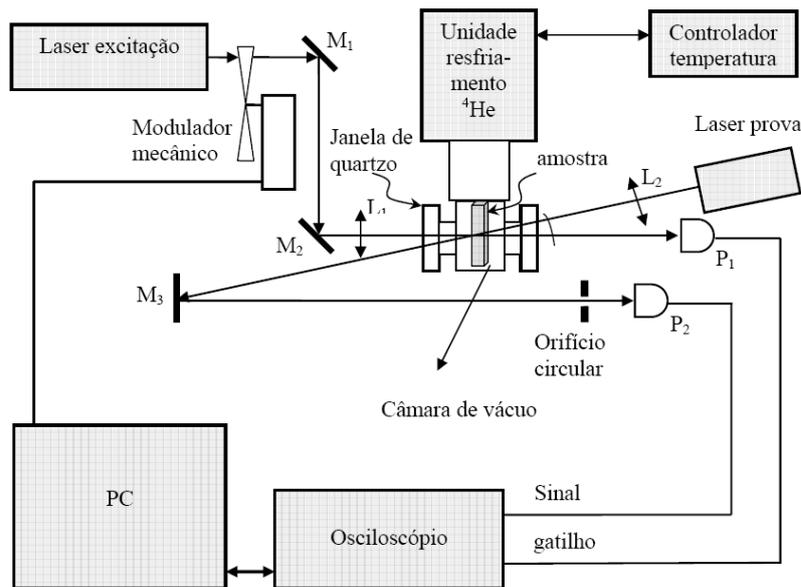


Figura 5.1 – Arranjo experimental da lente térmica. Os feixes de excitação e prova são gerados por um laser de Ar^+ ($\lambda = 488 \text{ nm}$) e um laser de He-Ne ($\lambda = 632,8 \text{ nm}$) respectivamente. M_i , L_i e P_i são espelhos, lentes e fotodiodos, respectivamente. O criostato é revestido por janelas de quartzo.

A detecção do sinal do transiente de LT foi feita por um fotodiodo de silício, conectado a um osciloscópio digital na escala de milissegundos. A frequência do modulador mecânico foi escolhida de acordo com a região de temperatura analisada, de modo que cada pulso consecutivo fosse feito após a completa relaxação térmica da LT gerada pelo pulso anterior. Esse procedimento foi adotado porque a constante de tempo da lente térmica varia em torno de duas vezes quando a temperatura é aumentada de 4 K para 300 K, como será mostrado nos resultados a seguir. Por exemplo, na temperatura de 20 K a frequência utilizada foi de 12 Hz (transiente de aproximadamente 40 ms de duração) e em 300 K foi 4 Hz (um transiente de 125 ms). Para cada temperatura realizamos aproximadamente 50 transientes para gerar a média.

Como descrito na seção 2.4, a expressão analítica para a intensidade do feixe do laser de prova $I(t)$, é dada por:

$$I(t) = I(0) \left\{ 1 - \frac{\theta}{2} \tan^{-1} \left[\frac{2mV}{[(1+2m)^2 + V^2] t_c / 2t + 1 + 2m + V^2} \right] \right\}^2 \quad (5.1)$$

com

$$t_c = \frac{\omega_{0e}^2}{4D}, \quad D = \frac{K}{\rho c}, \quad \text{com } z_c \ll z_2. \quad (5.2)$$

Aqui, z_c é a distância confocal do feixe do laser de prova, z_1 é a distância entre a cintura do feixe do laser de prova e a amostra, z_2 é a distância entre a amostra e o fotodiodo, ω_p é o raio do feixe do laser de prova na amostra, ω_{0e} é o raio do feixe do laser de excitação na amostra, e $I(0) = I(t)$ quando o tempo t do transiente ou θ é zero. Os parâmetros geométricos m , V e ω_e para a configuração utilizada nas medidas estão apresentados no Apêndice B.4.

A evolução temporal do sinal de LT depende de seu tempo característico de formação, t_c , o qual está relacionado com a difusividade térmica pela expressão: $t_c = \omega_{0e}^2 / 4D$. A amplitude do sinal de LT, θ , é aproximadamente a diferença de fase entre o feixe de prova em $r = 0$ e $r = \sqrt{2}\omega_{0e}$, induzido pela LT e é descrita como:

$$\theta = -\frac{P_{abs}}{\kappa\lambda_p} \left(\frac{ds}{dT} \right)_{LT} \phi. \quad (5.3)$$

λ_p é o comprimento de onda do feixe do laser de prova, κ a condutividade térmica, $(ds/dT)_{LT}$ é o coeficiente térmico da diferença de caminho óptico da amostra no comprimento de onda λ_p . Se toda energia absorvida pela amostra for convertida em calor, $\phi = 1$. Por outro lado, se parte da energia absorvida pela amostra for convertida, por exemplo, em fluorescência, $\phi = 1 - \eta(\lambda_{exc} / \langle \lambda_{em} \rangle)$, em que η é a eficiência quântica da fluorescência, λ_{exc} é o comprimento de onda do feixe de excitação e $\langle \lambda_{em} \rangle$ é o comprimento de onda médio da emissão. P_{abs} é a potência absorvida, que é determinada por [128]

$$P_{abs} = \frac{P_{in}(1-R)[1-\exp(-A_e L)]}{[1-R \exp(-A_e L)]}. \quad (5.4)$$

P_{in} é a potência incidente do feixe do laser de excitação, R é a refletividade de Fresnel, A_e é o coeficiente de absorção óptica no comprimento de onda do feixe do laser de excitação e L a espessura da amostra. O denominador da equação (5.4) é devido às reflexões internas do feixe do laser de excitação dentro da amostra [128]. Os valores de A_e para todas as amostras foram determinados no mesmo arranjo experimental da LT como função da temperatura, enquanto a refletividade R foi estimada a partir de dados obtidos da literatura [129].

5.3 Resultados e discussão

Na Figura 5.2 são mostrados exemplos de transientes de LT normalizados ($I(t)/I(0)$) em 20 K e 50 K para o vidro ASC, com a potência do laser de excitação em 500 mW. Note que a intensidade do sinal de LT é significativamente maior na temperatura de 50 K do que em 20 K. Para melhor demonstrar a diferença entre os dois transientes, apenas os primeiros 10 milissegundos são mostrados.

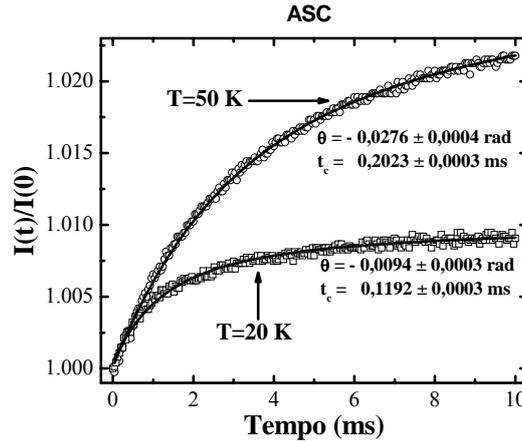


Figura 5.2 – Transiente do sinal de lente térmica [$I(t)/I(0)$] para o vidro ASC em 20 K e 50 K.

O ajuste da equação (5.1) sobre os transientes (linhas contínuas), leva aos valores do tempo característico de formação da lente térmica t_c como $(0,1192 \pm 0,0003)$ ms em 20 K e $(0,2023 \pm 0,0003)$ ms em 50 K, e o parâmetro θ como $(-0,0094 \pm 0,0003)$ rad em 20 K e $(-0,0276 \pm 0,0004)$ rad em 50 K. A dependência dos parâmetros com a temperatura foi obtida fazendo a aquisição das curvas de $I(t)$ para cada temperatura desde 4 K até 300 K. O cálculo da difusividade térmica é feito por meio dos valores de t_c (usando a equação (5.2)) enquanto que para o cálculo do $(ds/dT)_{LT}$ é usada a equação (5.3). Para os materiais fluorescentes, como a amostra de ASC dopada com Nd_2O_3 , o parâmetro ϕ desempenha um papel fundamental no cálculo do $(ds/dT)_{LT}$, necessitando ser obtido separadamente por métodos alternativos (discutiremos esse caso depois).

Na Figura 5.3 os valores da difusividade térmica das amostras de ASC base e dopada com 2% e 5% (em peso) de Nd_2O_3 , do vidro soda-lime e do vidro ZBLAN são mostradas em função da temperatura (os dados referentes ao vidro Q98 serão apresentados no final deste capítulo). Para o vidro ASC, por exemplo, pode-se notar um decréscimo nos valores de D de $85 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ em 4,3 K para $5,1 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ em 300 K.

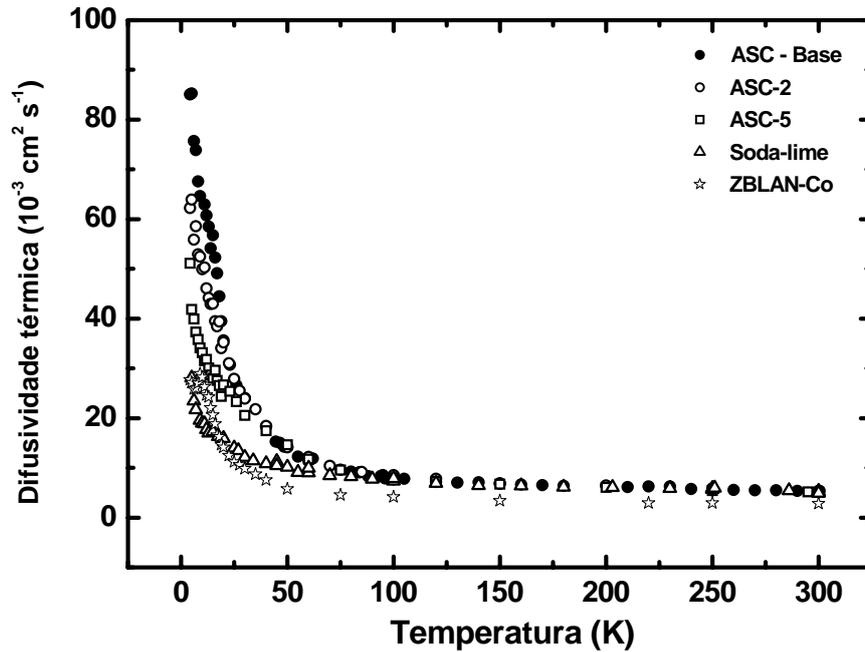


Figura 5.3 – Difusividade térmica (D) em função da temperatura para os vidros ASC, soda-lime e ZBLAN.

Os dados mostram três regiões bem definidas, como ilustrado na Figura 5.4, na escala logarítmica. No intervalo de temperatura entre 20 K e 70 K, o decréscimo na difusividade térmica com o aumento da temperatura varia aproximadamente como $T^{(-1,03 \pm 0,02)}$ para os vidros ASC, ASC-2, ASC-5 e ZBLAN e com $T^{(-0,55 \pm 0,03)}$ para o soda-lime. Em altas temperaturas ($T > 70$ K) os dados de todos os vidros variaram com $T^{(-0,33 \pm 0,02)}$, tendendo a valores constantes para altas temperaturas. Para temperaturas abaixo de 20 K todos os dados apresentaram um comportamento com a temperatura de aproximadamente $T^{(-0,35 \pm 0,02)}$, exceto o vidro ZBLAN, que mostra um leve desvio desse comportamento, mostrando um máximo em torno de 10 K.

Em primeira aproximação, para temperaturas maiores que 4 K, o modelo de Debye para sólidos cristalinos pode ser adotado para descrever a condutividade térmica de materiais amorfos em termos de ρc_p como segue [130]:

$$\kappa = \frac{1}{3} v_s \ell \rho c_p \tag{5.5}$$

Neste caso, v_s é a velocidade média do som, e ℓ é o livre caminho médio dos fônons. Comparando a equação (5.5) com a definição da difusividade térmica, que é, $D = \kappa / \rho c_p$, segue que:

$$D = \frac{1}{3} v_s \ell \tag{5.6}$$

Ou seja, o comportamento da difusividade térmica com a temperatura depende de $v_s(T)$ e $\ell(T)$.

Assim, para o intervalo de temperatura acima de 70 K o comportamento da difusividade térmica reflete a variação do livre caminho médio e da velocidade do som. Isso acontece devido ao fato que em altas temperaturas o livre caminho médio em materiais amorfos coincide [31], em primeira aproximação, com a distância média entre dois átomos vizinhos, enquanto a velocidade do som é proporcional a $(k_e/m)^{1/2}$, em que k_e é a constante elástica das forças ligantes entre dois átomos vizinhos com massa efetiva m . Em outras palavras, os resultados apresentados aqui mostram que no intervalo de temperatura $20\text{ K} < T < 70\text{ K}$ a mudança na difusividade térmica é basicamente dominada pela variação T^{-1} do livre caminho médio, enquanto em altas temperaturas as mudanças na velocidade do som também contribuem para a pequena variação da difusividade térmica. Outra região importante para essa análise é a região de temperaturas abaixo de 20 K. Neste intervalo é possível assumir que a velocidade do som nos materiais vítreos seja basicamente constante [6], sugerindo que a variação da difusividade térmica seja dominada basicamente pela variação do livre caminho médio.

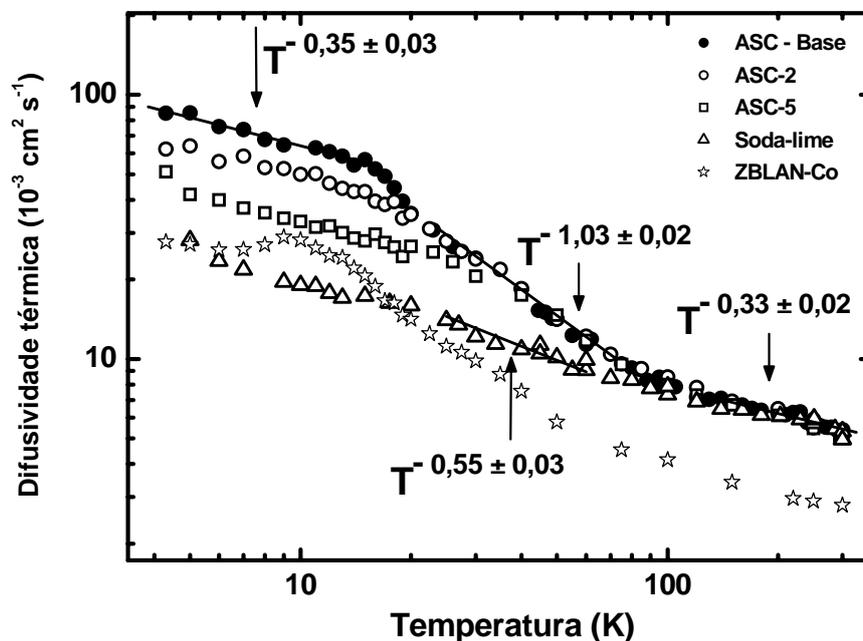


Figura 5.4 – Difusividade térmica (D) em função da temperatura para os vidros ASC, soda-lime e ZBLAN, na escala logarítmica.

Os valores do calor específico (c_p) desses vidros já foram apresentados no capítulo 4. Assim, mostraremos os dados novamente apenas para facilitar a análise.

Logo, na Figura 5.5 os dados do calor específico dos vidros ASC, Q98, soda-lime e ZBLAN são mostrados em função da temperatura, na representação c_p/T^3 , na escala logarítmica.

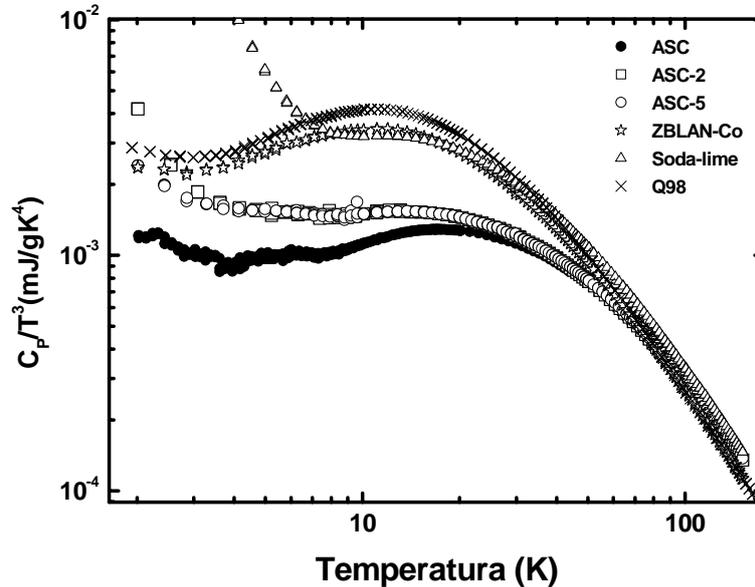


Figura 5.5 – Calor específico dos vidros aluminossilicato de cálcio (ASC), soda-lime e ZBLAN na representação c_p/T^3 , na escala logarítmica, em função da temperatura.

Como mostrado, os dados do calor específico de baixa temperatura exibem o usual comportamento vítreo, como um máximo evidente em c_p/T^3 (pico de bóson), entre 10 K e 20 K. Note a similaridade entre as curvas do calor específico, embora os valores absolutos sejam diferentes no intervalo de temperatura entre 4 K e 70 K.

Com os valores da $D(T)$ e $c_p(T)$ em função da temperatura, é possível determinar a condutividade térmica dos vidros analisados, $\kappa(T)$, usando a relação $\kappa = D\rho c_p$, ρ é a densidade de massa. Para tal, os valores de $\rho(T)$ são necessários. Considerando que os valores do coeficiente de expansão térmica volumétrico (β) dos vidros são da ordem de 10^{-5} K^{-1} em temperatura ambiente, e ainda menores em baixas temperaturas, as variações dos volumes das amostras no intervalo de temperatura considerado, entre 4 K e 300 K, são menores que 1 %, então, a densidade de massa, $\rho(T)$, pode ser considerada como constante em nossos cálculos. Os valores das densidades dos vidros estão descritos na legenda da Figura 5.6. Portanto, tendo $D(T)$ e $c_p(T)$, $\kappa(T)$ foi calculado para os vidros e os resultados estão mostrados na Figura 5.6. Para comparação, os valores da condutividade térmica do SiO_2 vítreo (Ref. [6]) são mostrados. Novamente, os dados referentes ao vidro Q98 serão apresentados separadamente.

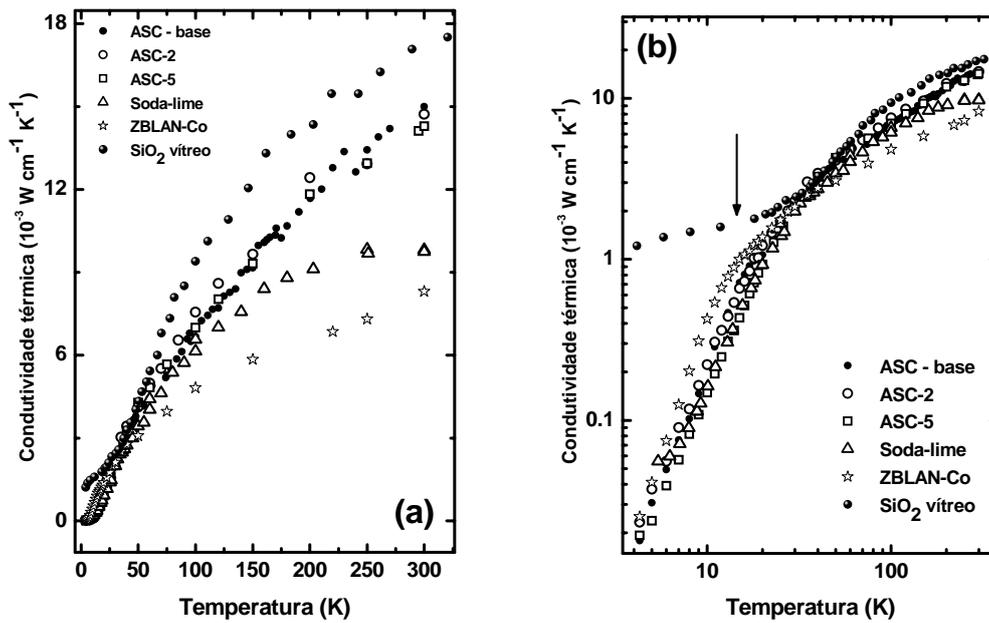


Figura 5.6 – (a) Condutividade térmica $\kappa(T)$ como função da temperatura para os vidros ASC, soda-lime e ZBLAN e (b) $\kappa(T)$ em função da temperatura, na escala logarítmica*. Os dados do vidro SiO_2 são mostrados apenas para comparação [6].

Podemos notar que κ aumenta mais que duas ordens de magnitude quando a temperatura varia de 4 K até a temperatura ambiente, em boa concordância com o que é observado na literatura [6] para materiais amorfos, conforme discutido nos capítulos anteriores. Vários trabalhos já demonstraram esse comportamento muito similar nos dados da condutividade térmica em função da temperatura dos materiais amorfos, sugerindo um comportamento universal, cuja origem ainda não é compreendida [131]. De fato, a dependência da condutividade térmica e do calor específico com a temperatura para os sólidos não-cristalinos e cristalinos diferem bastante e, como discutido nos Capítulos 3 e 4, apesar das extensas investigações sobre o assunto uma descrição microscópica satisfatória da origem das diferenças mencionadas ainda não foi dada.

Note que a região indicada na Figura 5.6 (b) (escala log-log) evidencia uma leve mudança na forma da dependência com a temperatura da condutividade térmica em torno de 10 K. Esse fato indica a posição do “plateau”, sendo caracterizado, em alguns materiais, como a região de temperatura em que o produto entre o livre caminho médio e o calor específico é aproximadamente constante, ou próximo disso. No

* Os valores da densidade de massa ρ dos vidros utilizadas no cálculo da condutividade térmica são:

	ASC	ASC-2	ASC-5	Soda-lime	ZBLAN
ρ (g/cm ³)	2,93	2,97	3,00	2,45	4,45

calor específico essa anomalia é denominada de pico de bóson, cuja origem foi discutida no modelo teórico proposto no Capítulo 4.

A Figura 5.7 mostra o comportamento do parâmetro θ normalizado pela potência absorvida P_{ABS} em função da temperatura para as amostras estudadas.

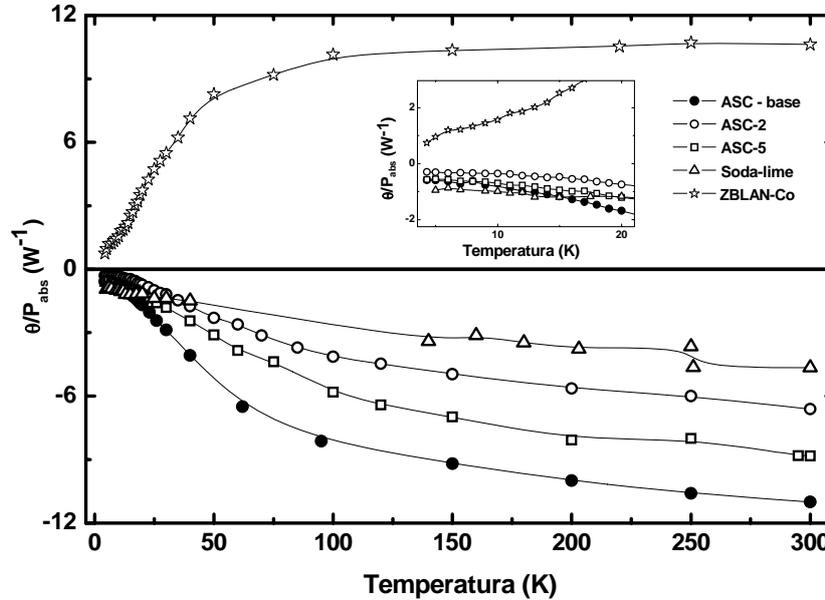


Figura 5.7 – θ normalizado pela potência absorvida P_{ABS} em função da temperatura para os vidros ASC, soda-lime e ZBLAN-Co. O detalhe na figura apenas amplia os dados no intervalo de baixa temperatura.

As medidas mostraram que o parâmetro θ é sempre negativo em todo o intervalo de temperatura, exceto para o ZBLAN-Co, pois θ é sempre positivo.

Para obtermos a $P_{ABS}(T)$ usamos a equação (5.4) com as medidas de transmitância realizadas no comprimento de onda do feixe do laser de excitação e no mesmo intervalo de temperatura em que a lente térmica foi realizada. Com a variação na transmitância com o decréscimo da temperatura ficou dentro da estimativa do erro para as medidas ($\pm 5\%$), consideramos os valores da transmitância dos vidros constantes em função da temperatura. Assim, considerando que a variação nos valores do índice de refração, determinado por R. M. Waxter e G. W. Cleek para o ASC, em um intervalo de temperatura similar, foi menor que 0.2 %, e o mesmo para os outros vidros, consideramos $A_e(T)$ e $R(T)$ como seus respectivos valores da temperatura ambiente e então calculamos os valores de P_{ABS} para todos os vidros.

A Figura 5.8 mostra o comportamento do parâmetro $(ds/dT)_{LT}$ como função da temperatura para os vidros ASC, soda-lime e ZBLAN-Co, os quais foram calculados com a equação (5.3) usando os valores de $\theta/P_{ABS}(T)$ e $\kappa(T)$. Os dados mostram que os valores de $(ds/dT)_{LT}(T)$ são sempre positivos, exceto para o vidro ZBLAN-

Co. Para as amostras que não possuem fluorescência, ou seja, aquelas em que toda a energia do feixe do laser de excitação absorvida pela amostra é convertida em calor, como os vidros ASC-Base, soda-lime e ZBLAN-Co, o termo ϕ é igual a 1.

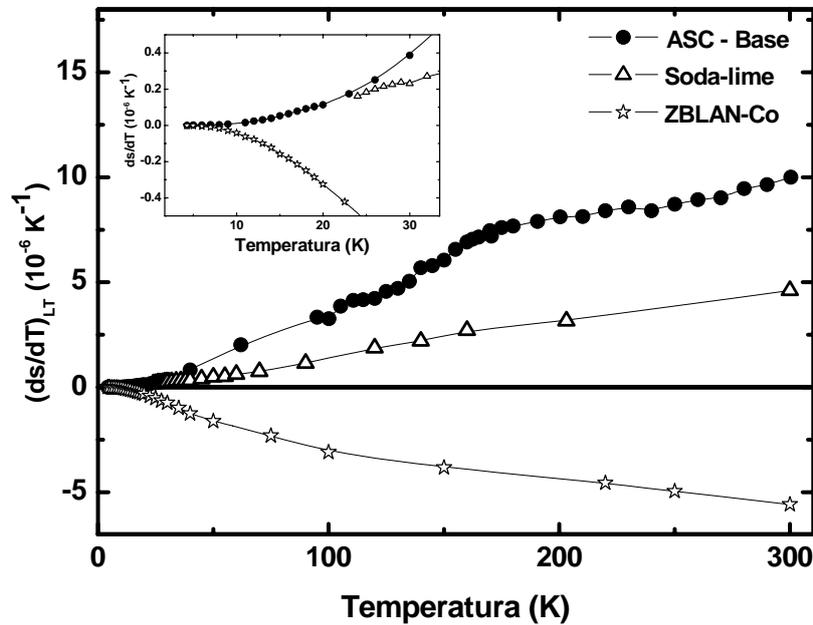


Figura 5.8 – Parâmetro ds/dT como função da temperatura para os vidros ASC-Base, soda-lime e ZBLAN-Co. O detalhe na figura mostra os dados em baixas temperaturas em escala expandida.

Para as amostra ASC-2 e ASC-5, o termo ϕ é diferente de 1. Como já mencionado, o parâmetro $\phi = 1 - \eta(\lambda_{exc}/\langle\lambda_{em}\rangle)$, em que η é a eficiência quântica da fluorescência, λ_{exc} é o comprimento de onda do feixe de excitação e $\langle\lambda_{em}\rangle$ é o comprimento de onda médio da emissão. Medidas interferométricas revelam que a adição de terras raras (como Nd_2O_3) na estrutura do vidro ASC não altera os valores do parâmetro $(ds/dT)_{INT}$ para temperaturas maiores que a temperatura ambiente até aproximadamente 500 K [30]. Admitindo que isso seja verdade também para baixas temperaturas, ou seja, $(ds/dT)_{ASC-Base} = (ds/dT)_{ASC-2} = (ds/dT)_{ASC-5}$, e a partir dos valores do $(ds/dT)_{LT}$ para as amostras ASC-2 e ASC-5 os valores de η em função da temperatura para baixas temperaturas foram estimados utilizando-se a equação (5.3). O comprimento de onda de emissão médio para o ASC dopado com neodímio é 1076 nm [132].

Na Figura 5.9, os valores calculados da eficiência quântica da fluorescência em função da temperatura são mostrados para as amostras ASC-2 e ASC-5. Os resultados encontrados para a temperatura ambiente concordam bem com aqueles da literatura, 0,88 e 0,56 para ASC-2 e ASC-5, respectivamente [132]. Também, a partir dos dados da literatura, medidos através do tempo de vida, é possível estimar o au-

mento na eficiência quântica da fluorescência quando a temperatura é reduzida para 77 K. Os valores obtidos aqui concordam muito bem com os estimados a partir das medidas do tempo de vida em 77 K, 0,98 e 0,74 para ASC-2 e ASC-5, respectivamente [132].

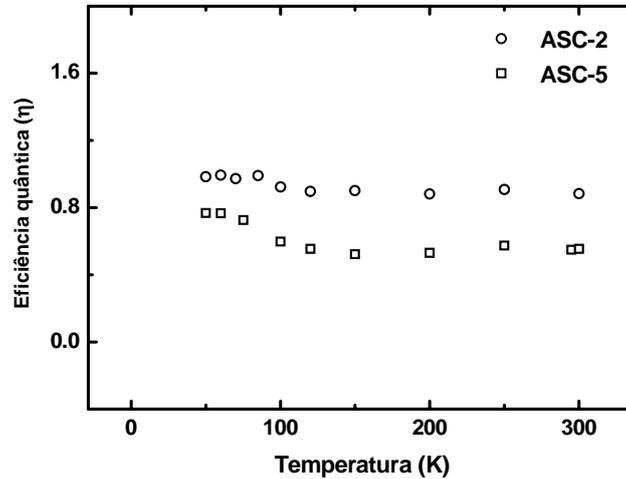


Figura 5.9 – Eficiência quântica da fluorescência determinada com a LT em função da temperatura para as amostras ASC-2 e ASC-5.

O diagrama de níveis de energia para o Nd^{3+} da Figura 5.10 mostra os mecanismos de geração de calor e fluorescência que podem ocorrer no vidro. Como o laser de excitação foi sintonizado em 514.5 nm, a eficiência quântica calculada refere-se a taxa de emissão a partir do nível $^4F_{3/2}$.

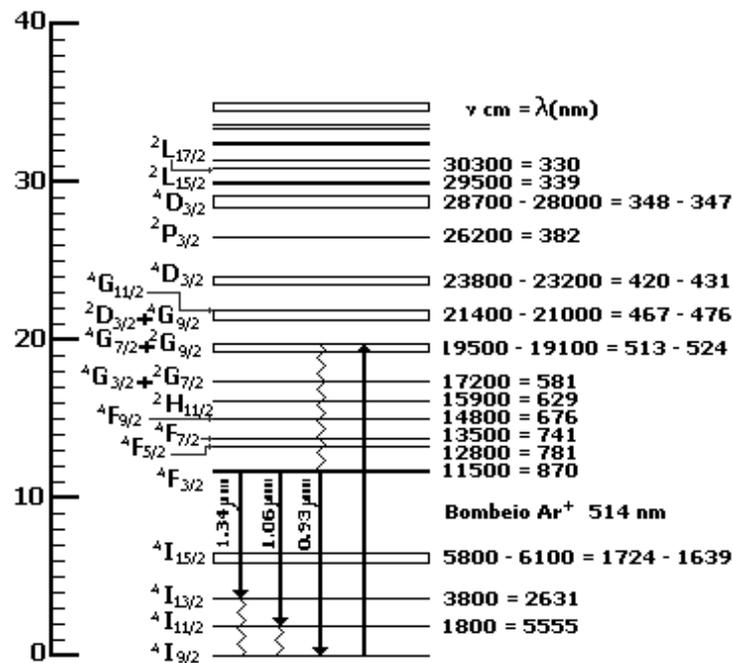


Figura 5.10 – Diagrama de níveis de energia para o íon Nd^{3+} .

Podemos notar que o parâmetro $(ds/dT)_{LT}$ aumenta em torno de quatro ordens de magnitude quando a temperatura varia de 4,3 K para 300 K. Por exemplo, para o ASC-Base o parâmetro $(ds/dT)_{LT}$ varia de $(6,65 \times 10^{-10} \text{ K}^{-1})$ em 4,3 K para $(10 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1})$ em 300 K. Para analisar essa variação é importante lembrar que o $(ds/dT)_{LT}$ medido pela lente térmica pode ser escrito como [24]:

$$\left(\frac{ds}{dT}\right)_{LT} = (n-1)(1+\nu)\alpha + \frac{dn}{dT}. \quad (5.7)$$

Em (5.7), n é o índice de refração, dn/dT é a variação do coeficiente do índice de refração com a temperatura, ν é a constante de Poisson e α é o coeficiente de expansão linear. O primeiro termo em (5.7) está associado com a “calota” induzida pelo feixe de excitação durante a formação da lente térmica, devido à dilatação ou contração adicional da amostra ao longo da linha de calor gerada pelo laser, conforme mostra a Figura B.4 do Apêndice 4. De acordo com Prod’homme [133], o dn/dT é dado por:

$$\frac{dn}{dT} = \frac{(n^2-1)(n^2+2)}{6n}(\Phi - 3\alpha). \quad (5.8)$$

Aqui, Φ é o coeficiente térmico da polarizabilidade eletrônica. Quando o termo da polarizabilidade eletrônica é dominante, como no vidro soda-lime [133], dn/dT torna-se positivo, e o índice de refração n aumenta com a temperatura. Por outro lado, dn/dT é negativo quando o termo da expansão térmica é dominante, como observado nos vidros fluoretos (ZBLAN) [27]. Rearranjando a contribuição para o $(ds/dT)_{LT}$ (equações (5.7) e (5.8)) tem-se:

$$\left(\frac{ds}{dT}\right)_{LT} = \left[\left(\frac{(n^2-1)(n^2+2)}{6n} \right) \Phi + \left((n-1)(1+\nu) - \frac{(n^2-1)(n^2+2)}{2n} \right) \alpha \right] \quad (5.9)$$

Assim, considerando $n = 1.65$ para o ASC, $n = 1.52$ para o soda-lime e $n = 1.49$ para o ZBLAN-Co e a constante de Poisson ν como 0,29, 0,25 e 0,21 para o ASC, ZBLAN e soda-lime, respectivamente e a pequena variação do índice de refração com a temperatura como mencionado acima [129], podemos ver que o $(ds/dT)_{LT}(T)$ é governado principalmente pelos valores de Φ e α .

É conhecido que o coeficiente de expansão térmica dos materiais se origina de vibrações não-harmônicas na energia potencial e é usualmente determinado por me-

didadas do parâmetro de Grüneisen* [134]. Com o decréscimo da temperatura, os modos vibracionais nos estados de altas energias congelam e sua contribuição para a expansão térmica decresce. Em altas temperaturas, outros modos vibracionais contribuem para a expansão térmica. Alguns valores típicos em temperatura ambiente são: $\alpha = 7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ nos vidros fosfatos, $\alpha = 7 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ para SiO_2 e $\alpha = 7,5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ para o ASC.

No caso do parâmetro Φ [135], Campbell e colaboradores mostraram que ele pode ser considerado como uma contribuição aditiva correspondente a cada composto do vidro. Além disso, Izumitani e colaboradores [136] após analisarem várias composições vítreas observaram que Φ está relacionado com a tendência de os íons formadores da rede se polarizarem eletronicamente, descrito por um campo de força Z/a^2 , com a sendo a distância inter-iônica nos dipolos e Z sua carga total. Os autores observaram que o decréscimo na taxa Z/a^2 produz um crescimento nos valores de Φ , indicando que Φ é determinado principalmente pelo alongamento da distância inter-iônica a . Portanto, a influência da temperatura nos valores de Φ pode ser entendida como segue: é esperado que a distância a aumente com o aumento da temperatura, resultando em um decréscimo no campo de força. Como conseqüência, Φ tende a altos valores quando a temperatura aumenta, análogo a $\alpha(T)$. Adotando valores de Φ na temperatura ambiente para compostos vítreos típicos tais como SiO_2 , Al_2O_3 e CaO como $1,7 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, $2,2 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ e $4,2 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, respectivamente, observamos que eles estão em torno de uma ordem de magnitude maiores do que aqueles reportados para α . Dos valores mencionados, pode-se concluir que a contribuição principal para o grande crescimento dos valores do $(ds/dT)_{LT}$ como função da temperatura para o ASC e soda-lime, como mostrado na Figura 5.8, é conseqüência do aumento do coeficiente da polarizabilidade eletrônica com a temperatura. Já para o vidro ZBLAN, o sinal do $(ds/dT)_{LT}$ é dominado pela expansão térmica e a variação desse parâmetro com a temperatura é governada pela dependência com a temperatura dos parâmetros α e Φ .

Passaremos agora a discussão dos dados obtidos para a amostra do vidro fosfato (Q98). Na Figura 5.11, os dados da difusividade térmica e da mudança de fase θ normalizada pela potência absorvida P_{ABS} obtidos pela lente térmica são mostrados em função da temperatura.

* O parâmetro de Grüneisen descreve a alteração na frequência de vibração da rede cristalina (fônons) baseado no acréscimo ou no decréscimo no volume da rede como resultado da mudança de temperatura.

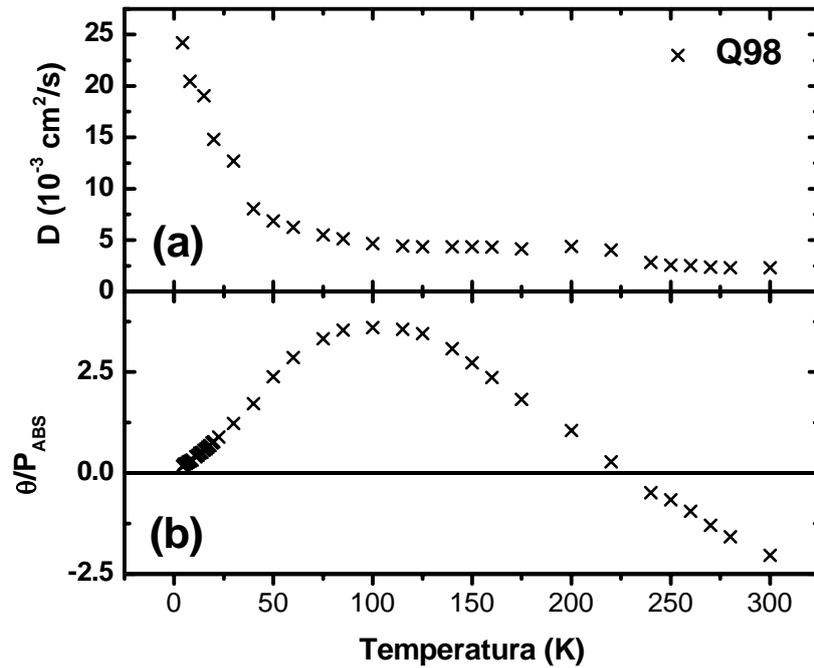


Figura 5.11 – Difusividade térmica (a) e parâmetro θ normalizado pela potência absorvida P_{ABS} (b) em função da temperatura para o vidro fosfato Q98.

Na Figura 5.11 (a) pode-se observar um decréscimo nos valores da D de $24 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ em 4,3 K para $2,3 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ em 300 K. Os valores da difusividade térmica do vidro Q98 decrescem de maneira similar ao observado no comportamento de D com o aumento da temperatura nos outros vidros analisados neste capítulo. Entretanto, nos dados de θ/P_{ABS} , Figura 5.11, podemos observar para temperaturas inferiores a 220 K que o sinal de θ é positivo, o que implica um $(ds/dT)_{LT}$ positivo, enquanto que acima de 220 K há uma inversão de sinal nos valores de θ , resultando em um $(ds/dT)_{LT}$ negativo.

Na Figura 5.12, os dados do $(ds/dT)_{LT}$ e da condutividade térmica são mostrados em função da temperatura. A condutividade térmica foi calculada de maneira similar ao procedimento utilizado para as outras amostras, como descrito anteriormente. O valor da densidade de massa utilizada foi de $\rho = 3,1 \text{ g/cm}^3$ (Kigre Inc.). Os dados do calor específico da amostra Q98 já foram apresentados (veja Figura 5.5). Já para o cálculo do $(ds/dT)_{LT}$, utilizamos o mesmo procedimento aplicado no cálculo para as amostras de ASC dopadas com Nd_2O_3 . A eficiência quântica da fluorescência desse vidro, que já é conhecida, é de aproximadamente $\eta = 0,9$ (Kigre Inc.). Assumimos que a variação de η em função da temperatura, de 300 K para temperaturas menores, seja pequena. Dessa forma, utilizando o valor para o comprimento de onda médio da emissão de $\langle \lambda_{em} \rangle = 1054 \text{ nm}$, podemos, por meio da equação $\phi = 1 - \eta(\lambda_{exc}/\langle \lambda_{em} \rangle)$, determinar o termo constante ϕ . Com esse termo e com os da-

dos de $\kappa(T)$ e $\theta/P_{ABS}(T)$ em função da temperatura, os dados do $(ds/dT)_{LT}$ foram calculados.

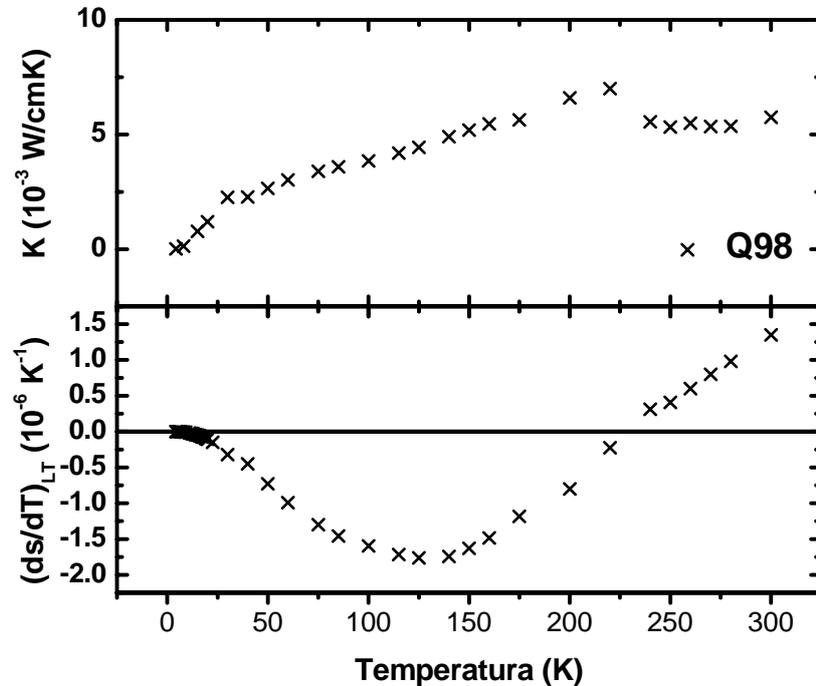


Figura 5.12 – Condutividade térmica (a) e $(ds/dT)_{LT}$ (b) como função da temperatura para o vidro fosfato Q98 dopado com 2% em peso de Nd_2O_3 .

O vidro Q98 é dito atérmico, por apresentar baixo valor do $(ds/dT)_{LT}$ em temperatura ambiente. Analisando cuidadosamente os dados do $(ds/dT)_{LT}$ (mostrados na Figura 5.12 (b)) é possível identificar que há uma clara competição entre o coeficiente de expansão térmica volumétrico β e o coeficiente térmico da polarizabilidade eletrônica Φ . Como evidenciado na equação (5.9), se os parâmetros Φ e β forem da mesma ordem de magnitude, fato esse que é comum na maioria dos vidros ópticos [133], pode haver uma alternância entre os termos dominantes na expressão para o $(ds/dT)_{LT}$. Esse comportamento foi mostrado para o vidro borossilicato [133], mostrando que na região de temperatura em que há o cruzamento entre as curvas de Φ e β , o valor do $(ds/dT)_{LT}$ pode mudar de sinal, desde que o valor do dn/dT seja negativo. Esse cruzamento comumente ocorre próximo das transições vítreas dos materiais, mas pode também ocorrer em outros intervalos de temperatura, como o observado em nossos dados para o vidro fosfato Q98.

A Figura 5.12 (a) mostra os valores calculados para a condutividade térmica do vidro Q98. O comportamento observado é análogo ao apresentado para os vidros ASC, soda-lime e ZBLAN.

Finalmente, é importante mencionar que as propriedades termo-ópticas dos vidros ASC, ZBLAN e Q98 em baixas temperaturas ainda não foram reportadas na literatura. Portanto, os dados apresentados neste capítulo são fundamentais para estudar as aplicações futuras usando estes materiais.

5.4 Conclusão

Neste capítulo, utilizamos o método de LT resolvido no tempo para medidas de propriedades termo-ópticas em baixas temperaturas para os vidros aluminossilicato de cálcio, soda-lime, ZBLAN e fosfato Q98. Os resultados mostraram um grande decréscimo da difusividade térmica com o aumento da temperatura, com uma dependência T^{-1} entre 20 K e 70 K e $T^{-0,3}$ entre 70 K e 300 K. A grande variação do $(ds/dT)_{LT}$ com a temperatura foi atribuída ao comportamento do coeficiente térmico da polarizabilidade eletrônica. Os resultados obtidos para a amostra Q98 indicam que neste sistema há uma competição entre os valores de Φ e β que podem ser responsáveis pela mudança do sinal do $(ds/dT)_{LT}$ próximo de 220 K. Finalmente, os resultados apresentados neste trabalho indicam que a LT resolvida no tempo pode ser usada para determinar propriedades termo-ópticas de materiais vítreos em baixas temperaturas, trazendo novas possibilidades para experimentos em um grande número de materiais ópticos.

Capítulo 6

Lente térmica em altas temperaturas

Neste capítulo a espectroscopia de lente térmica resolvida no tempo foi aplicada para medir os valores absolutos de propriedades termo-ópticas de vidros da classe dos boratos em altas temperaturas, na região entre 20°C e 500°C. Além disso, o coeficiente térmico da variação do caminho óptico foi medido através da técnica de interferometria óptica. O foco da análise foi a região de temperatura próxima da transição vítrea das amostras. O calor específico foi medido por um calorímetro de relaxação térmica no intervalo de temperatura de 20°C até 300°C. Nesse mesmo intervalo de temperatura a condutividade térmica, a eficiência quântica da fluorescência, o coeficiente de expansão térmica linear e o coeficiente térmico da polarizabilidade eletrônica foram determinados. Os resultados mostraram a habilidade da técnica de lente térmica para determinar propriedades termo-ópticas na região de altas temperaturas, trazendo informações relevantes para o melhoramento de sistemas vítreos que são candidatos para aplicações no desenvolvimento de laser de estado sólido.

6.1 Introdução

A classe dos materiais vítreos inorgânicos tem sido extensivamente estudada principalmente por causa da facilidade na preparação [137-139] e suas inúmeras aplicações ópticas, em particular, como materiais base para construção de lasers de estado sólido [140]. A introdução de íons terras-raras na matriz vítrea induz significativas mudanças em suas propriedades espectroscópicas [141,142]. Esse fato combinado com a estrutura da base vítrea e as propriedades dos íons dopantes pro-

porcionam que esses materiais possam ser utilizados em várias aplicações. Embora os vidros ópticos já desempenhem papel fundamental na área de lasers de estado sólidos, há, ainda, um grande interesse no desenvolvimento de novos materiais vítreos para aplicações em vários dispositivos tecnológicos. Vidros boratos, por exemplo, têm sido objeto de numerosos estudos, principalmente devido a influência do óxido de boro sobre as propriedades físicas do composto [143,144]. A aplicabilidade desses vidros, como na fabricação de dispositivos fotônicos [145,146], origina-se dos vários valores apropriados de constantes como: baixo ponto de fusão, alto coeficiente de expansão térmica, entre outras. Os vidros boratos apresentam propriedades peculiares como a formação de diferentes estruturas locais de B_2O_3 e depende da taxa de resfriamento e da presença de outros óxidos metálicos no vidro.

Metais pesados na estrutura dos vidros inorgânicos são de particular interesse. Por exemplo, para os vidros boratos a energia de fônons pode ser tão alta quanto 1400 cm^{-1} [147]. A introdução de íons de metais pesados na rede vítrea reduz a energia de fônons, conseqüentemente a probabilidade de transição não-radiativa é consideravelmente reduzida. Além disso, quando esses vidros são dopados com terras-raras, a eficiência quântica da fluorescência aumentará. Nesse contexto, os vidros boratos dopados com Nd_2O_3 desempenham um papel importante, pois mostram pouca variação das propriedades espectroscópicas com diferentes composições [148].

Quando utilizados como meio ativo para lasers de estado sólido, as matrizes vítreas são submetidas a grandes variações de temperatura. Assim, o conhecimento da dependência com a temperatura das propriedades termo-ópticas dos vidros dopados com terras-raras é essencial para avaliar a viabilidade técnica desses vidros. Dentre essas propriedades, a transição vítrea (T_g), a difusividade térmica (D), a condutividade térmica (κ), a eficiência quântica da fluorescência (η) e o coeficiente térmico da diferença de caminho óptico ($(ds/dT)_{LT}$) são os parâmetros mais importantes para caracterizar o desempenho dos lasers de estado sólido. Os lasers de estado sólido eficientes são projetados e construídos com meios ativos que devem ter alta taxa de emissão radiativa e baixo efeito de lente térmica, o que significa ter um $(ds/dT)_{LT}$ próximo de zero. Por outro lado, altos valores de $(ds/dT)_{LT}$ são importantes para outras aplicações, como para dispositivos fotônicos e chaves ópticas (optical switch) [149,150]. Deste modo, a determinação das propriedades termo-ópticas em função da temperatura torna-se muito importante. A medida dessas propriedades como função da temperatura com técnicas convencionais é sempre um desafio, pois demanda a construção de dispositivos de alto custo e regimes apropriados de excitações para se obter os dados, especialmente quando são realizadas em intervalos de temperatura em que o material é submetido à mudanças de fase.

Como mencionado no capítulo 5, nos últimos anos a espectroscopia de lente térmica (ELT) tem sido explorada como uma técnica altamente sensível para a de-

terminação de propriedades termo-ópticas de diversos tipos de materiais [27-34], incluindo os valores de η e $(ds/dT)_{LT}$ para vidros dopados com terras raras [109,151-154]. O método de LT é baseado na determinação do decaimento não-radiativo da luz absorvida, e é então complementar aos procedimentos puramente ópticos. A natureza remota do método de LT é a característica que permite analisar a amostra em uma variedade de ambientes, incluindo o uso de fornos e/ou criostatos (veja capítulo 5) para modificar a temperatura da amostra durante as medidas [127].

Neste capítulo, a ELT resolvida no tempo foi aplicada para determinar as propriedades termo-ópticas de vários vidros da classe dos boratos em altas temperaturas, na região entre 20°C e 500°C. O coeficiente térmico da variação do caminho óptico foi medido através da técnica de interferometria óptica. Os dados foram analisados próximos das transições vítreas dos materiais. O calor específico foi medido por um calorímetro de relaxação térmica no intervalo de temperatura de 20°C até 300°C. Nesse mesmo intervalo de temperatura a condutividade térmica, a eficiência quântica da fluorescência e o coeficiente de expansão térmica linear foram determinados.

6.2 Procedimento experimental

As amostras foram preparadas pelo Prof. B. Karthikeyan do *Raman School of Physics* (Pondicherry University, Pondicherry, India) e cedidas para análise. As composições estão mostradas na Tabela 6.1. Os vidros foram preparados com materiais químicos de alto grau de pureza. Inicialmente, os compostos foram pesados apropriadamente e homogeneizados. As composições foram aquecidas e mantidas em 450°C por aproximadamente duas horas para a retirada do CO₂ do Na₂CO₃ e então a temperatura foi aumentada para aproximadamente 1000°C e mantida por mais duas horas. Em seguida, a amostra foi resfriada rapidamente até a temperatura ambiente vertendo o líquido em um sistema de placas inoxidáveis, obtendo-se assim um material vítreo. As amostras foram cortadas em um tamanho adequado e o polimento óptico foi realizado.

Os experimentos de lente térmica (LT) foram realizados na configuração do modo descasado [24], como mostrado esquematicamente na Figura 6.1 e discutido no capítulo 5 e na seção 2.4. Neste estudo utilizamos um laser de Ar⁺ como laser de excitação em 514,5 nm e um laser de He-Ne em 632,8 nm como laser de prova. Para a realização das medidas em função da temperatura foi usado um forno resistivo alimentado e estabilizado por um controlador Lake-Shore, modelo 340. A taxa de aquecimento utilizada foi de 3°C/min. Cada transiente consecutivo foi obtido em um intervalo de tempo de 30 segundos, condição suficiente para permitir a completa relaxação da lente térmica antes do evento subsequente.

Tabela 6.1 – Composições dos vidros analisados neste trabalho. Dados obtidos das refs. [145], [146] e [155].

	Composição (% mol)*	n^*	$\rho(g/cm^3)^*$
OFA2	25NaF-25Na ₂ CO ₃ -48B ₂ O ₃ -2Nd ₂ O ₃	1,51	2,63
OFA3	25NaF-25Na ₂ CO ₃ -47B ₂ O ₃ -3Nd ₂ O ₃	1,51	2,63
ZFA2	35ZnO-30Na ₂ CO ₃ -33B ₂ O ₃ -2Nd ₂ O ₃	1,64	3,22
FA2	35PbO-30Na ₂ CO ₃ -33B ₂ O ₃ -2Nd ₂ O ₃	1,71	4,40

Como descrita no capítulo 5, a expressão analítica para a intensidade do feixe do laser de prova $I(t)$, é dada por (seção 2.4.1):

$$I(t) = I(0) \left\{ 1 - \frac{\theta}{2} \tan^{-1} \left[\frac{2mV}{\left[(1+2m)^2 + V^2 \right] t_c / 2t + 1 + 2m + V^2} \right] \right\}^2 \quad (6.1)$$

com

$$t_c = \frac{\omega_{0e}^2}{4D}, \quad D = \frac{\kappa}{\rho c}, \quad \text{e } \theta = -\frac{P_{ABS}}{K\lambda_p} \left(\frac{ds}{dT} \right)_{LT} \phi. \quad (6.2)$$

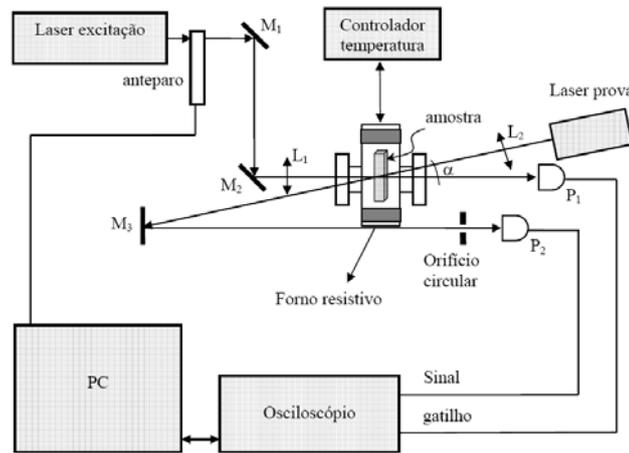


Figura 6.1 – Arranjo experimental da lente térmica. Os feixes de excitação e prova são gerados por um laser de Ar⁺ ($\lambda = 514$ nm) e um laser de He-Ne ($\lambda = 632,8$ nm) respectivamente. M_i, L_i e P_i são espelhos, lentes e fotodiodos, respectivamente. O aquecimento da amostra é feito por um forno resistivo e controlado por um controlador Lake-Shore 340.

* Os valores do índice de refração n , da densidade de massa ρ , assim como a completa descrição do modo de preparo das amostras podem ser encontrados nas referencias [155] para ZFA2, [145] para OFA2 e OFA3 e em [146] para a amostra FA2.

Os parâmetros geométricos usados para a configuração experimental da LT foram $V = 2,46$ e $m = 17,2$ (veja a lista completa dos parâmetros utilizados nos experimentos na seção B.4).

A técnica de interferometria óptica foi utilizada para determinar a dependência com a temperatura do parâmetro $(ds/dT)_{INT}$. O método está descrito com mais detalhes no Apêndice A.2. Nesse método, um aquecimento induz uma variação de temperatura pequena e uniforme em toda a amostra. Como consequência, o $(ds/dT)_{INT}$ obtido pela interferometria é diferente do medido pela técnica de lente térmica, na qual a amostra é aquecida por um feixe de laser com perfil de intensidade gaussiano. O $(ds/dT)_{LT}$ medido pela técnica de LT leva em conta toda a mudança do comprimento do caminho óptico, incluindo a possibilidade de ocorrência da “calota” na superfície da amostra como consequência da excitação localizada, como pode ser visto na Figura 6.2 (a). Para comparação, a Figura 6.2 (b) mostra a unidade de aquecimento para as medidas de interferometria óptica, que aquece uniformemente a amostra. A relação matemática entre $(ds/dT)_{LT}$ e $(ds/dT)_{INT}$ será apresentada mais adiante na seção 6.3.

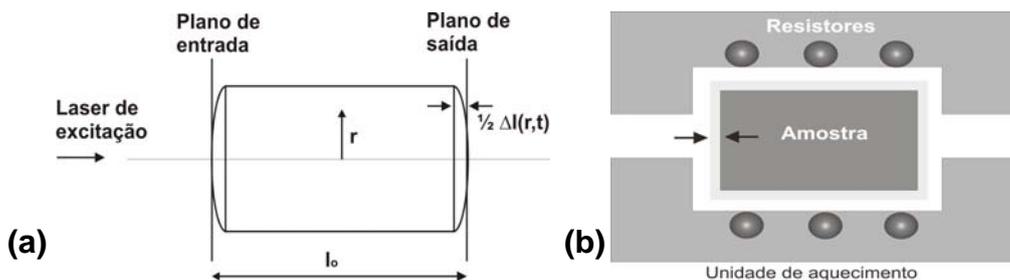


Figura 6.2 – Comparação entre $(ds/dT)_{LT}$ e $(ds/dT)_{INT}$. a) lente térmica, aquecimento do laser como uma linha de calor; b) interferometria óptica, aquecimento homogêneo.

A eficiência quântica da fluorescência foi calculada por meio da teoria de Judd-Ofelt (JO), em temperatura ambiente, como descrito no Apêndice A.4. Para o cálculo de η foi necessário determinar os valores do tempo de vida experimental (τ_E) (Apêndice A.6) e, através dos parâmetros de JO, calcular os valores do tempo de vida radiativo (τ_R), como determinado previamente em [145,146,155] para as mesmas amostras. Os valores de τ_E e τ_R são mostrados na Tabela 6.2.

Finalmente, para a determinação da variação de η com a temperatura, medimos os espectros de luminescência em função do aquecimento das amostras. A variação da área sob a curva do espectro de luminescência em diferentes temperaturas foi utilizada como parâmetro para estimar a variação de η com a temperatura. O arranjo experimental para tais medidas está descrito no Apêndice A.5. Para as medidas de luminescência foi utilizado um laser de Ar^+ operando em 514 nm com 200 mW de potência. Esta combinação de métodos diferentes se faz necessária porque cada um deles permite a determinação de um dado parâmetro, que pode ser substituí-

do na equação (6.2). Assim, pode-se obter uma avaliação completa de todas as propriedades.

6.3 Resultados e discussão

A Figura 6.3 mostra um exemplo típico de transientes de LT normalizados ($I(t)/I(0)$) em temperatura ambiente para o vidro OFA2, com a potência do laser de excitação de 80 mW.

O ajuste da equação (6.1) sobre o transiente (linha contínua), leva aos valores do tempo característico de formação da lente térmica t_c como $(1,77 \pm 0,03)$ ms e o parâmetro θ como $(-0,0322 \pm 0,0004)$ rad. A dependência dos parâmetros com a temperatura é obtida fazendo a aquisição das curvas de $I(t)$ em função da temperatura com uma rampa de $3^\circ\text{C}/\text{min}$. Dessa maneira, é possível obter um transiente de 90 ms a cada espera de 30 segundos, implicando uma medida a cada $1,5^\circ\text{C}$. O cálculo da difusividade térmica é feito por meio dos valores de t_c , usando a equação (6.2) ($D = \omega_e^2 / 4t_c$).

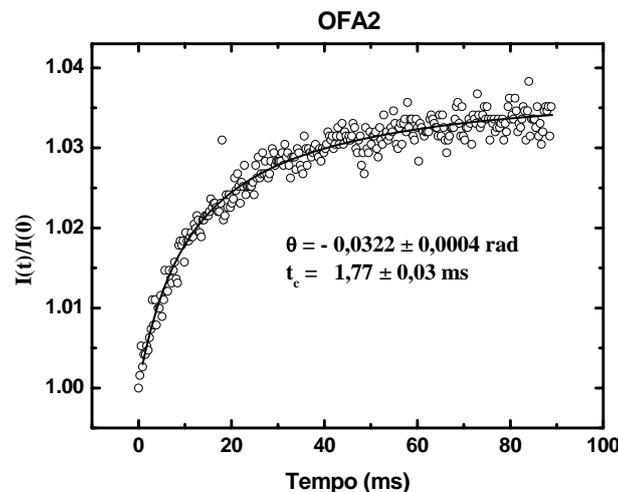


Figura 6.3 – Transiente do sinal de lente térmica para o vidro OFA2 em temperatura ambiente.

A Figura 6.4 mostra os valores da difusividade térmica D dos vidros (a) OFA2, (b) OFA3, (c) ZFA2 e (d) FA2 em função da temperatura. Pode-se observar que os valores de D em função da temperatura permaneceram praticamente constantes até aproximadamente 400°C para a amostra OFA2, fato este que se repete para as amostras ZFA2, OFA3 e FA2. No entanto, em temperaturas mais altas as propriedades térmicas desses vidros apresentaram características comuns a sistemas sob mudança de fase. No intervalo entre 400°C e 490°C , as amostras passam pelas transições vítreas, exceto a amostra FA2 para a qual a transição ocorre em temperaturas mais baixas, em aproximadamente 350°C .

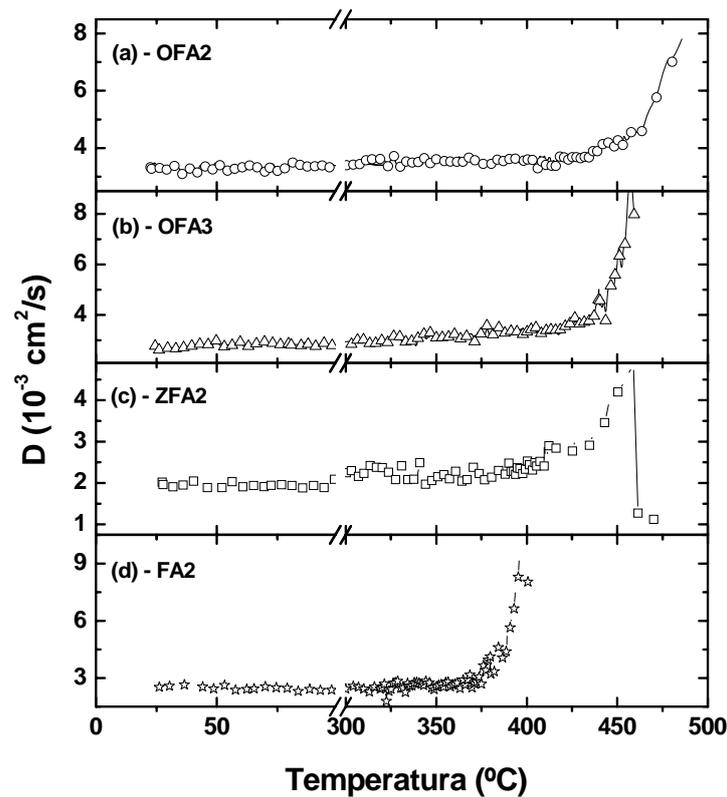


Figura 6.4 – Dependência com a temperatura da difusividade térmica dos vidros (a) OFA2, (b) OFA3, (c) ZFA2 e (d) FA2.

O aumento da difusividade térmica próximo da transição vítrea será discutido depois. Os valores de D na temperatura ambiente das amostras OFA2, ZFA2, OFA3 e FA2 foram de $3,3 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$, $2,0 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$, $2,6 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ e $2,5 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$, respectivamente. A Tabela 6.2 mostra os principais parâmetros determinados na temperatura ambiente.

A quantificação de parâmetros próximos de transições de fase é sempre complicada. No caso de propriedades térmicas há sempre uma variação rápida nos valores medidos quando a temperatura aumenta. O problema experimental, no caso da técnica de LT, é definir se a aproximação teórica do modelo sustenta a dinâmica nas regiões de transições. Até próximo da transição, por exemplo, 420°C para a amostra OFA2, a difusividade térmica permanece constante. À medida que a temperatura aumenta, o vidro passa por mudanças estruturais, principalmente devido aos vários grupos diferentes de boratos na rede, alterando o espaçamento interatômico. Como descrito anteriormente (seção 5.3), a difusividade térmica $D = v_s \ell / 3$ depende da velocidade média do som $v_s(T)$ e do livre caminho médio $\ell(T)$. Dessa forma, como a velocidade do som tem uma variação muito pequena com aumento da temperatura e o livre caminho médio é proporcional ao espaçamento interatômico, o aumento na difusividade pode ser devido à variação de $\ell(T)$.

A Figura 6.5 mostra os transientes de LT obtidos para o vidro OFA2 para as temperaturas de 420°C, 470°C e 480°C. Note que o tempo de formação da LT evidentemente diminui quando a temperatura aumenta como a curvatura do transiente mostra. Este fato já caracteriza o aumento na difusividade térmica. O problema é que em temperaturas próximas da transição vítrea o próprio feixe do laser, que é localizado na amostra, pode induzir um aquecimento extra, levando aquela região da amostra a atingir um estágio mais avançado na transição. Isso é observado no transiente em 480°C, o qual caracteriza um sinal de LT com θ negativo, e com o passar do tempo e à medida que o aquecimento do próprio feixe do laser de excitação é gerado na amostra, o sinal de θ tende a inversão, como observado a partir de 7 ms. A inversão no sinal de θ é realmente observada, embora, apenas em temperaturas mais altas. Assim, podemos afirmar que o aumento da difusividade térmica é real, ainda que, o valor absoluto desse aumento não é precisamente determinado nestas medidas.

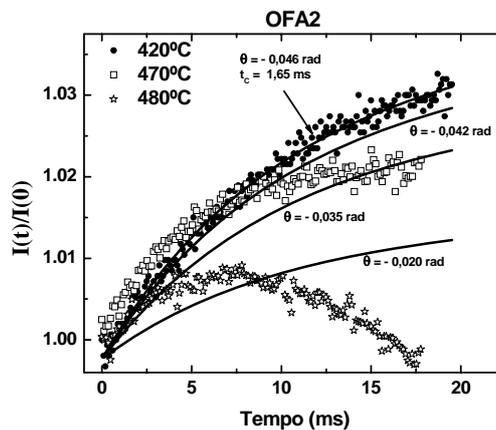


Figura 6.5 – Transientes do sinal de LT antes e durante a transição vítrea do vidro OFA2.

Por comparação, na Figura 6.5, também mostramos simulações teóricas com a expressão (6.1) adotando como valores simuláveis os parâmetros ajustados para o transiente em 420°C, mantendo-se o t_c fixo e variando apenas o parâmetro θ . De fato, a curva experimental indica que houve uma diminuição no valor do parâmetro t_c porque a subida inicial é mais rápida do que aquela que ocorreria se a difusividade térmica se mantivesse constante.

A complexa variação de D próximo da região de transição pode ser notada também no parâmetro θ/P_{ABS} . A Figura 6.6 exhibe a dependência com a temperatura do parâmetro θ normalizado pela potência absorvida P_{ABS} (θ/P_{ABS}) medido para os vidros (a) OFA2, (b) OFA3, (c) ZFA2 e (d) FA2. Como será mostrado a seguir, o comportamento desse parâmetro com a temperatura tem uma forma similar à do parâmetro $(ds/dT)_{INT}$ medido pela interferometria, uma vez que, como representado na equação (6.2) para θ , θ/P_{ABS} é proporcional a $(ds/dT)_{LT}$. A forma espelhada da

curva de θ/P_{ABS} quando comparada com a de $(ds/dT)_{INT}$ medido pela interferometria está relacionada com o sinal negativo do parâmetro θ . Embora o sinal do parâmetro θ permaneça sempre negativo na região de temperatura fora da transição vítrea, podemos verificar uma inversão de seu sinal após a transição vítrea para a amostra ZFA2, ou seja, o parâmetro θ assume valores positivos.

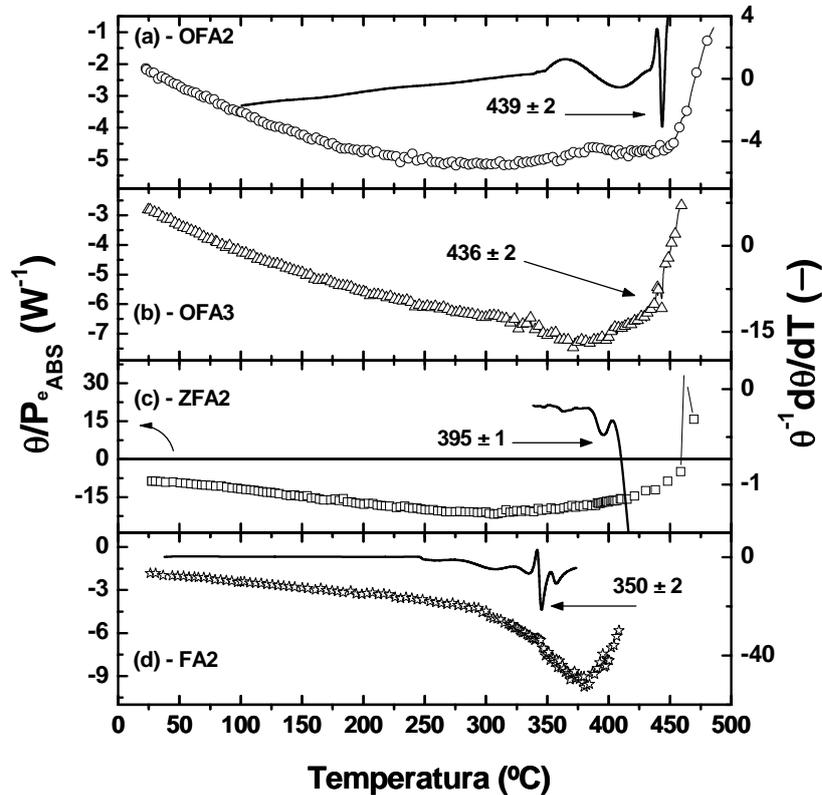


Figura 6.6 – Dependência com a temperatura do parâmetro θ normalizado pela potência absorvida P_{ABS} medidos para os vidros (a) OFA2, (b) OFA3, (c) ZFA2 e (d) FA2. A linha contínua representa a derivada com relação à temperatura do parâmetro θ/P_{ABS} ($\theta^{-1}d\theta/dT$), indicando, nos picos, os valores da transição vítrea para as amostras.

A potência absorvida, P_{ABS} , foi obtida com as medidas de transmitância no comprimento de onda do feixe do laser de excitação (514 nm) no mesmo intervalo de temperatura em que a lente térmica foi realizada. É importante ressaltar que a variação na transmitância com o aumento da temperatura está dentro da estimativa do erro para as medidas ($\pm 5\%$). Dessa forma, consideramos os valores da transmitância dos vidros constantes em função da temperatura. Essa consideração é seguramente válida para temperaturas menores do que aquelas da transição vítrea do material. Assim, como a variação do índice de refração para os vidros é pequena, e adotando os valores dos parâmetros $A_e(T)$ e $R(T)^*$, em temperatura ambiente, determinamos P_{ABS} para todos os vidros.

* A refletividade de Fresnel, R , foi determinada em [145,146,155] para os vidros analisados.

Na Figura 6.6, foi utilizada a derivada de θ com a temperatura (linha contínua) para determinar a temperatura da transição vítrea (T_g). Como as curvas sugerem, os picos assinalados podem ser utilizados para identificar o valor de T_g , mostrando que a técnica de LT pode ser utilizada na realização de medidas de maneira equivalente ao que se obtém com a calorimetria de varredura diferencial (DTA). Uma das vantagens da LT é que essa técnica não requer a comparação com uma amostra de referência, como no caso das medidas com DTA. Este fato elimina a ocorrência de atrasos na temperatura entre as medidas da amostra e da amostra de referência. Como assinalado na Figura 6.6, para os vidros (a) OFA2, (b) OFA3, (c) ZFA2 e (d) FA2, os valores de T_g foram, 439°C, 451°C, 428°C e 350°C, respectivamente. Esses valores concordam bem com os encontrados para esses vidros em medidas com DTA [145,146,155]. Uma comparação é feita na Tabela 6.2 entre os valores obtidos pela LT e pelas medidas com o DTA.

Na Figura 6.7, os valores do $(ds/dT)_{INT}$ das amostras são mostrados em função da temperatura. A dependência com a temperatura segue o mesmo comportamento do parâmetro θ/P_{ABS} em função da temperatura.

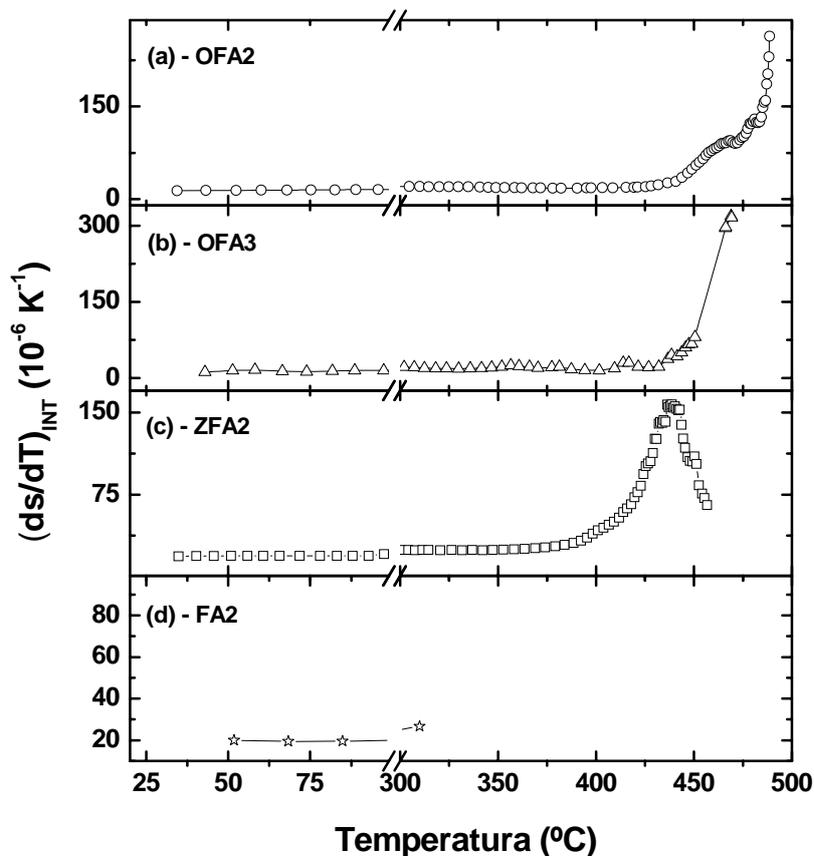


Figura 6.7 – Dependência com a temperatura do coeficiente térmico da variação do caminho óptico $((ds/dT)_{INT})$ dos vidros (a) OFA2, (b) OFA3, (c) ZFA2 e (d) FA2.

Na Figura 6.8 (a), os dados do calor específico das amostras são mostrados em função da temperatura de 25°C até 300°C. Como observado, o calor específico em função da temperatura exibe uma variação linear de aproximadamente 20% de 0,88 J/gK, 0,85 J/gK, 0,71 J/gK e 0,48 J/gK, em temperatura ambiente, para 300 °C, para as amostras OFA2, OFA3, ZFA2 e FA2, respectivamente. Estas medidas foram realizadas somente até 300°C porque as soldas nos fios do calorímetro não suportam temperaturas maiores.

Com os valores de $D(T)$ e $c_p(T)$ em função da temperatura, é possível determinar a condutividade térmica dos vidros, $\kappa(T)$, usando a relação $\kappa = D\rho c_p$, ρ é a densidade de massa. Para tal, os valores de $\rho(T)$ são necessários, assim como no procedimento descrito no Capítulo 5. Considerando que os valores do coeficiente de expansão térmica volumétrico (β) dos vidros são da ordem de 10^{-5} K^{-1} em temperatura ambiente, e com uma variação de aproximadamente 10% em altas temperaturas, as variações dos volumes das amostras no intervalo de temperatura considerado, 25°C até 300°C, são menores que 2 %. Então, a densidade de massa $\rho(T)$ pode ser considerada constante em nossos cálculos. Os valores das densidades dos vidros estão mostrados na Tabela 6.1. Portanto, tendo $D(T)$ e $c_p(T)$, $\kappa(T)$ foi calculado e os resultados são mostrados na Figura 6.8 (b).

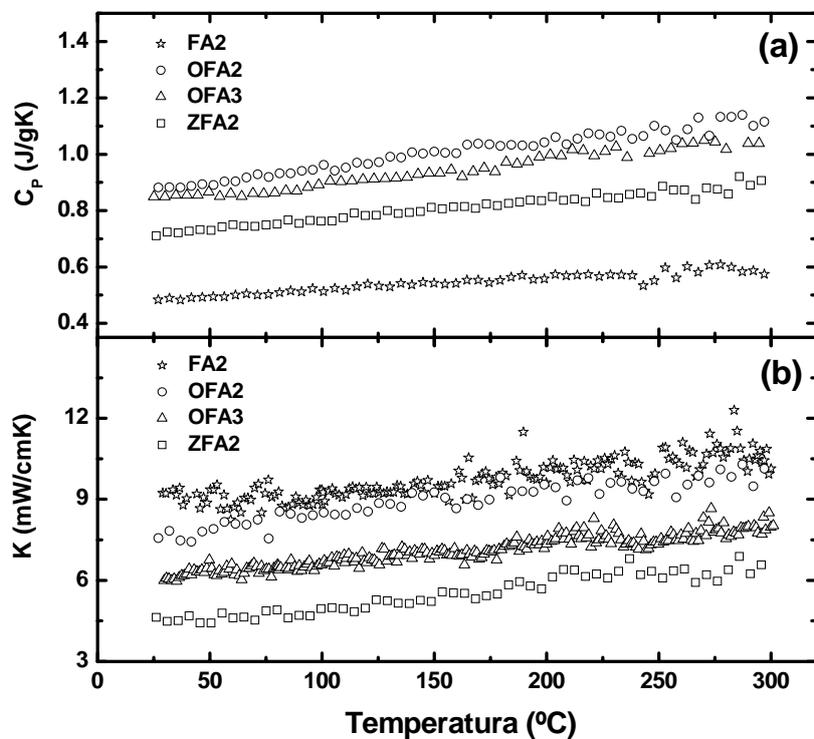


Figura 6.8 – Medidas do calor específico (a) e condutividade térmica calculada (b) em função da temperatura. O erro experimental para as medidas de calor específico é de aproximadamente 3%, enquanto que para o cálculo da condutividade térmica de aproximadamente 8%.

O valor da condutividade térmica do vidro OFA2 variou de aproximadamente 7,5 mW/cmK em temperatura ambiente para 10,2 mW/cmK em 300°C. Essa variação, de aproximadamente 30%, também foi observada para os outros vidros, os quais tiveram um comportamento com a temperatura bastante similar. Os valores de κ em temperatura ambiente estão mostrados na Tabela 6.2.

Além da determinação dos parâmetros apresentados anteriormente com a técnica de LT, também realizamos medidas do tempo de vida da fluorescência destes materiais. A determinação do tempo de vida experimentalmente, descrita na seção A.6, permite o cálculo da eficiência quântica da fluorescência, determinada a partir dos dados do tempo de vida radiativos (previamente calculados nas Refs. [145,146,155]) por meio da teoria de Judd-Ofelt (veja seção A.4). A definição da eficiência quântica da fluorescência pela teoria de Judd-Ofelt é:

$$\eta = \frac{\tau_{\text{exp}}}{\tau_{\text{rad}}}. \quad (6.3)$$

Em (6.3), τ_{rad} é o tempo de vida puramente radiativo (obtido pelo método de Judd-Ofelt) e representa o inverso da taxa de transição radiativa, e τ_{exp} é o tempo de vida do nível emissor obtido experimentalmente. τ_{exp} considera processos de emissão de luz e processos não-radiativos. Os dados do tempo de vida experimental medidos neste trabalho estão mostrados na Tabela 6.2, juntamente com os valores teóricos calculados anteriormente. Utilizando a equação (6.3) os valores calculados de η , em temperatura ambiente, foram 0,36, 0,20, 0,33 e 0,29 para as amostras OFA2, OFA3, ZFA2 e FA2, respectivamente. Esses valores de η estão em bom acordo com aqueles encontrados na literatura [156] para essa classe de materiais.

A variação de η em função da temperatura pode ser estimada analisando a variação dos espectros de luminescência em diferentes temperaturas. Para tal, realizamos medidas de luminescência desde a temperatura ambiente até 300°C para todas as amostras. As amostras foram excitadas com um laser de Ar⁺, sintonizado em 514 nm e com uma potência de 200 mW, e os espectros foram obtidos como descrito na seção A.5.

A Figura 6.9 (a) mostra um exemplo da variação da curva de luminescência em função do comprimento de onda para o vidro OFA2 nas temperaturas de 25°C, 170°C e 290°C. Esta emissão corresponde às transições do nível $^4F_{3/2}$ para $^4I_{13/2}$, $^4I_{11/2}$ e $^4I_{9/2}$, conforme mostra o diagrama da Figura 5.10. Se a mudança da eficiência quântica da fluorescência, em função da temperatura, altera linearmente a emissão radiativa do material, podemos supor então que a integral sob a curva de luminescência expressa, de forma direta, a variação de η . Assim, com os valores de η para todos os vidros em temperatura ambiente, podemos estimar a variação desse parâmetro em função da temperatura, analisando os espectros de luminescência de todos os vidros. Na Figura

6.9 (b) a variação de η é mostrada em função da temperatura. O decréscimo de η com o aumento da temperatura é devido principalmente as interações entre íons de Nd^{3+} que originam uma geração extra de calor na amostra e a conseqüente diminuição da emissão radiativa [157,158].

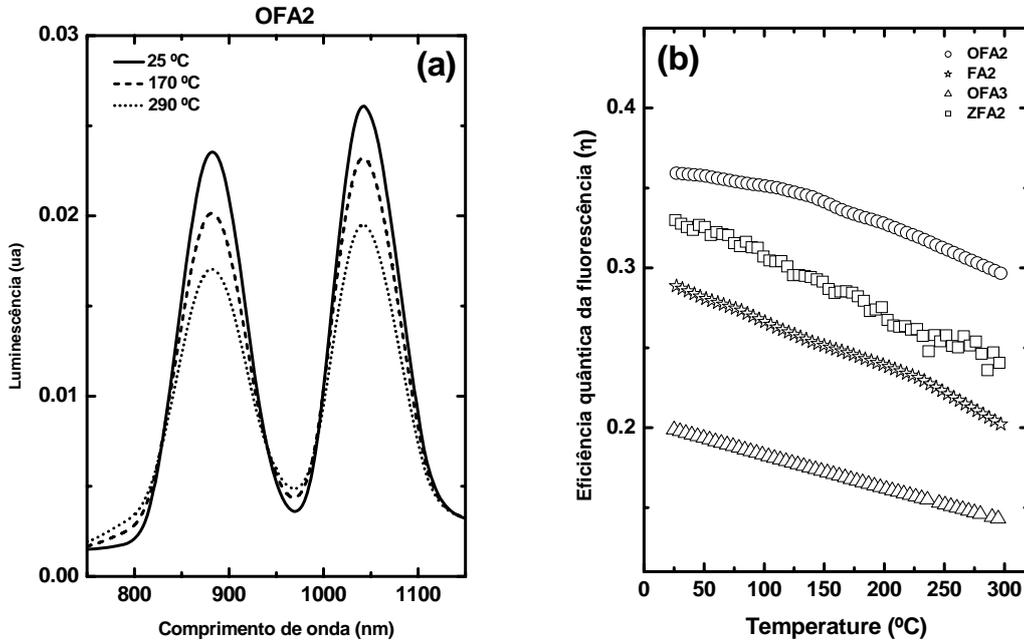


Figura 6.9 – (a) Espectro de luminescência da amostra OFA2 em diferentes temperaturas e (b) eficiência quântica de fluorescência das amostras em função da temperatura.

Com os valores de η , κ e θ/P_{ABS} determinados em temperatura ambiente e os valores de λ_{ex} e $\langle \lambda_{em} \rangle$ calculados em [145,146,155], é possível determinar o valor do $(ds/dT)_{LT}$ da LT, a partir da equação (6.2) para θ . Os valores estão mostrados na Tabela 6.2. O mesmo pode ser aplicado para calcular os valores do $(ds/dT)_{LT}$ da LT em função da temperatura.

Como mencionado anteriormente, o valor do $(ds/dT)_{INT}$ obtido pela interferometria é diferente do medido pela técnica de lente térmica $(ds/dT)_{LT}$. Como descrito nas Refs. [159,160], o $(ds/dT)_{LT}$ e o da $(ds/dT)_{INT}$ podem ser relacionados como segue:

$$\left(\frac{ds}{dT}\right)_{LT} - \left(\frac{ds}{dT}\right)_{INT} = \alpha(n\nu - 1 - \nu) + \frac{1}{4}n^3Y\alpha(q_{||} + q_{\perp}). \quad (6.4)$$

Em (6.4) n é o índice de refração na temperatura inicial, α é o coeficiente de expansão térmica linear, ν é a constante de Poisson, Y é o módulo de Young, $q_{||}$ e q_{\perp} são os coeficientes de stress óptico paralelo e perpendicular, respectivamente. O último termo na equação (6.4) está relacionado aos parâmetros de stress óptico e este é mui-

to pequeno quando comparado com o primeiro termo da equação nas condições de medida em que a amostra tem uma razão muito pequena entre a sua espessura e seu comprimento, como foi em nosso experimento [24]. Assim, a diferença entre os dois ds/dT 's é dominada pelo coeficiente α . Dessa forma, utilizando os valores do $(ds/dT)_{LT}$ calculado e os medidos pela interferometria (Figura 6.7) juntamente com os valores de n (Tabela 6.1) e com $\nu = 0,25$ [145] para todos os vidros, podemos estimar, a partir de (6.4), o valor do coeficiente da expansão térmica linear em função da temperatura de 25°C até 300°C. Os dados são mostrados na Figura 6.10 (a).

Tabela 6.2 – Valores de vários parâmetros calculados e medidos neste trabalho, em temperatura ambiente.

	OFA2	OFA3	ZFA2	FA2
T_g (°C) – LT	439±1	436±1	395±1	350±1
T_g (°C) – DTA	435		398	352
C_P (J/gK)	0,88±0,02	0,85±0,02	0,72±0,02	0,48±0,02
D (10^{-3} cm ² /s)	3,3±0,2	2,6±0,2	2,0±0,2	2,5±0,2
K (10^{-3} W/cm K)	7,5±0,5	6,0±0,5	4,6±0,5	9,2±0,5
τ (μ s) (radiativo)	297	297	182	351
τ (μ s) (experimental)	108±1	60±1	60±1	101±1
η_{calc} , (%)	36±5	20±5	33±5	29±5
$(ds/dT)_{INT}$ (10^{-6} K ⁻¹)	13,6±0,5	14,5±0,5	18,5±0,5	21,0±0,5
$(ds/dT)_{LT}$ (10^{-6} K ⁻¹)	1,25±0,08	1,28±0,08	3,06±0,08	1,30±0,08
α (10^{-6} K ⁻¹) ($\pm 15\%$)	14	13	18	22
Φ (10^{-6} K ⁻¹) ($\pm 15\%$)	30	29	40	44

De acordo com Prod'homme [133], o dn/dT , ou seja, variação do índice de refração com a temperatura, é dado por:

$$\frac{dn}{dT} = \frac{(n^2 - 1)(n^2 + 2)}{6n} (\Phi - 3\alpha). \quad (6.5)$$

Aqui, Φ é o coeficiente térmico da polarizabilidade eletrônica. Quando o termo da polarizabilidade eletrônica é dominante, como no vidro soda-lime [133] (veja o capítulo 5), dn/dT torna-se positivo, e o índice de refração n aumenta com a temperatura. Por outro lado, dn/dT é negativo quando o termo da expansão térmica é dominante, como observado nos vidros fluoretos (ZBLAN) (capítulo 5). Lembrando que dn/dT pode ser escrito em termos de $(ds/dT)_{INT}$ calculado a partir da interferometria ($dn/dT = (ds/dT)_{INT} - n\alpha$), como descrito na seção A.2, podemos rearranjar (6.5) de modo a obtermos Φ na forma:

$$\Phi(T) = 3\alpha(T) + \frac{6n}{(n^2 - 1)(n^2 + 2)} \left[\left(\frac{ds}{dT} \right)_{INT}(T) - n\alpha(T) \right]. \quad (6.6)$$

Assim, considerando os valores de n para os vidros, como mostrados na Tabela 6.1, e as variações de $\alpha(T)$ e $(ds/dT)_{INT}(T)$ estabelecidas, podemos determinar a variação com a temperatura do parâmetro Φ , como mostrado na Figura 6.10 (b). A partir dos valores de Φ e de α podemos verificar que o sinal de dn/dT é negativo em todo o intervalo de temperatura analisado para todos os vidros. Isso é verdade, pois o termo da expansão térmica em (6.5) é dominante.

A variação de α com a temperatura, para as quatro amostras, é esperada para essa classe de materiais. Um fato digno de nota é o alto valor de α encontrado para esses materiais. O alto valor de α é bastante estudado em vidros boratos [157,161]. Sabe-se, por exemplo, que as propriedades dos vidros alcalinos (por exemplo, OFA2) dependem fortemente das quantidades de óxidos alcalinos na estrutura. Os exemplos mais proeminentes são fornecidos pela dependência de α com o mínimo no intervalo de concentração de 20% (mol) de óxido alcalino na composição e da dependência da transição vítrea T_g com o máximo de 30% (mol) de óxido alcalino na composição. De acordo com Shelby [162], α aumenta, T_g diminui, e o extremo torna-se menos pronunciado na série Li-Na-K-Rb-Cs para vidros boratos alcalinos.

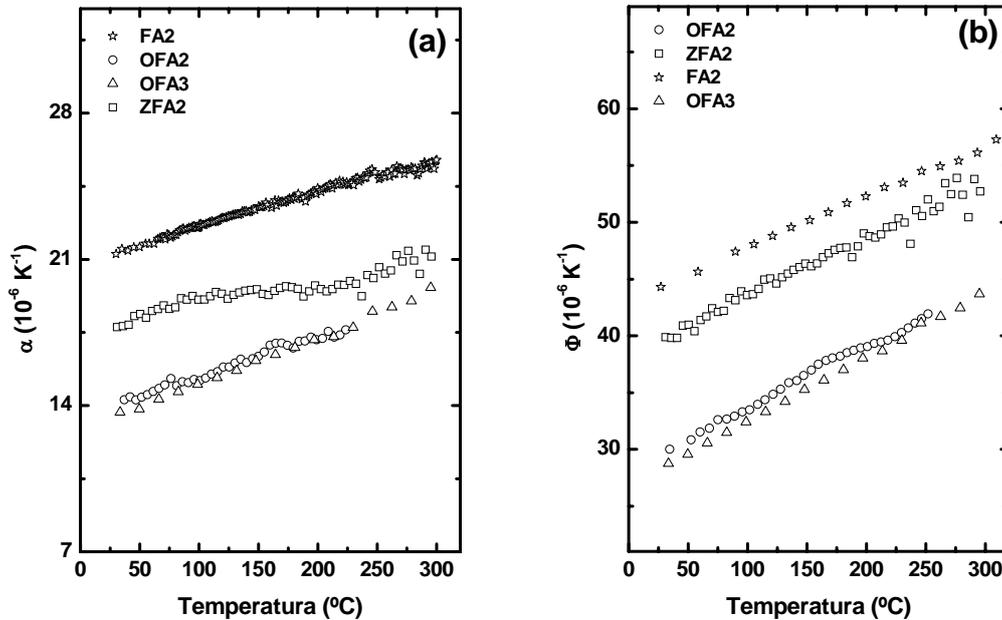


Figura 6.10 – Dependência com a temperatura do coeficiente de expansão térmica linear (a) e do coeficiente térmico da polarizabilidade eletrônica (b).

No caso do parâmetro Φ [135], como já mencionado no Capítulo 5, Campbell e colaboradores mostraram que esses parâmetros podem ser considerados como uma contribuição aditiva correspondente a cada composto do vidro. Além disso, Izumitani e colaboradores [136] após analisarem várias composições vítreas observaram que Φ está relacionado com a tendência de se polarizar eletronicamente dos íons formadores da rede, que pode ser descrito por um campo de força Z/a^2 , com a como a distância inter-iônica nos dipolos e Z sua carga total. Os autores observaram que o decréscimo na taxa Z/a^2 produz um crescimento nos valores de Φ , indicando que Φ é determinado principalmente pelo alongamento da distância inter-iônica a . Portanto, a influência da temperatura nos valores de Φ pode ser entendida como segue: é esperado que a distância a aumente com o aumento da temperatura, resultando em um decréscimo no campo de força. Como consequência, Φ tende a altos valores quando a temperatura aumenta, analogamente a $\alpha(T)$, como o que observamos na Figura 6.10. Por exemplo, os valores aditivos de Φ para os compostos dos vidros boratos analisados nesta seção, em temperatura ambiente, são: $\Phi_{\text{B}_2\text{O}_3} = 13,9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\Phi_{\text{Na}_2\text{O}} = 50,1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\Phi_{\text{ZnO}} = 39,5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ e $\Phi_{\text{PbO}} = 13,9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Com a concentração molar dos vidros boratos como mostrado na Tabela 6.1 é possível determinar, em primeira aproximação, os valores de Φ para os vidros. Os valores calculados foram $38 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ e $34 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ para os vidros FA2 e ZFA2, respectivamente. Embora sejam diferentes dos valores determinados pela LT em temperatura ambiente, $44 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ e $39 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, para o FA2 e ZFA2, respectivamente, ainda são bastante próximos. A concordância é boa, pois os valores aditivos estimados por Izumitani e colaboradores [136] são aproximados. Além disso, para os vidros fluoroboratos (OFA2 e OFA3) os valores determinados pela LT estão em bom acordo com os valores reportados para sistemas similares na literatura. Por fim, isso indica que a técnica de lente térmica pode ser vantajosa para a determinação de propriedades ópticas em altas temperaturas.

6.4 Conclusão

Resumindo, neste capítulo utilizamos o método de LT resolvido no tempo combinado com medidas convencionais de calor específico, coeficiente térmico da diferença de caminho óptico, tempo de vida e espectro de luminescência para determinar propriedades termo-ópticas em altas temperaturas de vidros boratos dopados com Nd_2O_3 . Os resultados mostraram a habilidade da técnica de LT para a medida das propriedades dos materiais na região de temperatura próxima das transições vítreas, trazendo informações relevantes para o melhoramento de sistemas vítreos com potencial para aplicações no desenvolvimento de laser de estrado sólido.

Conclusões e perspectivas

Propusemos que as várias funções termodinâmicas de uma amostra vítrea, ou em geral, de um sólido não cristalino, na região de baixas temperaturas, possam ser calculadas tratando esse sistema como a mistura de dois gases não interagentes de partículas bosônicas, com alguma relação de dispersão efetiva. Este problema fundamental pode ser microscopicamente descrito seguindo um programa similar ao proposto por Bogoliubov para o problema da superfluidez do ^4He . Isso pode ser feito por meio de uma modificação na descrição do sistema de dois níveis (TLS) considerando que o primeiro nível de energia caracteriza o estado fundamental ocupado pela maioria dos átomos do sistema e o segundo corresponde a um estado excitado ocupado por um pequeno número de átomos. Na ausência desse segundo nível, o sistema pode ser considerado como um cristal. Resumidamente, esta primeira aproximação estabelece, de maneira fenomenológica, a plausibilidade de se considerar que as contribuições dos gases de excitações bosônicas elementares possam ser o mecanismo chave para explicar o comportamento do calor específico dos vidros em baixas temperaturas. Nesta perspectiva, as contribuições ao calor específico podem ser simplesmente adicionadas. Este ponto de vista pode ajudar na compreensão do comportamento térmico dos materiais amorfos em temperaturas muito baixas. Contudo, a dependência temporal assim como a completa descrição das medidas ultra-sônicas e dielétricas, que são parcialmente descritas pelo modelo de tunelamento, não foram contempladas na presente discussão e se configuram como novas perspectivas de estudos futuros.

As propriedades termo-ópticas de diversos sistemas vítreos foram estudadas em baixas temperaturas, na região em que o pico de bóson ocorre nos sistemas vítreos,

até altas temperaturas, próximo das transições vítreas desde 4 K até aproximadamente 800 K. Foi observado que a adição de íons terras raras na estrutura vítrea afeta o calor específico nessa região de baixa temperatura, o que pode ser explicado em termos do caráter modificador de rede dos íons de Nd^{3+} . Os resultados mostraram que o máximo no calor específico escalado pelo cubo da temperatura concorda com a escala proposta por Liu e Löhneysen, reforçando a idéia de que a escala pode contribuir para um melhor entendimento das propriedades térmicas em temperaturas intermediárias. Sugerimos ainda a forte ligação entre o comportamento do calor específico em baixas temperaturas com a habilidade de formação de vidro, a qual foi expressa pelo coeficiente de Hrubý. Foi proposta uma explicação simples e geral para a presença do máximo no calor específico a partir do desenvolvimento de um modelo semi-clássico usando a aproximação de Debye para tratar o movimento vibracional não-harmônico dos átomos interligados da rede vítrea. A previsão teórica do modelo teve ótima concordância com os dados experimentais analisados, mostrando que a adição de dopantes na estrutura vítrea altera os parâmetros conectados ao potencial interatômico. Dessa forma, acreditamos que esse modelo possa ser importante para explicar o comportamento das propriedades térmicas dos sólidos não-cristalinos na região de temperaturas intermediárias, entre 5 e 50 K.

Estendemos a capacidade da espectroscopia de lente térmica para quantificar a difusividade térmica, condutividade térmica e coeficiente térmico da diferença de caminho óptico $(ds/dT)_{LT}$ de vários sistemas vítreos, aluminossilicato de cálcio (ASC), fluoreto (ZBLAN), fosfato (Q98) e soda-lime, em função da temperatura, no intervalo entre 4 K e 300 K. Para realizar os experimentos foi utilizado um dispositivo de baixa temperatura. Ainda, a técnica foi aplicada para medir os valores absolutos das propriedades termo-ópticas de vários vidros da classe dos boratos em altas temperaturas, na região entre 20°C e 500°C. O $(ds/dT)_{INT}$ também foi medido através da técnica de interferometria óptica. Os dados foram analisados próximos das transições vítreas. Neste caso, o calor específico foi medido por um calorímetro de relaxação térmica no intervalo de temperatura de 20°C até 300°C. Nesse mesmo intervalo de temperatura foram calculadas a condutividade térmica, a eficiência quântica da fluorescência, o coeficiente de expansão térmica linear e o coeficiente térmico da polarizabilidade eletrônica. Os resultados mostraram a habilidade da técnica de lente térmica resolvida no tempo para determinar propriedades termo-ópticas na região de baixas e altas temperaturas, trazendo informações relevantes para o melhoramento de sistemas vítreos com potencial para aplicações no desenvolvimento de lasers de estado sólido.

Os resultados e as análises teóricas apresentados neste trabalho estão longe de encerrar a discussão sobre a física de baixas e altas temperaturas de vidros; entretanto, podem ser muito úteis para uma melhor caracterização desses sistemas. Nesse

sentido, a técnica de lente térmica pode ser fundamental para determinar propriedades termo-ópticas desses sistemas por se tratar de uma técnica remota e com alta sensibilidade.

Finalmente, os modelos teóricos apresentados neste trabalho apontam para uma nova maneira de interpretar as excitações de baixas temperaturas. Embora feitos em regiões distintas de temperatura, esses modelos talvez possam ser unificados a partir de um tratamento mais completo. Como resultado direto da aplicação desses modelos sobre os dados experimentais do calor específico é possível obter parâmetros que, de alguma forma, estão conectados com as propriedades térmicas e ópticas desses materiais. Neste ponto a técnica de lente térmica pode contribuir de maneira realística na descrição das entidades quânticas (como as novas excitações propostas) e clássicas (como o comportamento não-harmônico) responsáveis pelo comportamento anômalo presente na física dos materiais não-cristalinos em baixas temperaturas.

No Apêndice C.1 mostramos os trabalhos publicados até o momento referentes aos resultados deste trabalho.

Apêndices

Preparação das amostras e técnicas experimentais complementares

Nesta seção descrevemos brevemente a preparação das amostras e as técnicas experimentais complementares utilizadas para a determinação de propriedades termo-ópticas neste trabalho.

A.1 Preparação da amostras

Para preparar as amostras de aluminossilicato de cálcio (ASC) na forma vítrea e cristalina, utilizamos um forno com uma câmara de fusão a vácuo. A importância da preparação das amostras a vácuo está relacionada com a possibilidade de controle das condições de atmosfera, pressão e temperatura. Com esse processo de fusão, as amostras são obtidas sem a presença de OH^- em sua estrutura.

O forno utilizado é muito complexo, uma vez que é necessário que o choque térmico para vitrificação seja realizado dentro da própria câmara onde a amostra é fundida. Nessa câmara encontra-se uma resistência de grafite que atinge temperaturas de até 1600°C . Para obter altas temperaturas na região onde se encontra a amostra reveste-se a resistência de grafite com uma manta isolante, também de grafite. Na parte superior do forno dispõe-se outra câmara onde, também a vácuo e com menor temperatura, é realizado o choque térmico. A amostra é colocada em um cadinho situado na extremidade de uma haste. O desenho esquemático do forno é mostrado na Figura A.1.

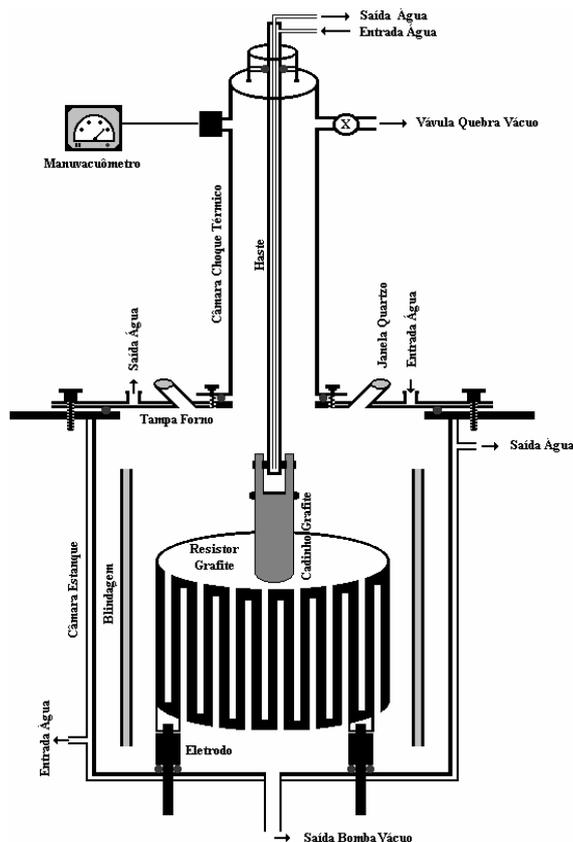


Figura A.1 – Esquema do forno utilizado para preparação das amostras.

As composições das amostras preparadas estão mostradas na Tabela A.1. As amostras de vidro e do policristal ASC dopados e não dopados foram preparadas a vácuo. As demais amostras foram preparadas em um forno convencional.

Tabela A.1 – Composição dos vidros preparados.

	% (peso)						
	CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	Na ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃
ASC	47,4	41,5	7,0	4,1			
ASC-C	47,4	41,5	7,0	4,1			
ASC-Ar	47,4	41,5	7,0	4,1			
ASC -2	47,4	39,5	7,0	4,1			2,0
ASC -5	47,4	36,5	7,0	4,1			5,0
Soda-Lime-Fe	10,0		70,4		17,6	2,0	
Soda-Lime-Ar	10,0		72,4		17,6		
	% (mol)						
	ZrF ₄	LaF ₃	AlF ₃	BaF ₃	NaF	CoF ₂	
ZBLAN	53,0	4,5	3,5	29,0	10,0		
ZBLAN-Co	53,0	4,5	3,3	29,0	10,0	0,2	

No processo de preparação a vácuo, as amostras são aquecidas até que todo o composto seja fundido ($T \sim 1450^{\circ}C$). Para a vitrificação total da amostra é necessário realizar o choque térmico. Nesse processo, o cadinho é suspenso até a câmara

superior, que se encontra a uma temperatura abaixo da temperatura de vitrificação do material. Isso garantirá que o material mantenha sua característica líquida, ou seja, desordem estrutural.

O processo de cristalização é feito de maneira similar ao de vitrificação. Após a fusão a amostra é resfriada em passos lentos, garantindo que haja a reorganização das estruturas internas do material, formando assim, um material cristalino.

As amostras do vidro soda-lime foram fundidas em cadinho de platina em um forno convencional, em atmosfera ambiente, a uma temperatura de aproximadamente 1300°C.

As amostras do vidro ZBLAN foram preparadas no sistema ZrF_4 - BaF_2 - LaF_3 - AlF_3 - NaF [109]. A mistura dos compostos foi aquecida em um cadinho de platina e fundida a uma temperatura de 900 °C.

A.2 Interferometria óptica

Utilizamos a interferometria óptica para a determinação do coeficiente térmico da diferença de caminho óptico $(ds/dT)_{INT}$ em função da temperatura para as amostras de vidros boratos dopados com Nd_2O_3 . Os valores obtidos para o $(ds/dT)_{INT}$ permitem a comparação com os valores do $(ds/dT)_{LT}$ determinados pela técnica de lente térmica. O $(ds/dT)_{INT}$ difere do medido pela técnica de lente térmica porque leva em conta toda a mudança do comprimento do caminho óptico, incluindo a possibilidade de ocorrência da “calota” na superfície da amostra como consequência da excitação localizada por um feixe gaussiano. Na interferometria o aquecimento da amostra é homogêneo.

Para tratar o fenômeno da interferência consideremos, por exemplo, uma placa plana paralela de material transparente, isotrópica, e com índice de refração uniforme, iluminada por um feixe de luz S monocromático, conforme mostra a Figura A.2.

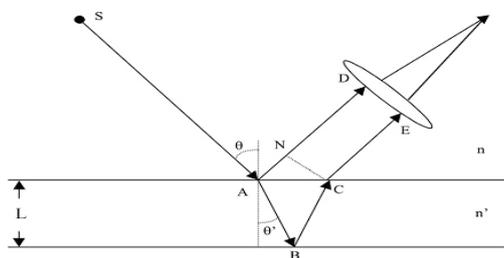


Figura A.2 – Placa plana paralela iluminada por um feixe de luz ilustrando a reflexão e formação de franjas de interferência em um ponto P.

Na Figura A.2, n' e n são os índices de refração da placa e da vizinhança do meio, respectivamente. L é a espessura da placa e θ e θ' são os ângulos de incidência e refração, respectivamente.

A diferença de caminho óptico Δs entre dois feixes refletidos na primeira e segunda superfícies da amostra é expressa por [159]:

$$\Delta s = 2nL. \quad (\text{A.1})$$

Os máximos de interferência são obtidos quando esta diferença de caminho óptico é igual a um número inteiro (m) de comprimentos de onda, ou seja:

$$\Delta s = 2nL = \lambda m \text{ ou } s = nL = \frac{\lambda}{2} m. \quad (\text{A.2})$$

Diferenciando em relação à temperatura e dividindo por L temos:

$$\frac{1}{L} \left(\frac{ds}{dT} \right) = \left(\frac{dn}{dT} \right) + n\alpha = \frac{\lambda}{2L} \left(\frac{dm}{dT} \right). \quad (\text{A.3})$$

Em (A.3) $dL/dT = \alpha L$. Assim temos que:

$$\left(\frac{ds}{dT} \right)_{INT} = \left(\frac{dn}{dT} \right) + n\alpha = \frac{\lambda}{2L} \left(\frac{dm}{dT} \right) \quad (\text{A.4})$$

O subscrito *INT* distingue o ds/dT obtido a partir da interferometria óptica do obtido pela lente térmica $(ds/dT)_{LT}$ (descrito nas seções 5 e 6). Em (A.4), λ é o comprimento de onda do laser utilizado, L é a espessura da amostra, α é o coeficiente térmico da expansão linear e dm é o número de franjas que passam pelo detector no intervalo de temperatura dT . Esta é a equação de ajuste dos dados experimentais. Uma descrição mais detalhada do experimento e das considerações teóricas pode ser encontrada na referencia [159].

O arranjo experimental para as medidas interferométricas está mostrado na Figura A.3.

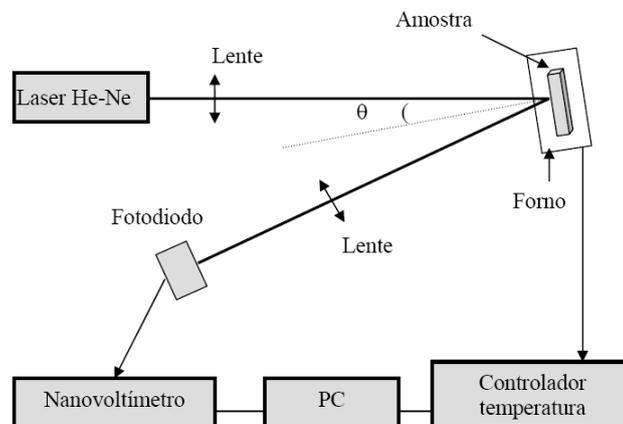


Figura A.3 – Arranjo experimental da técnica de interferometria óptica utilizada para determinação do coeficiente térmico da diferença de caminho óptico $(ds/dT)_{INT}$.

Um laser de He-Ne ($\lambda = 632,8$ nm e potência de 2,5 mW) passa por uma lente divergente (comprimento focal de 25 cm) e então é refletido pelas superfícies da mesma, incidindo com um ângulo de aproximadamente $\theta \approx 0,8^\circ$, como mostra a Figura A.4. A amostra tem as duas superfícies polidas opticamente, as quais atuam como um interferômetro de Fabri-Perot. As múltiplas reflexões sofridas pelo feixe laser irão formar franjas de interferência. Uma segunda lente, de distância focal de 2.5 cm, cuja distância do fotodiodo é de 20 cm, é usada para expandir o feixe do laser. Nessa condição, o espaçamento entre as franjas no fotodiodo é da ordem de 5 mm, o qual tem um diâmetro de 3 mm. A amostra é colocada em um forno resistivo, controlado por um controlador de temperatura (Lake-Shore, 340) usando um sensor calibrado PT-100. Os experimentos foram feitos no intervalo de temperatura entre 20°C e 480°C, com uma taxa de variação da temperatura de 3°C por minuto, a mesma utilizada nas medidas realizadas na lente térmica, no mesmo intervalo de temperatura. O aquecimento da amostra causa uma mudança no padrão das franjas, e essa mudança na intensidade é detectada pelo fotodiodo. A variação do sinal é medida por um nano-voltímetro (Keithley, 2182) e armazenada em um microcomputador para análise.

Na Figura A.4 um exemplo de um interferograma é mostrado em função da temperatura para a amostra OFA2 (descrita na seção 6).

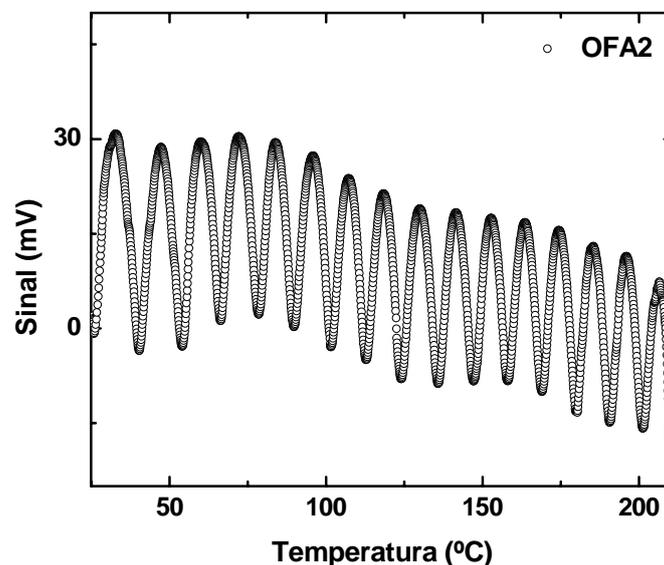


Figura A.4 – Interferograma de uma amostra de vidro borato (OFA2).

A variação do número de franjas em função da temperatura, dm/dT , está relacionada com o coeficiente térmico da diferença de caminho óptico $(ds/dT)_{INT}$ por meio da equação (A.4). É importante ressaltar que o $(ds/dT)_{INT}$ só depende do espaçamento entre as franjas e não da intensidade das mesmas [159].

A.3 Calorímetro de relaxação térmica

As medidas de calor específico foram realizadas utilizando-se um calorímetro de relaxação térmica. Esse calorímetro é de fabricação própria de nosso grupo (GEFF – Grupo de Estudos de Fenômenos Fototérmicos), assim como o programa utilizado para a aquisição de dados.

Um desenho esquemático da montagem experimental é apresentado na Figura A.5.

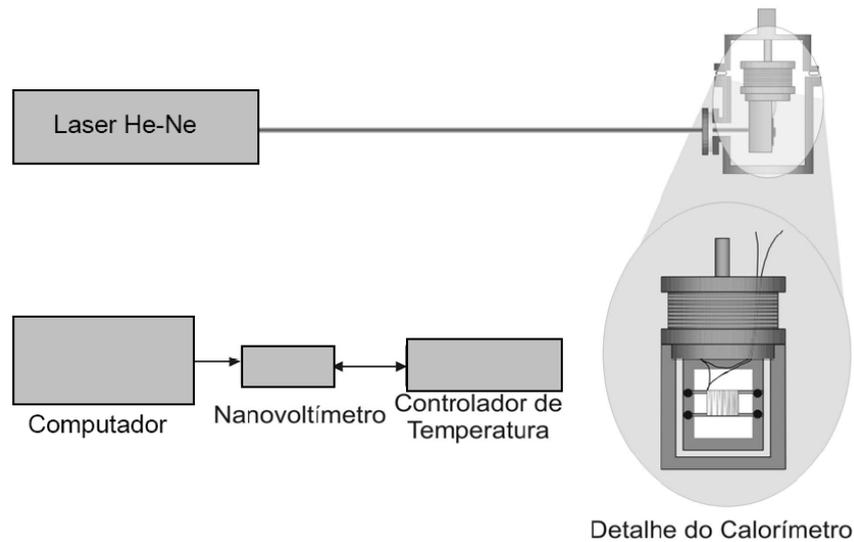


Figura A.5 – Montagem experimental para medidas de c_p , com detalhe do substrato.

Como fonte de calor para o sistema, utilizamos um laser de diodo (Coherent, 31-1050) com potência variável até 10mW. O funcionamento do experimento é como segue: um feixe de luz laser incide no substrato que absorve parte de sua energia e transfere para a amostra gerando uma diferença de temperatura ΔT entre o sistema amostra-substrato e o reservatório. Essa diferença de temperatura é medida em configuração diferencial entre o reservatório térmico e o substrato por um termopar que está conectado a um nanovoltímetro (Keithley, 2182). Todo o processo é controlado pelo microcomputador.

Como podemos observar na Figura A.5 o feixe de laser passa por uma janela óptica e atinge o substrato, provocando um aquecimento do mesmo. Neste processo há uma perda considerável (~20%) de intensidade da luz devido às reflexões que ocorrem tanto na janela de quartzo, quanto no substrato. Para corrigir essa perda, uma medida de calibração é realizada com uma amostra padrão, determinando-se assim a potência real incidente na amostra.

O método de relaxação térmica foi utilizado em várias configurações de calorímetro. Essencialmente, o método consiste na análise da variação da temperatura da amostra em função do tempo, após um pulso de calor ser aplicado ao substrato, onde está fixada a amostra, o qual está sustentado pôr fios presos ao reservatório térmico.

Primeiro, consideremos o sistema, reservatório térmico + substrato, a uma temperatura T_0 . Fornecendo potência com o laser, parte da energia será absorvida pelo substrato aquecendo-o, ocasionando uma diferença de temperatura entre o sistema. Parte dessa energia será transferida para o reservatório por meio dos fios que sustenta o substrato, do ar que envolve o mesmo e ainda através da radiação térmica. Assim teremos

$$P = C \frac{d\Delta T}{dt} + K_e \Delta T. \quad (\text{A.5})$$

P é a potência total absorvida, C é a capacidade térmica do sistema, K_e é a condutância efetiva total do sistema e ΔT é a diferença de temperatura entre o substrato e reservatório térmico.

Com a absorção de energia pelo substrato, há também um aumento da diferença de temperatura ΔT e, conseqüentemente, um aumento da quantidade de energia térmica transferida para o reservatório térmico. Após um tempo longo, o sistema entra em um regime estacionário, no qual a energia fornecida ao substrato é transferida ao reservatório e a partir deste instante a diferença de temperatura ficará estável, de forma que

$$P = K_e \Delta T_{\max}. \quad (\text{A.6})$$

Se nesse instante a incidência de luz (potência) for interrompida, os fios conduzirão apenas a energia que ficou acumulada ($C\Delta T$) no substrato. Considerando $P = 0$ na equação (A.5) temos:

$$C \frac{d\Delta T}{dt} + K \Delta T = 0. \quad (\text{A.7})$$

Conforme os fios conduzem calor a diferença de temperatura entre o substrato e o reservatório diminui gradativamente, até chegar $T(t) = T_0$ seguindo a equação:

$$\Delta T = \Delta T_{\max} e^{-t/\tau}. \quad (\text{A.8})$$

Definindo o tempo de relaxação como $\tau = C/K$. Assim, conhecendo a potência absorvida pelo substrato e medindo a diferença de temperatura máxima ΔT_{\max} , obtemos a condutância térmica efetiva (K_e) usando a equação (A.6). Pelo ajuste da curva de decaimento $\Delta T(t) \times t$ podemos determinar o valor do tempo τ . Usando as equações (A.6) e o tempo de relaxação podemos determinar a capacidade térmica (C) do substrato, dada pôr:

$$C = \tau K_e = \frac{\tau P}{\Delta T_{\max}} \quad (\text{A.9})$$

Fixando a amostra no substrato (com pasta térmica), a capacidade térmica do sistema e conseqüentemente o tempo de relaxação aumentarão. Curvas características de decaimento térmico do substrato e da amostra mais substrato são mostradas na Figura A.6.

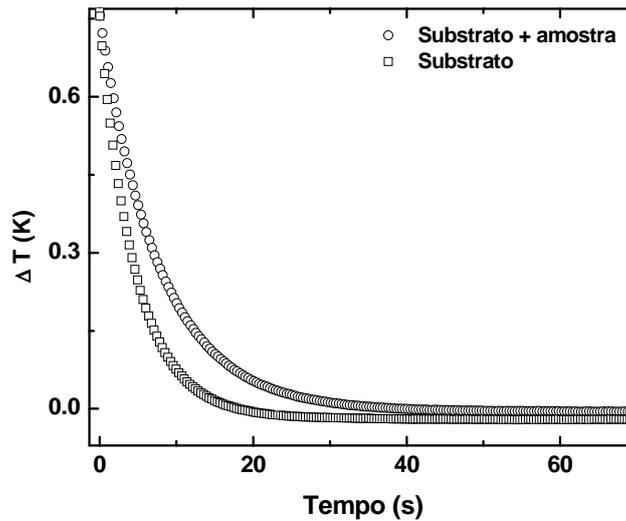


Figura A.6 – Curvas características do decaimento térmico. Nesse caso o alumínio foi usado para calibrar o sistema.

Com a curva de decaimento da temperatura do sistema (amostra + substrato) calculamos os parâmetros $\Delta T_{\text{sistema}}$ e τ_{sistema} . Com esses parâmetros e conhecendo a capacidade térmica do substrato determinamos o calor específico da amostra usando a equação

$$c_{p_amostra} = \frac{C_{\text{sistema}} - C_{\text{substrato}}}{\text{Massa}_{\text{amostra}}} = \frac{\frac{P\tau_{\text{sistema}}}{\Delta T_{\text{sistema}}} - \frac{P\tau_{\text{substrato}}}{\Delta T_{\text{substrato}}}}{\text{Massa}_{\text{amostra}}} \quad (\text{A.10})$$

Para obtermos a potência absorvida realizamos uma medida com uma amostra padrão de alumínio, usando a equação (A.9) obtemos:

$$P = C_{\text{padrão}} \left/ \left(\frac{\tau_{\text{total}}}{\Delta T_{\text{total}}} - \frac{\tau_{\text{subs}}}{\Delta T_{\text{subs}}} \right) \right. \quad (\text{A.11})$$

Conhecendo a potência absorvida pelo substrato, de posse das curvas de decaimento e da massa da amostra, por meio da equação (A.10) determinamos o calor específico para a amostra.

A.4 Teoria de Judd-Ofelt

A teoria de Judd-Ofelt é um método (teórico-experimental) que consiste em igualar as forças de oscilador experimentais (F_{exp}) que geram bandas do espectro de absorção do íon terra-rara, com a expressão teórica obtida. O sistema de equações, obtido através deste procedimento, possui o número de equações igual ao número de bandas de absorção existentes. Esta teoria foi proposta em 1962 por B. R. Judd e G. S. Ofelt [163,164] em trabalhos isolados. De acordo com o proposto, a aproximação possibilita o cálculo semi-empírico das amplitudes das transições eletrônicas ocorridas entre os estados $4f$. A força de oscilador experimental de uma banda de absorção pode ser expressa por:

$$F_{\text{exp}}^{J-J'} = \frac{m_e c}{\pi e^2 N} \int \alpha_A(\nu) d\nu, \quad (\text{A.12})$$

em que m_e e e são a massa e a carga do elétron, c é a velocidade da luz e N é a densidade de íons terras-raras na matriz. A integral fornece a área sob a curva do coeficiente de absorção óptica para a transição $J - J'$ em função da frequência do fóton incidente. A força de oscilador experimental é o resultado da somatória das forças de oscilador por mecanismos de dipolo elétrico e magnético. A equação para a força de oscilador no caso de dipolo elétrico forçado é expressa por:

$$F_{de}^{J-J'} = \frac{8\pi^2 m_e}{3h} \frac{(n^2 + 2)^2}{9n} \frac{\nu_e}{2J+1} \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_\lambda \left| \langle f^N \psi' J' | U^\lambda | f^N \psi J \rangle \right|. \quad (\text{A.13})$$

Ω_λ são os parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt e U^λ são os elementos de matriz reduzidos para a transição $J - J'$.

Da maneira similar, no caso do mecanismo de dipolo magnético temos:

$$F_{dm}^{J-J'} = \frac{8\pi^2 m_e}{3h} \frac{(n^2 + 2)^2}{9n} \frac{\nu_e n^3}{2J+1} \left(\frac{\hbar}{2m_e c} \right)^2 \left| \langle f^N \psi' J' | L + 2S | f^N \psi J \rangle \right|^2 \quad (\text{A.14})$$

$L + 2S$ é o operador de dipolo magnético.

Assim, quando igualamos as forças de oscilador experimental e calculada, obtém-se um sistema de equações, com três variáveis (parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt) e o número de equações obtidas é igual ao número de bandas do espectro de absorção observadas. A solução deste sistema é obtida usando o método dos mínimos quadrados, encontrando dessa forma os parâmetros Ω_λ que melhor satisfazem as equações $F_{\text{exp}}^{J-J'} - F_{dm}^{J-J'} = F_{de}^{J-J'}$.

De posse dos parâmetros de intensidade, podemos determinar através da equação (A.13) as forças de oscilador por dipolo elétrico forçado. Um outro procedimento

importante é determinar o erro quadrático médio δF_{rms} entre as forças de oscilador experimentais e calculadas, dadas pela equação:

$$\delta F_{rms} = \left(\frac{\sum_{J'} (F_{exp}^{J-J'} - F_{de}^{J-J'})^2}{\sum_{J'} (F_{de}^{J-J'})^2} \right)^{1/2} \quad (\text{A.15})$$

Os parâmetros de intensidade Ω_λ obtidos são utilizados para calcular as propriedades espectroscópicas, como por exemplo: eficiência quântica, taxas de transição radiativas, razão de ramificação, etc.

Podemos determinar a taxa de transição por dipolo elétrico para uma emissão $J - J'$ através da equação:

$$A_{J-J'}^{de} = \frac{64\pi^4 n e^2 \nu_e^3}{3h(2J+1)} \left(\frac{n^2 + 2}{3} \right)^2 \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_\lambda U_\lambda. \quad (\text{A.16})$$

n é o índice de refração da amostra, ν_e é a energia (cm^{-1}) da emissão, J é o momento angular do nível emissor e U_λ são os elementos de matriz reduzidos obtidos da literatura [165]. Para determinar a taxa de transição por dipolo magnético $A_{J-J'}^{dm}$, são utilizados os procedimentos de M. J. Weber [166].

O tempo de vida radiativo de um nível J é obtido através da expressão:

$$\tau_J^r = \frac{1}{\sum_{J'} (A_{J-J'}^{dm} + A_{J-J'}^{de})} \quad (\text{A.17})$$

O valor da *razão de ramificação* de uma transição $J - J'$ fornece a porcentagem de fótons emitidos pelo nível J devido à transição $J - J'$, que é expressa por:

$$\beta_{J-J'} = \frac{A_{J-J'}^r}{\sum_{J'} A_{J-J'}^r}. \quad (\text{A.18})$$

$A_{J-J'}^r = A_{J-J'}^{dm} + A_{J-J'}^{de}$, e a somatória é realizada com todos os níveis J' com menor energia que J .

Após obtermos as taxas de transição, podemos determinar a eficiência quântica de emissão do nível de energia J , que é dado pela razão entre o tempo de vida experimental e o seu tempo de vida radiativo obtido, como:

$$\eta_J = \frac{\tau_{exp}(J)}{\tau_{rad}(J)} = \frac{A_J^r}{A_J^r + A_J^{mf} + A_J^{te}} \quad (\text{A.19})$$

A_j^{mf} e A_j^{te} são as taxas de transição devidas a processos multifônon e a transferência de energia. Para amostras de baixa concentração de íons terra-rara, as taxas de transição associadas à transferência de energia podem ser desprezadas. Portanto, a grandeza $1 - \eta_j$ representa a porcentagem de energia que é convertida em fônons.

A.5 Luminescência

O arranjo experimental utilizado para as medidas de fotoluminescência realizadas neste trabalho está ilustrado na Figura A.7.

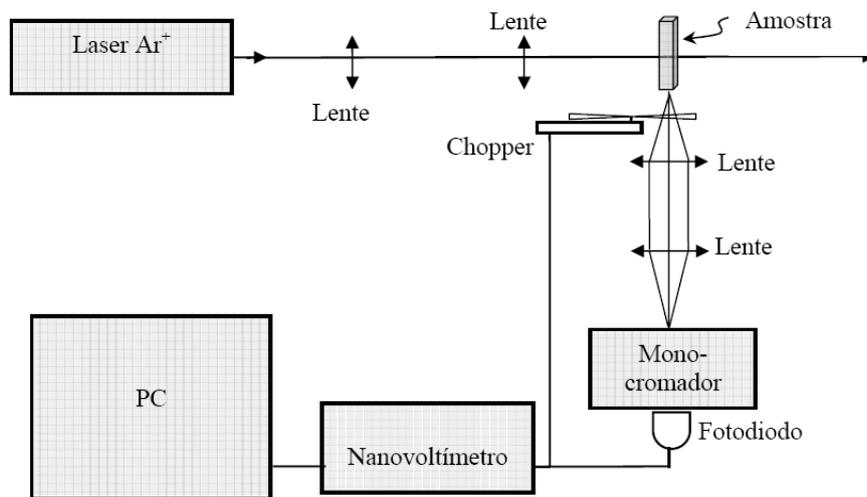


Figura A.7 – Arranjo experimental utilizado para as medidas de fotoluminescência.

Um feixe laser de bombeio incide transversalmente na amostra e o sinal de fotoluminescência é coletado pela lateral da amostra. Com o auxílio de lentes o sinal é focalizado na entrada do monocromador, passa pelo monocromador e atinge o detector. O sinal no detector é lido por um nanovoltímetro e um micro-computador faz a aquisição dos dados.

Para as medidas de fotoluminescência das amostras dopadas com o íon Nd^{3+} foi utilizado um monocromador modelo 77250 da Oriel Instruments, grade modelo Oriel 77296 para o infravermelho próximo (800 nm até 1300 nm). Foi utilizado um modulador mecânico modelo SR 540 da Stanford Research Systems e também um Lock-in, modelo 5110, da EG&G Instruments. Como laser de excitação foi utilizado um laser de Ar^+ (Coherent – Innova 90) operando em 514.5 nm. Neste comprimento de onda, pode ocorrer a excitação eletrônica para o nível ${}^4G_{7/2} + {}^2G_{9/2}$ do íon Nd^{3+} , como mostra a Figura A.8. Após o decaimento não radiativo até o nível ${}^4F_{3/2}$ a emissão pode ocorrer em 0,93, 1,06 e 1,34 μm . O diagrama de níveis do íon Nd^{3+} , na Figura A.8, mostra estes processos.

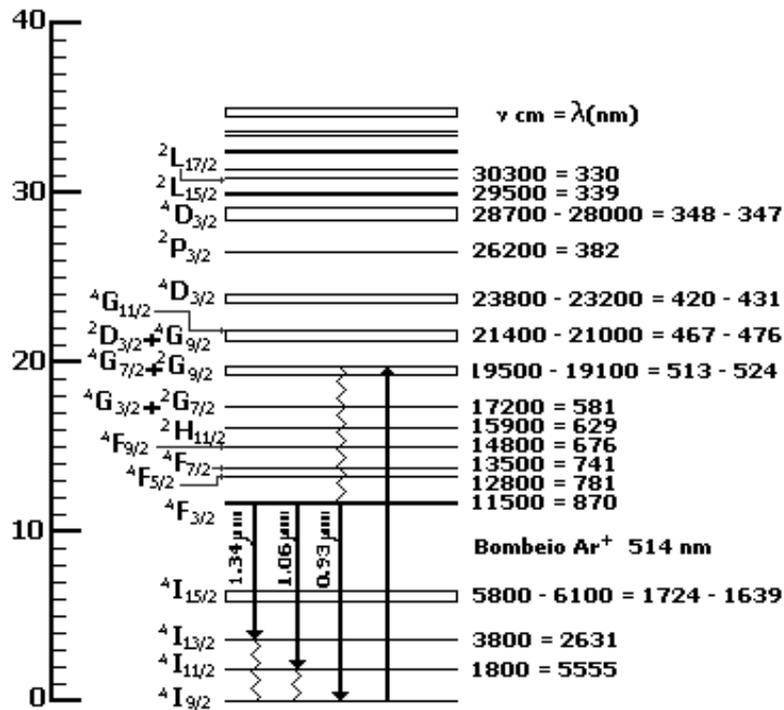


Figura A.8 – Diagrama de níveis de energia para o íon Nd^{3+} .

Os espectros foram realizados de 800nm até 1300nm e os dados estão mostrados no Capítulo 6.

A.6 Tempo de vida radiativo

O arranjo experimental utilizado para as medidas de tempo de vida radiativo realizadas neste trabalho está ilustrado na Figura A.9.

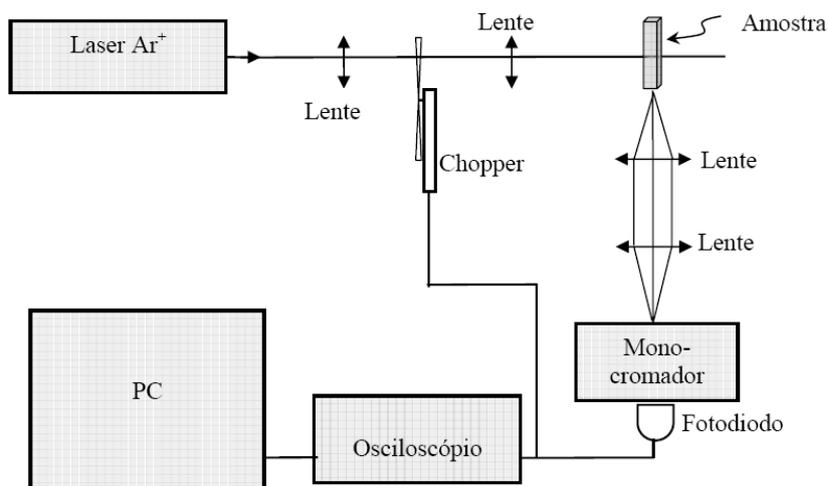


Figura A.9 – Arranjo experimental utilizado para as medidas de tempo de vida.

Neste experimento o modulador mecânico é utilizado para modular o feixe de bombeio de modo a produzir um perfil de onda quadrado. O modulador mecânico é

posicionado entre duas lentes, no foco, de modo a minimizar o atraso na interrupção do feixe. O sinal de fotoluminescência da amostra é coletado pela lateral da mesma. Com o auxílio de lentes o sinal é focalizado na entrada do monocromador, passa por este e atinge o detector. O sinal de referência do modulador mecânico e o sinal do detector são enviados a um osciloscópio, e então transferidos para um microcomputador para análise.

As medidas de tempo de vida do nível ${}^4F_{3/2}$ foram feitas para se obter a eficiência quântica de fluorescência a partir do método de Judd-Ofelt. O detector utilizado foi um fotodiodo de silício. Para o bombeio foi utilizado um laser de Argônio sintonizado em 514.5 nm, um monocromador da marca Oriel, um modulador mecânico SR 540 da Stanford Research Systems, lentes de quartzo ou BK7, filtro para bloquear o feixe de excitação, espelho e um osciloscópio da marca Tektronix modelo TDS 210. O monocromador foi ajustado para transmitir a emissão em 1060 nm.

A Figura A.10 mostra o transiente do sinal de luminescência para a amostra OFA2 (dopada com 2% de Nd_2O_3). A curva sólida corresponde ao ajuste dos dados utilizando-se a equação:

$$I(t) = ae^{-t/\tau} + b. \quad (\text{A.20})$$

$I(t)$ é a intensidade do sinal de luminescência em função do tempo, τ é o tempo característico de decaimento do sinal (tempo de vida), t é a variável que representa o tempo e a e b são constantes que dependem do arranjo experimental. O valor obtido para o tempo de vida da amostra OFA2 foi $108 \pm 1 \mu\text{s}$.

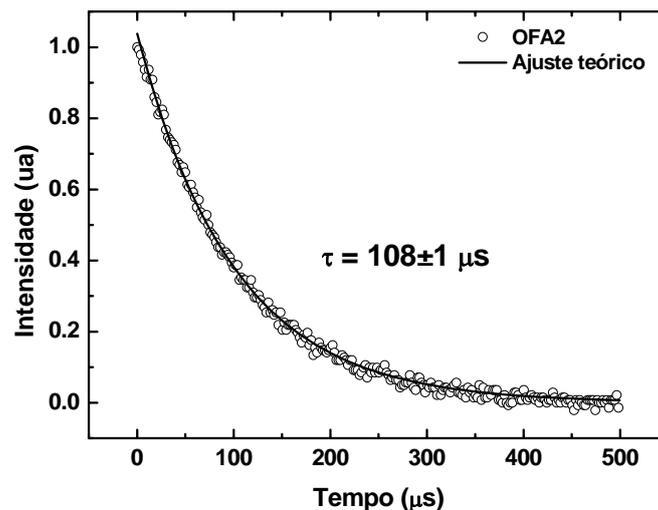


Figura A.10 – Medida de tempo de vida para a amostra OFA2.

O mesmo procedimento foi adotado para determinar o tempo de vida para as outras amostras e os dados estão mostrados no Capítulo 6.

Apêndice B

Teoria da Lente Térmica

Neste capítulo apresentamos o modelo teórico de lente térmica aberrante utilizando dois feixes lasers descasados (diferentes seções retas dos lasers na amostra), em modo onda contínua (Figura B.1). Os lasers são modos TEM_{00} , o que significa que possuem perfis Gaussianos na intensidade. É demonstrado que a LT promove uma alteração na frente de onda do feixe de prova. A expressão final obtida é resolvida no tempo e descreve a variação da intensidade do feixe do laser de prova durante a formação da lente térmica. Esta equação analítica pode ser usada para ajustar os dados experimentais. O sinal resultante no fotodiodo é visto ser uma expressão analítica simples, e que se ajusta muito bem aos dados experimentais.

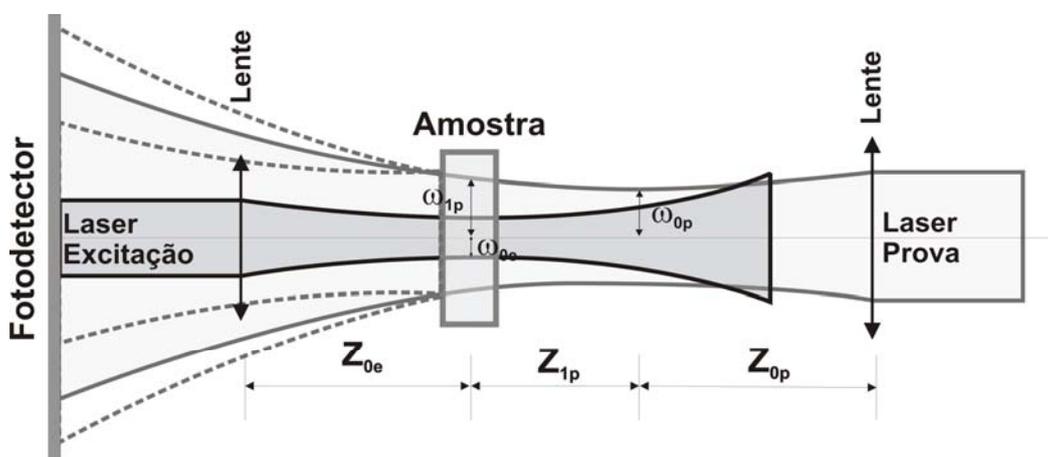


Figura B.1 – Esquema da configuração descasada para a lente térmica.

B.1 Gradiente de temperatura

A variação local da temperatura induzida pelo laser de excitação, $\Delta T(r, t)$, é determinada pelas equações e condições de contorno descritas por:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}(\Delta T(r, t)) - \kappa \nabla^2(\Delta T(r, t)) &= f(r), \\ \Delta T(r, 0) &= 0, \quad (r < \infty), \\ \Delta T(\infty, t) &= 0 \quad (t > 0), \end{aligned} \quad (\text{B.1})$$

com c_p , ρ e κ sendo o calor específico ($J g^{-1} K^{-1}$), a densidade ($g cm^{-3}$) e a condutividade térmica ($J s^{-1} cm^{-1} K^{-1}$) da amostra. A quantidade $f(r) = Q(r)/(\rho c)$ é a variação da temperatura devida à energia que flui do feixe laser para um volume unitário da amostra, por unidade de tempo, a uma distância r do eixo óptico descrita por $Q(r)$. A variação da intensidade da luz do laser quando ela atravessa a amostra pode ser escrita como

$$\Delta I(r) = I_e(r) - I_s(r) \approx I_e(r) A_e L \quad (\text{B.2})$$

em que $I_e(r)$ é a intensidade do feixe (os índices e e s referem-se à *entrada* e *saída*, respectivamente) antes de entrar na amostra em r , $I_s(r) \approx I_e(r)(1 - A_e L)$ é a intensidade do feixe na saída da amostra, A_e é o coeficiente de absorção óptica, no comprimento de onda do laser de excitação em cm^{-1} , e L é a espessura da amostra. Então

$$Q(r) = \frac{\Delta I(r)}{L} = I_e(r) A_e, \quad (\text{B.3})$$

e para um feixe Gaussiano a intensidade de entrada $I_e(r)$ é [167]

$$I_e(r) = \frac{2P_e}{\pi\omega_{0e}^2} \exp(-2r^2/\omega_{0e}^2) \quad (\text{B.4})$$

sendo P_e a potência total do feixe laser de excitação[†]. Desta maneira $Q(r)$ e $f(r)$ são escritas como

^{*}Pela Lei de Beer $I = I_0 \text{Exp}(-Az) \simeq I_0(1 - Az)$.

[†]A constante $2P_e/\pi\omega_{0e}^2$ é calculada observando que a integral da intensidade em toda a área da seção reta do feixe vale P_e .

$$\begin{aligned}
 Q(r) &= \frac{2P_e A_e}{\pi \omega_{0e}^2} \exp(-2r^2/\omega_{0e}^2), \\
 f(r) &= \frac{1}{\rho c} \frac{2P_e A_e}{\pi \omega_{0e}^2} \exp(-2r^2/\omega_{0e}^2).
 \end{aligned}
 \tag{B.5}$$

A solução da equação (B.5) é,

$$\Delta T(r, t) = \int_0^t \int_0^r Q(r') G(r, r', t, t') dt' dr',
 \tag{B.6}$$

com $G(r, r', t')$ como a função de Green para o problema, e descrita por

$$G(r, r', t, t') = \frac{1}{4\pi k(t-t')} \exp\left(-\frac{r^2 + r'^2}{4D(t-t')}\right) J_0\left(\frac{r r'}{2D(t-t')}\right),
 \tag{B.7}$$

$D = \kappa/\rho c_p$ e J_0 são a difusividade térmica ($cm^2 s^{-1}$) da amostra e a função de Bessel modificada de ordem zero ($I_n(x) = i^{-n} J_n(ix)$). Combinando as equações (B.4), (B.5), (B.6) e (B.7) temos a distribuição espacial e temporal da variação da temperatura dada por

$$\Delta T(r, t) = \frac{2P_e A_e}{\pi c_p \rho \omega_{0e}^2} \int_0^t \frac{1}{1 + 2t'/t_c} \exp\left(-\frac{2r^2/\omega_{0e}^2}{1 + 2t'/t_c}\right) dt',
 \tag{B.8}$$

sendo

$$t_c = \frac{\omega_{0e}^2}{4D}
 \tag{B.9}$$

a constante de tempo térmica característica da amostra. A dedução desta expressão trata o calor, produzido pela absorção da energia do feixe de excitação, como uma fonte cilíndrica de calor com distribuição radial Gaussiana, com o eixo ao longo do eixo z , e a amostra como um meio infinito em relação ao raio do feixe de excitação, ω_{0e} . É suposto, também, que toda a energia absorvida é totalmente convertida em calor. Se além do calor ocorrer fluorescência, devemos acrescentar um fator $(1 - \eta \lambda_{ex} / \langle \lambda_{em} \rangle)$ à expressão (B.8), transformando-a em

$$\Delta T(r, t) = \frac{2P_e A_e}{\pi c \rho \omega_{0e}^2} \left(1 - \eta \frac{\lambda_{ex}}{\langle \lambda_{em} \rangle}\right) \int_0^t \frac{1}{1 + 2t'/t_c} \exp\left(-\frac{2r^2/\omega_{0e}^2}{1 + 2t'/t_c}\right) dt'.
 \tag{B.10}$$

η , $\langle \lambda_{em} \rangle$ e λ_{ex} são a eficiência quântica radiativa, o comprimento de onda médio da emissão fluorescente e o comprimento de onda do laser de excitação, respectivamente. As equações (B.8) e (B.10) são as expressões desejadas para a mudança de temperatura na amostra.

B.2 Variação da fase do laser de prova

A variação da temperatura induzida pelo feixe de excitação, espacial e temporal, provoca uma distribuição do índice de refração no espaço e no tempo. Em primeira aproximação, n , o índice de refração alterado, pode ser escrito como:

$$n(r,t) = n_0 + \frac{dn}{dT} \Delta T(r,t). \tag{B.11}$$

Aqui n_0 é o índice de refração a temperatura inicial T_0 . A amostra, com índice de refração variando deste modo, funciona como um elemento óptico provocando uma alteração na frente de onda do feixe de prova [168].

O próximo passo é determinar que efeitos esta distribuição do índice de refração tem sobre a intensidade do feixe de prova, para pontos sobre o eixo longe da amostra. Isto pode ser feito a partir da teoria de difração de aberrações e usando o principio de Huygens, segundo o qual a amplitude de uma onda com fase complexa em um ponto de um plano de saída é o resultado de uma superposição de ondas de Huygens (wavelets) emanando de todos os pontos do plano de entrada. Esta asserção é escrita como ($i \equiv \sqrt{-1}$)

$$\tilde{U}_{cf} = \frac{i}{\lambda} \int_0^\infty \int_0^{2\pi} \underbrace{\tilde{U}_{pe}}_{\substack{\text{amplitude} \\ \text{original} \\ \text{plano de} \\ \text{entrada}}} \left(\frac{1 + \cos(2\alpha)}{2} \right) \times \underbrace{\frac{1}{|\vec{z}_2 - \vec{r}|}}_{\substack{\text{fator de} \\ \text{inclinação} \\ \text{atenuação}}} \underbrace{\exp\left[-i(2\pi/\lambda)|\vec{z}_2 - \vec{r}|\right]}_{\text{variação de fase}} r dr d\theta, \tag{B.12}$$

em que os U 's são as amplitudes, e os índices cf e pe valem como centro do feixe e plano de entrada. A Figura B.2 indica os significados dos símbolos.

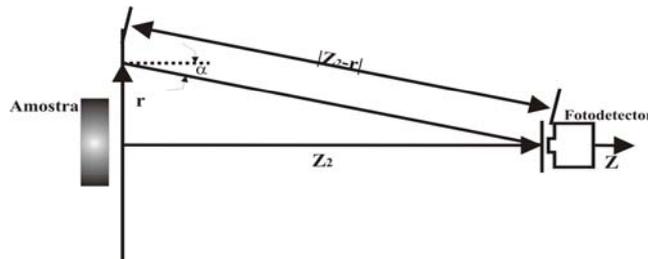


Figura B.2 – Esquema experimental para cálculo do campo elétrico no centro do fotodetector.

Designando \tilde{U}_{pe} como a amplitude e fase complexa das ondas no plano de entrada, ou no plano onde elas saem da amostra. A segunda quantidade no integrando é o fator de inclinação, a terceira quantidade é a atenuação da onda após viajar a distância $|\vec{z}_2 - \vec{r}|$ e por fim a última quantidade é a fase complexa da onda. \tilde{U}_{cf} é a amplitude e fase da onda no plano de saída, onde está colocado o detector.

Neste ponto algumas simplificações são necessárias. Como as dimensões transversais do feixe são muito menores que a distância entre os planos de entrada e de saída, a suposição da difração de Fresnel será assumida implicitamente aqui, quando trabalhando com a propagação do feixe, ou seja, $a^4/\lambda_p \ll Z_2^3$, onde a e λ_p são, respectivamente, a maior dimensão transversal da amostra e o comprimento de onda do feixe de prova.

$$\begin{aligned} |\vec{z}_2 - \vec{r}| &\simeq z_2, \\ \frac{1 + \cos(\alpha)}{2} &\simeq 1, \end{aligned} \quad (\text{B.13})$$

e na exponencial

$$\frac{2\pi}{\lambda} |\vec{z}_2 - \vec{r}| \simeq \frac{2\pi}{\lambda} \left(z_2 + \frac{r^2}{2z_2} \right). \quad (\text{B.14})$$

Com isto a integral torna-se

$$\tilde{U}_{cf} = \frac{i}{\lambda} \int_0^\infty r dr \int_0^{2\pi} d\theta \left\{ \tilde{U}_{pe} \frac{1}{z_2} \exp \left[-i \left(\frac{2\pi}{\lambda} \right) \left(z_2 + \frac{r^2}{2z_2} \right) \right] \right\} \quad (\text{B.15})$$

ou seja, agrupando as constantes na integração acima no parâmetro H , podemos escrever

$$\tilde{U}_{cf} = H \int_0^\infty \int_0^{2\pi} \tilde{U}_{pe} \exp \left(-i \frac{\pi r^2}{\lambda z_2} \right) r dr d\theta. \quad (\text{B.16})$$

Uma expressão para \tilde{U}_{pe} é encontrada ignorando inicialmente os efeitos do meio lente e supondo o feixe composto de ondas esféricas, com o raio de curvatura R e uma distribuição de amplitude Gaussiana. O fator de amplitude é então $U_{pe} = B \exp(-r^2/\omega_{op}^2)$, onde B é uma constante e ω_{op} o raio do feixe. A fase nos pontos do plano de entrada é

$$\begin{aligned} \frac{2\pi}{\lambda} L &= \frac{2\pi}{\lambda} (R^2 + r^2)^{1/2}, \\ &\simeq \frac{2\pi}{\lambda} (R + r^2/2R), \end{aligned} \quad (\text{B.17})$$

como pode ser deduzido da observação da Figura B.3.

A aproximação é válida posto que o raio do feixe está confinado em uma região tal que $R \gg r$. A distribuição da fase relativa, ou o atraso da fase, é então

$$\pi r^2 / \lambda R. \quad (\text{B.18})$$

Segundo Born e Wolf [169] o efeito da lente térmica é considerado uma aberração. Ele é incluído como uma pequena perturbação na forma de um atraso de fase adicional da onda esférica, expressão (B.18). As ondas esféricas emergem da amostra no plano de entrada levemente distorcidas, como mostrado na Figura B.3. Este deslocamento na fase é dado pela diferença de caminhos ópticos percorridos pelo feixe de prova vezes o número de ondas, ou seja,

$$\begin{aligned} \Phi(r,t) &= \frac{2\pi}{\lambda_p} L(n(r,t) - n(0,t)) \\ &= \frac{2\pi}{\lambda_p} L \frac{dn}{dT} (\Delta T(r,t) - \Delta T(0,t)). \end{aligned} \tag{B.19}$$

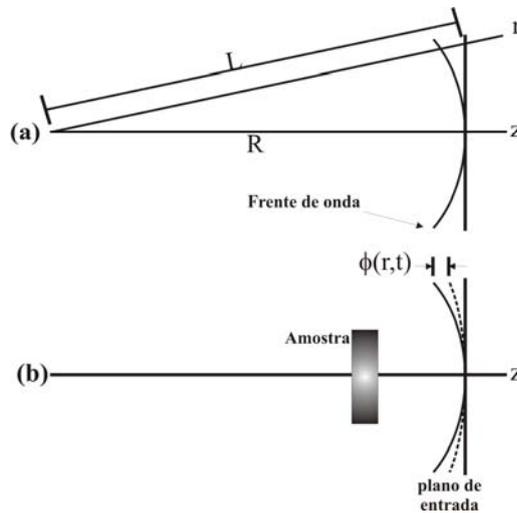


Figura B.3 – Distribuição da fase no plano de entrada, para $dn/dT < 0$: a) com a lente térmica ausente; b) com a lente térmica formada.

Em (B.19), n_0 é o índice de refração na temperatura inicial, dn/dT é a taxa de variação do índice de refração com a temperatura (K^{-1}) e λ_p é o comprimento de onda do feixe de prova. Para uma amostra homogênea a variação com a temperatura da diferença de caminho óptico, incluindo a possibilidade de ocorrência da “calota” na superfície da amostra como consequência da excitação localizada, como pode ser visto na Figura B.4, pode ser escrita como

$$\left(\frac{ds}{dT} \right)_{LT} = \left(\frac{n-1}{L} \right) \left(\frac{dL}{dT} \right) + \frac{dn}{dT} \tag{B.20}$$

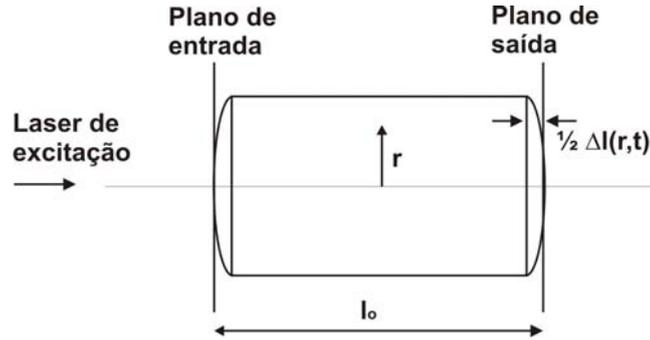


Figura B.4 – Aquecimento do laser como uma linha de calor formando uma calota na superfície do material.

Substituindo a equação (B.8) na equação (B.19) obtém-se para o deslocamento de fase da frente de onda

$$\Phi(r,t) = \frac{\theta}{t_c} \int_0^t \frac{1}{1+2t'/t_c} \left[1 - \exp\left(\frac{-2r^2/\omega_{0e}^2}{1+2t'/t_c}\right) \right] dt'. \quad (B.21)$$

Aqui definimos

$$\theta = -\frac{P_e A_e L}{\kappa \lambda_p} \left(\frac{ds}{dT} \right)_{LT}. \quad (B.22)$$

A amplitude complexa do campo elétrico de um feixe Gaussiano TEM_{00} em frente a amostra pode ser escrita como

$$U_p(r, z_1) = \underbrace{\sqrt{\frac{2P_p}{\pi}} \frac{1}{\omega_{1p}}}_{\text{fator de normalização}} \underbrace{\exp\left(-\frac{r^2}{\omega_{1p}^2}\right)}_{\text{distribuição Gaussiana}} \underbrace{\exp\left[-i \frac{\pi}{\lambda_p} \left(2z_1 + \frac{r^2}{R_{1p}}\right)\right]}_{\text{onda esférica}} \quad (B.23)$$

com P_p e R_{1p} sendo a potência total e o raio de curvatura do feixe de prova em Z_1 . O feixe de prova, imediatamente fora da amostra, que sofreu o deslocamento de fase $\Phi(r,t)$, é então

$$U_p(r, z_1) = B \exp\left(-\frac{r^2}{\omega_{1p}^2}\right) \exp\left[-i \left(\frac{\pi}{\lambda_p} \frac{r^2}{R_{1p}} + \Phi(r,t)\right)\right], \quad (B.24)$$

com

$$B = \sqrt{\frac{2P_p}{\pi}} \frac{1}{\omega_{1p}} \exp\left(-i \frac{2\pi}{\lambda_p} z_1\right). \quad (B.25)$$

Aqui a potência absorvida do feixe de prova é suposta ser desprezível comparada à potência do feixe do laser de excitação.

B.3 Propagação do feixe de prova

O feixe de prova sai da amostra e se propaga até o plano do detector e pode ser tratado como um fenômeno de difração, usando a teoria de difração de Fresnel. Tendo em vista o alto grau de dificuldade exigido pela teoria de difração, este modelo considera somente o centro da mancha luminosa do feixe de prova no plano do detector. Esta aproximação só é válida se o detector for posicionado no campo distante, ou seja, se $Z_2 \gg Z_c$. A amplitude complexa do feixe de prova no centro do detector é a superposição das amplitudes complexas que emanam de todos os pontos do plano de saída da luz na amostra [170]. Usando coordenadas cilíndricas, pode-se escrever que:

$$U_p(z_1 + z_2, t) = \frac{i}{\lambda_p z_2} \exp\left(-i \frac{2\pi}{\lambda_p} z_2\right) \int_0^\infty U_p(r, z_1) \exp\left(-i \frac{\pi}{\lambda_p} \frac{r^2}{z_2}\right) 2\pi r dr \quad (\text{B.26})$$

Fazendo

$$\begin{aligned} g &= \left(\frac{r}{\omega_{1p}}\right)^2, \\ C &= B \frac{i\pi\omega_{1p}^2}{\lambda_p z_2} \exp\left(-i \frac{2\pi}{\lambda_p} z_2\right), \end{aligned} \quad (\text{B.27})$$

e substituindo a equação (B.24) na equação (B.26), obtemos

$$U_p(z_1 + z_2, t) = C \int_0^\infty \exp\left\{-g - i \left[\frac{\pi}{\lambda_p} \left(\frac{\omega_{1p}^2}{R_{1p}} + \frac{\omega_{1p}^2}{z_2} \right) g + \Phi \right]\right\} dg. \quad (\text{B.28})$$

Para o feixe de prova Gaussiano

$$\begin{aligned} \omega_{1p}^2 &= \omega_{0p}^2 \left(1 + (z_1/z_c)^2\right), \\ R_{1p} &= (z_1^2 + z_c^2)/z. \end{aligned} \quad (\text{B.29})$$

A distância confocal do feixe de prova é dada por

$$z_c = \frac{\pi\omega_{0p}^2}{\lambda_p}. \quad (\text{B.30})$$

Assim, definindo o parâmetro V como sendo

$$\begin{aligned}
 V &= \frac{\pi}{\lambda_p} \omega_{1p}^2 \left(\frac{1}{R_{1p}} + \frac{1}{z_2} \right) = \frac{z_1}{z_c} + \frac{z_c}{z_2} \left(1 + \left(\frac{z_1}{z_c} \right)^2 \right) \\
 &= V' + \frac{z_c}{z_2} (V^2 + 1),
 \end{aligned} \tag{B.31}$$

E

$$V' = \frac{z_1}{z_c}, \tag{B.32}$$

quando $z_2 \gg z_c$ teremos que

$$V \simeq V' = \frac{z_1}{z_c}. \tag{B.33}$$

Após todas estas considerações podemos escrever a equação (B.28) como

$$U_p(z_1 + z_2, t) = C \int_0^{\infty} \exp(-(1+iV)g) e^{-i\Phi} dg. \tag{B.34}$$

Esta integral só pode ser resolvida numericamente, assim, para facilitar a integração, usaremos a aproximação $\exp(-i\Phi) \approx 1 - i\Phi$, baseados no fato que $\Phi \ll 1$. Com este artifício transformamos a integral acima em

$$U_p(z_1 + z_2, t) = C \int_0^{\infty} (1 - i\Phi) \exp(-(1+iV)g) dg. \tag{B.35}$$

Definindo o parâmetro m , que mede o casamento dos feixes de prova e excitação, como

$$m = \left(\frac{\omega_{1p}}{\omega_{0e}} \right)^2, \tag{B.36}$$

os feixes estarão casados quando $m = 1$. Assim, podemos reescrever o deslocamento de fase do feixe de prova como

$$\Phi = \frac{\theta}{t_c} \int_0^t \frac{1}{1 + 2t'/t_c} \left[1 - \exp\left(\frac{-2mg}{1 + 2t'/t_c} \right) \right] dt'. \tag{B.37}$$

A substituição da equação (B.37) na equação (B.35) e efetuando a integração, inicialmente em g e posteriormente em t' , obtemos o resultado final da intensidade $I(t)$ no centro do detector ($I(t) = |U_1(z_1 + z_2, t)|^2$),

$$I(t) = I(0) \left[1 - \frac{\theta}{2} \tan^{-1} \left(\frac{2mV}{\left[(1+2m)^2 + V^2 \right] (t_c/2t) + 1 + 2m + V^2} \right) \right]^2 + I(0) \left[\frac{\theta}{4} \ln \left(\frac{\left[1 + 2m/(1+2t/t_c) \right]^2 + V^2}{(1+2m)^2 + V^2} \right) \right]^2 \quad (\text{B.38})$$

em que $I(0) = |C/(1+iV)|^2$ é o valor de $I(t)$ quando t é zero ou θ é zero. Quando $m=1$, isto é, a experiência de LT é feita em feixe duplo e modo casado ou feixe simples, e θ é suficientemente pequeno para que desprezemos os termos em potências de θ iguais ou superiores a 2, a equação (B.38) torna-se a mesma deduzida por Sheldon [168].

O último termo da equação (B.38) pode ser desprezado para descrevermos o sinal de lente térmica*. Deste modo podemos calcular o sinal de LT em modo temporal como

$$I(t) = I(0) \left[1 - \frac{\theta}{2} \tan^{-1} \left(\frac{2mV}{\left[(1+2m)^2 + V^2 \right] (t_c/2t) + 1 + 2m + V^2} \right) \right]^2. \quad (\text{B.39})$$

A equação (B.39) é a descrição do sinal de lente térmica no detector. Portanto, a usaremos para a realização dos ajustes teóricos dos dados experimentais.

B.4 Determinação dos parâmetros geométricos do sistema

Com a equação (B.39) é possível realizar um ajuste teórico sobre os dados experimentais. Os parâmetros ajustáveis são θ e t_c . Para o ajuste é necessário determinar previamente os parâmetros m e V . Esses são parâmetros geométricos, pois estão relacionados com os raios dos feixes de excitação e prova em posições específicas, como definidos anteriormente. Para tal, os raios dos feixes de prova e de excitação ao longo do eixo Z foram determinados utilizando-se um medidor de diâmetros de feixe (Thorblax, WM100).

A intensidade de um feixe laser gaussiano, TEM₀₀ (modo fundamental), ao longo do eixo Z pode ser expressa por:

$$I(r) = \frac{2P}{\pi\omega(z)^2} \exp\left(-\frac{2r^2}{\omega(z)^2}\right), \quad (\text{B.40})$$

* O segundo termo da equação (B.38) vem da aproximação realizada na integral de Fresnel. Soluções numéricas do modelo mostram que sem a aproximação o termo pode ser desprezado.

e para o raio do feixe na posição z é da forma:

$$\omega(z)^2 = \omega_0^2 \left(1 + \left(\frac{z}{z_c} \right)^2 \right) \quad (\text{B.41})$$

Nas equações anteriores, P é a potência do feixe laser, ω_0 é o raio na cintura ($z = z_0$) e r é a coordenada radial. A distância confocal é dada por:

$$z_c = \frac{\pi \omega_0^2}{\lambda} \quad (\text{B.42})$$

Para obtermos ω_0 , fazemos a medida do raio do feixe em função do eixo z , e a partir do ajuste com a equação (B.42) é possível determinar os raios dos feixes do laser de prova e de excitação na amostra e conseqüentemente os parâmetros z_1 e z_c . Assim, é possível determinar m e V . Os parâmetros utilizados para as medidas com a técnica de lente térmica nas amostras analisadas neste trabalho estão listados na Tabela B.1.

As medidas em altas temperaturas foram realizadas em nosso grupo (GEFF) e as medidas em baixas temperaturas foram realizadas no Instituto de Física da USP – São Carlos, sob supervisão dos Professores Tomaz Catunda, Sandro Marcio Lima e Carlos Jacinto.

Tabela B.1 – Parâmetros geométricos da configuração experimental da lente térmica usados para a obtenção dos dados apresentados neste trabalho.

Amostras	$\omega_{oe} (\mu m)$	m	V	
ASC, Soda-lime	39,0	33,0	1,73	Capítulo 5
ASC-2, ASC-5 e Q98	37,8	40,1	2,73	Capítulo 5
OFA2, OFA3, ZFA2, FA2	48,5	17,2	2,45	Capítulo 6

Trabalhos publicados

Neste apêndice estão listados os trabalhos que foram publicados durante minha formação. Os trabalhos relacionados com esta tese que não são disponibilizados nos periódicos da Capes estão em anexo no final desta tese.

C.1 Trabalhos publicados diretamente relacionados a esta tese

1 - N. G. C. Astrath, J. H. Rohling, A. N. Medina, A. C. Bento, M. L. Baesso, C. Jacinto, T. Catunda, S. M. Lima, F. G. Gandra, M. J. V. Bell and V. Anjos, Time-resolved thermal lens measurements of the thermo-optical properties of glasses at low temperature down to 20 K, *Physical Review B* **71**, 214202 (2005).

2 - N. G. C. Astrath, M. L. Baesso, A. C. Bento, C. C. Colucci, A. N. Medina and L. R. Evangelista, Phonon-roton-like elementary excitations and low-temperature behaviour of non-crystalline solids, *Philosophical Magazine* **86**, 227 (2006).

3 - N. G. C. Astrath, M. L. Baesso, A. C. Bento and L. R. Evangelista, Boson elementary excitations and the specific heat of non-crystalline solids: A SHORT REVIEW, *Journal of non-crystalline Solids* **352**, 3368 (2006).

4 - N. G. C. Astrath, A. Steimacher, A. N. Medina, J. H. Rohling, J. R. D. Pereira, A. C. Bento, M. L. Baesso, L. M. da Silva and F. G. Gandra, Low temperature specific heat of doped and undoped glasses, *Journal of non-crystalline Solids* **352**, 3572 (2006).

5 - N. G. C. Astrath, A. C. Bento, M. L. Baesso, E. K. Lenzi and L. R. Evangelista, Semiclassical approximation for specific heat of non-crystalline solids at intermediate temperatures, *Philosophical Magazine* (2006), **In Press**.

6 - A. Steimacher, N. G. C. Astrath, A. Novatski, M. L. Baesso, A. C. Bento and A. N. Medina, Thermo-optical and mechanical properties characterization of the ternary system Calcium Alumino-Silicate glasses, *Journal of non-crystalline Solids* **352**, 3613 (2006).

7 - N. G. C. Astrath, J. H. Rohling, A. C. Bento, M. L. Baesso, C. Jacinto, S. M. Lima, L. A. O. Nunes and T. Catunda, Fluorescence quantum efficiency in Nd₂O₃-doped aluminosilicate glasses by multiwavelength thermal lens method, *Journal de Physique IV* **125**, 185 (2005).

C.2 Demais trabalhos

8 - N. G. C. Astrath, A. C. Bento, M. L. Baesso, A. F. da Silva, R. Ahuja, C. Persson, S. Zhao and C. G. Granqvist, Thermal lens and photoacoustic spectroscopy to determine the thermo-optical properties of semiconductors, *Journal de Physique IV* **125**, 181 (2005).

9 - N. G. C. Astrath, A. C. Bento, M. L. Baesso, A. Ferreira da Silva and C. Persson, Photoacoustic spectroscopy to determine the optical properties of thin film 4H-SiC, *Thin Solid Films* (2006), **In Press**.

10 - N. G. C. Astrath, F. Sato, F. Pedrochi, A. N. Medina, A. C. Bento, M. L. Baesso, C. Persson and A. Ferreira da Silva, Band-gap energy determination by Photoacoustic Spectroscopy under continuous light excitation, *Applied Physics Letters* (2006), **In Press**.

11 - S. M. Lima, W. F. Falco, E. S. Bannwart, L. H. C. Andrade, E. A. Falcão, A. Steimacher, N. G. C. Astrath, A. N. Medina, M. L. Baesso, R. C. de Oliveira, J. C. S. Moraes, K. Yukimitu, and E. B. Araújo, Thermo-optical characterization of telluride glasses by thermal lens, thermal relaxation and interferometric methods, *Journal of non-crystalline Solids* **352**, 3603 (2006).

12 - A. A. Andrade, M. P. P. de Castro, H. Vargas, J. H. Rohling, N. G. C. Astrath, A. Novatski, A. C. Bento and M. L. Baesso, Determination of fluorescence Quantum efficiency in Eu_2O_3 -doped low silica calcium aluminosilicate glasses measured by thermal lens spectrometry, *Journal of non-crystalline Solids* **352**, 3624 (2006).

13 - N. R. C. F. Machado, V. Calsavara, N. G. C. Astrath, A. N. Medina and M. L. Baesso, Hydrocarbons from ethanol using [Fe,Al] ZSM-5 zeolites obtained by direct synthesis, *Applied Catalysis A* **311**, 193 (2006).

14 - N. R. C. F. Machado, V. Calsavara, N. G. C. Astrath, C. K. Matsuda, A. J. Paesano and M. L. Baesso, Obtaining hydrocarbons from ethanol over iron-modified ZSM-5 zeolites, *Fuel* **84**, 2064 (2005).

Bibliografia

- [1] S. R. Ovshinsky, Phys. Rev. Lett **21**, 1450 (1968).
- [2] M. Born and Th. von Kármán, Phys. Zeits. **13**, 297 (1912).
- [3] P. Debye, Ann. Phys. **39**, 789 (1912).
- [4] A. Eucken, Ann. Physik **34**, 185 (1911).
- [5] R. Berman, Phys. Rev. **76**, 315 (1949).
- [6] R. C. Zeller and R. O. Pohl, Phys. Rev. B **4**, 2029 (1971).
- [7] A. P. Sokolov, R. Calemczuk, B. Salce, A. Kisliuk, D. Quitmann, and E. Durval, Phys. Rev. Lett. **78**, 2405 (1997).
- [8] S. Ciliberti, P. D. L. Rios e F. Piazza, Phys. Rev. Lett. **96**, 198103 (2006).
- [9] H. B. Rosenstock, Phys. Chem. Sol. **23**, 659 (1961).
- [10] R. M. J. Cotterill, R. J. Jensen, W. D. Kristensen, R. Paetsch, and P. O. Esbjorn, J. Phys. Theor. Appl. **36**, C2 (1975).
- [11] P. Fulde and H. Wagner, Phys. Rev. Lett. **27**, 1280 (1971).
- [12] P. W. Anderson, B. I. Halperin, and C. M. Varma, Philos. Mag. **25**, 1 (1972).
- [13] W. A. Phillips, Rep. Prog. Phys. **50**, 1657 (1987).
- [14] W. A. Phillips, J. Low Temp. Phys. **7**, 351 (1972).
- [15] A D. Redfield, Phys. Rev. Lett. **27**, 730 (1971).
- [16] U. Buchenau, M. Prager, N. Nücker, A. J. Dianoux, N. Ahmad, and W. Phillips, Phys. Rev. B **34**, 5665 (1986).
- [17] U. Buchenau, Yu. M. Galperin, V. L. Gurevich, and H. R. Schober, Phys. Rev. B **43**, 5039 (1991).
- [18] V. L. Gurevich, D. A. Parshin, and H. R. Schober, Phys. Rev. B **67**, 094203 (2003).
- [19] U. Buchenau, N. Nücker, and A. J. Dianoux, Phys. Rev. Lett. **53**, 2316 (1984).
- [20] C. Masciovecchio, G. Ruocco, F. Sette, M. Krisch, R. Verbeni, U. Bergmann, and M. Soltwisch, Phys. Rev. Lett. **76**, 3356 (1996).
- [21] A. P. Sokolov, E. Rossler, A. Kisliuk, D. Quitmann, Phys. Rev. Lett. **71**, 2062 (1993).
- [22] H.Y. Hao, M. Neumann, C. Enss, A. Fleischmann, Rev. of Sci. Instrum. **75**, 2718 (2004).
- [23] L. R. Touloukian, R. W. Powel, Y. C. Ho, M. C. Nicalasu, in Thermal Diffusivity (Plenum, New York, 1973).
- [24] M. L. Baesso, J. Shen, R. D. Snock, J. Appl. Phys. **75**, 3732 (1994).
- [25] S. A. Payne, G. D. Wilke, L. K. Smith, and W. F. Krupke, Opt. Commun. **111**, 263 (1994).
- [26] S.A. Payne, C.D. Marshall, A. Bayramian, G.D. Wilke, J.S. Hayden, Appl. Phys. B **61**, 257 (1995).

- [27] S. M. Lima, T. Catunda, R. Lebullenger, A. C. Hernandez, M.L. Baesso, A. C. Bento, L. C. M. Miranda, *Phys. Rev. B* **60**, 15173 (1999).
- [28] J. Shen, R. D. Lowe, R. D. Snook, *Chem Phys.* **165**, 385 (1992).
- [29] J. Shen, M. L. Baesso, R. D. Snock, *J. Appl. Phys.* **75**, 3738 (1994).
- [30] J. H. Rohling, J. R. D. Pereira, A. N. Medina, A. C. Bento, M. L. Baesso, J. A. Sampaio, S. M. Lima, T. Catunda, L. C. M. Miranda, *Rev. of Sci. Instrum.* **74**, 291 (2003).
- [31] J. H. Rohling, A. M. F. Caldeira, J. R. D. Pereira, A. N. Medina, A. C. Bento, M. L. Baesso, L. C. M. Miranda, A. F. Rubira, *J. Appl. Phys.* **89**, 2220 (2001).
- [32] J. Mura, *Espectroscopia de lente térmica e técnicas convencionais aplicadas no estudo de biopolímeros e do PVA em função da temperatura*, Tese de Doutorado apresentada ao Departamento de Física, UEM (2005).
- [33] R. Constantino, *Aplicação da espectroscopia de lente térmica e de técnicas convencionais no estudo de biodiesel de mamona em função da temperatura*, Dissertação de Mestrado apresentada ao Departamento de Física, UEM (2005).
- [34] J. R. D. Pereira, A. J. Palangana, A. M. Mansanares, E. C. da Silva, A. C. Bento, M. L. Baesso, *Phys. Rev. E* **61**, 5410 (2000).
- [35] E. A. Falcão, *Determinação das propriedades ópticas e térmicas de vidros teluretos e da cerâmica ferroelétrica PLZT em função da temperatura e do campo elétrico externo*, Tese de Doutorado apresentada ao Departamento de Física, UEM (2006).
- [36] X. Liu, H.v. Löhneysen, *Europhys. Lett.* **33**, 617 (1996).
- [37] A. Hrubý, *Czech. J. Phys. B* **22**, 1187 (1972).
- [38] N. G. C. Astrath, A. C. Bento, M. L. Baesso, E. K. Lenzi e L. R. Evangelista, *Philosophical Magazine* (2006), In Press.
- [39] N. S. Shiren, *Phys. Rev. Lett.* **11**, 3 (1963).
- [40] F. R. Rollins, L. H. Taylor, and P. H. Todd, *Phys. Rev.* **136**, A597 (1964).
- [41] A. J. Sievers and S. Takeno, *Phys. Rev. B* **39**, 3374 (1989).
- [42] A. J. Sievers and S. Takeno, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 970 (1988).
- [43] G. S. Matharoo, S. K. Sarkar, and A. Pandey, *Phys. Rev. B* **72**, 075401 (2005).
- [44] S. R. Elliott, *Physics of Amorphous Materials* (Longman, London, 1990) p. 6.
- [45] J. Karzycki, *Glasses and Vitreous State* (Cambridge University, Cambridge, 1991) p. 8.
- [46] H. Scholze, *Glass: Nature, Structure and Properties* (Springer, Berlin, 1991) p. 121.
- [47] A. K. Varshneya, *Fundamentals of Inorganic Glasses* (Academic Press, 1994) p. 14.
- [48] R. H. Doremus, *Glass Science* (Wiley, New York, 1994) p. 1.
- [49] W. H. Zachariasen, *J. Am. Chem. Soc.* **54**, 3841 (1932).
- [50] E. Martín, M. Reyes, H. R. Moisés, *Ingenierías* **III**, 9 (2000).
- [51] H. Macedo, A. M. Luís, *Termodinâmica Estatística* (Edgard Blücher, 1975) p. 135.
- [52] Materials Advisory Board, *Nat. Acad. Sci. Res. Council MAB*, 243 (1968).
- [53] J. Wong, C. A. Angell, *Glass Structure by Spectroscopy* (Marcel Dekker Inc., New York, 1976) pp. 1-6.

- [54] B. E. Warren, *J. Am. Soc.* **24**, 256 (1941).
- [55] F. Reif, *Fundamentals of statistical and thermal physics* (McGraw-Hill Book Company, Berkeley, 1965) pp.139-150.
- [56] D. A. McQuarrie, *Statistical Thermodynamics* (Harper e Row, London, 1973).
- [57] J. Wilks, *The Physics of Liquid and Solid Helium* (Clarendon Press, Oxford, 1967).
- [58] D. R. Tilley and J. Tilley, *Superfluidity and Superconductivity*, (Adam Hilger, Bristol, 1986).
- [59] P. K. Gupta, *J. Non-Cryst. Solids* **195**, 158 (1996).
- [60] A. Einstein, *Ann. Physik.* **22**, 180 (1907).
- [61] F. Mandl, *Statistical Physics* (New York, Wiley, 1971).
- [62] J. P. Gordon, R. C. C. Leite, R. S. Moore, S. P. S. Porto, and J. R. Whinnery, *Bull. Am. Phys. Soc.* **9**, 501 (1964).
- [63] C. Hu and J. R. Whinery, *Appl. Opt.* **12**, 72 (1973).
- [64] S. J. Sheldon, L. V. Knight and J. M. Thorne, *Appl. Opt.* **21**, 1663 (1982).
- [65] J. Shen, Roger D. Lowe and Richard D. Snook, *Chemical Physics.* **165**, 385 (1992).
- [66] P. R. B. Pedreira, *Desenvolvimento de um protótipo de Lente Térmica, resolvida no tempo, para estudos de líquidos em condições transitórias em tempo real*, Tese de Doutorado apresentada ao Departamento de Física, UEM (2005).
- [67] S. Takeno and M. Goda, *Prog. Theor. Phys.* **47**, 790 (1972).
- [68] S. Takeno and M. Goda, *Prog. Theor. Phys.* **48**, 1468 (1972).
- [69] W. H. Tanttilla, *Phys. Rev. Lett.* **39**, 554 (1977).
- [70] W. H. Tanttilla, J. Cooper, and D. J. Toms, *Am. J. of Phys.* **45**, 395 (1977).
- [71] W. H. Tanttilla, *Bull. Am. Phys. Soc.* **21**, 1239 (1976).
- [72] N. N. Bogoliubov, *J. Phys. USSR* **11**, 23 (1947).
- [73] V. A. Zagrebnov and J.-B. Bru, *Physics Reports* **350**, 291 (2001).
- [74] N. G. C. Astrath, A. C. Bento, M. L. Baesso, C. C. Colucci, A. N. Medina, and L. R. Evangelista, *Philos. Mag.* **86**, 227 (2006).
- [75] N. G. C. Astrath, M. L. Baesso, A. C. Bento e L. R. Evangelista, *J. Non-Cryst. Solids* **352**, 3368 (2006).
- [76] N. G. C. Astrath, *Um novo modelo fenomenológico para o calor específico de materiais não-cristalinos em baixa temperatura*, Dissertação de mestrado apresentada ao Departamento de Física, UEM (2003).
- [77] C. Enss, *Physica B* **316-317**, 12 (2002).
- [78] B. Golding, J. E. Graebner, and R. J. Schutz, *Phys. Rev. B* **14**, 1660 (1976).
- [79] J. E. Graebner, B. Golding, R. J. Schutz, F. S. L. Hsu, and H. S. Chen, *Phys. Rev. Lett.* **39**, 1480 (1977).
- [80] A. Griffin, *Excitations in a Bose-Condensed Liquid*, (Cambridge University Press, 1993).
- [81] F. London, *Nature* **141**, 643 (1938).
- [82] L. Tisza, *Nature* **171**, 913 (1938).

- [83] L. D. Landau, *J. Phys. USSR* **5**, 71 (1941).
- [84] E. C. Svensson and V. F. Sears, in *Progress in Low Temperature Physics*, XI, (North-Holland, Amsterdam) (1987).
- [85] P. Nozières and D. Pines, *The Theory of Quantum Liquids, Superfluid Bose Liquids*, (Addison-Wesley, Redwood City, 1990).
- [86] I. Ventura, *Rev. Bras. Fís.* **9**, 375 (1979).
- [87] J. Zimmerman and G. Weber, *Phys. Lett. A* **86**, 32 (1981).
- [88] R. B. Stephens, *Phys. Rev. B* **8**, 2896 (1973).
- [89] E. Courtens, M. Foret, B. Hehlen and R. Vacher, *Sol. Stat. Comm.* **117**, 187 (2001).
- [90] C. Talón, M. A. Ramos, and S. Vieira, *Phys. Rev. B* **66**, 012201 (2002).
- [91] N. W. Ashcroft and N.D. Mermin, *Solid State Physics*, (Saunders College Publishing, Philadelphia, 1976).
- [92] R. Jankowiak and G. J. Small, *Phys. Rev. B* **37**, 8407 (1988).
- [93] J. Wilks, *The Physics of Liquid and Solid Helium*, (Clarendon Press, Oxford, 1967).
- [94] D. R. Tilley and J. Tilley, *Superfluidity and Superconductivity*, (Adam Hilger, Bristol, 1986).
- [95] P. K. Gupta, *J. Non-Cryst. Solids* **195**, 158 (1996).
- [96] K. Huang, *Statistical Mechanics*, (Wiley, New York, 1987), 2nd edition.
- [97] L. R. Evangelista and I. Ventura, *Rev. Bras. Fís.* **18**, 235 (1988); **18**, 285 (1988).
- [98] O. Brand, V. Löhneysen, *Europhys. Letters* **16**, 455 (1991).
- [99] L. Gil, M. A. Ramos, A. Bringer, and U. Buchenau, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 182 (1993).
- [100] F. Dalfovo, S. Giorgini, L. P. Pitaevski, and S. Stringari, *Rev. Mod. Phys.* **71**, 463 (1999).
- [101] T. S. Grigera, V. Martin-Mayor, G. Parisi e P. Verrocchio, *Nature* **422**, 289 (2003).
- [102] A. I. Chumakov, I. Sergueev, U. van Bürck, W. Schirmacher, T. Asthalter, R. Ruffer, O. Leupold, e W. Petry, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 245508 (2004).
- [103] O. Yamamuro et al., *J. Chem. Phys.* **106**, 2997 (1997).
- [104] U. Buchenau, Yu. M. Galperin, and V. L. Gurevich, *Phys. Rev. B* **46**, 2798 (1992).
- [105] M. A. Ramos and U. Buchenau, *Phys. Rev. B* **55**, 55 (1997).
- [106] R. O. Pohl, X. Liu, and E. Thompson, *Rev. Mod. Phys.* **74**, 991 (2002)
- [107] M. L. Baesso, A. C. Bento, A. A. Andrade, J. A. Sampaio, E. Pecoraro, L. A. O. Nunes, T. Catunda, S. Gama, *Phys. Rev. B* **57**, 10545 (1998).
- [108] N. G. C. Astrath, A. Steimacher, A. N. Medina, J. H. Rohling, J. R. D. Pereira, A. C. Bento, M. L. Baesso, L. M. da Silva and F. G. Gandra, *J. Non-Cryst. Solids* **352**, 3572 (2006).
- [109] S.M. Lima, J.A. Sampaio, T. Catunda, R. Lebullenger, A.C. Hernandez, M.L. Baesso, A.C. Bento, F.C.G. Gandra, *J. Non-Cryst. Solids* **256&257**, 337 (1999).
- [110] M. L. Baesso, A. C. Bento, A. R. Duarte, A. M. Neto, and L. C. M. Miranda, J. A. Sampaio, T. Catunda, S. Gama and F. C. G. Gandra, *J. Appl. Phys.* **85**, 8112 (1999).
- [111] W. J. Tropf, M. E. Thomas, and T. J. Harris, in *Handbook of Optics*, edited by M. Bass (McGraw-Hill - New York, 1995) Vol. II, p. 33.

- [112] J.A. Sampaio, T. Catunda, F. C. G. Gandra, S. Gama, A.C. Bento, L.C.M. Miranda, M.L. Baesso, *J. Non-Cryst. Solids* **247**, 196 (1999).
- [113] E. Duval, T. Achibat, A. Boukenter, B. Varrel, R. Calemczuk and B. Salce, *J. Non-Cryst. Solids* **190**, 258 (1999).
- [114] C. A. Angell, *Science* **267**, 1924 (1995).
- [115] V. N. Novikov, *Phys. Rev. B* **58**, 8367 (1998).
- [116] A. J. Leadbetter e J. A. Morrison, *Phys. Chem. Glasses* **4**, 188 (1963).
- [117] R. A. Fisher, G. E. Brodale, E. W. Hornung and W. F. Giauque, *Rev. Sci. Inst.* **39**, 108 (1968).
- [118] J. A. Sampaio and S. Gama, *Phys. Rev. B* **69**, 104203 (2004).
- [119] M. L. Baesso, A. C. Bento, A. R. Duarte, A. M. Neto, and L. C. M. Miranda, J. A. Sampaio, T. Catunda, S. Gama and F. C. G. Gandra, *J. Appl. Phys.* **85**, 8112 (1999).
- [120] J. Zimmermann and G. Weber, *Phys. Lett.* **86**, 32 (1981).
- [121] E. Pérez-Enciso, M. A. Ramos and S. Vieira, *Phys. Rev. B* **56**, 32 (1997).
- [122] E. S. Pinango, M. A. Ramos, R. Villar and S. Vieira, in *Basic Features of the Glassy State*, edited by J. Colmenero and A. Alegria (Word Scientific, Singapore, 1990) p. 509.
- [123] W. J. Tropf, M. E. Thomas, and T. J. Harris, in *Handbook of Optics*, edited by M. Bass (McGraw-Hill - New York, 1995) Vol. II, p. 33.
- [124] J.A. Sampaio, T. Catunda, F.C.G. Gandra, S. Gama, A.C. Bento, L.C.M. Miranda, M.L. Baesso, *J. Non-Cryst. Solids* **247**, 196 (1999).
- [125] F. Dalfovo, S. Giorgini, L. P. Pitaevskii, S. Strigari, *Rev. Mod. Phys.* **71**, 463 (1999).
- [126] C. Kittel, *Phys. Rev.* **75**, 972 (1949).
- [127] N. G. C. Astrath, J. H. Rohling, A. N. Medina, A. C. Bento, M. L. Baesso, C. Jacinto, T. Catunda, F. G. Gandra, M. J. V. Bell, V. Anjos, *Phys. Rev. B* **71**, 214202 (2005).
- [128] J. A. Caird, A. J. Ramponi, P. R. Staver, *J. Opt. Soc. Am. B*, **8**, 1391 (1991).
- [129] R. M. Waxler, G. W. Cleek, *Journal of Research of the National Bureau of Standards-A Physics and Chemistry* **77A**, 755 (1973).
- [130] J. S. Dugdale e D. K. C. MacDonald, *Phys. Rev.* **98**, 1751 (1955).
- [131] V. Lubchenko, P. G. Wolynes, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **100**, 1515 (2003).
- [132] E. Pecoraro, J.A. Sampaio, L.A.O. Nunes, S. Gama, M.L. Baesso, *J. Non-Cryst. Solids* **277**, 73 (2000).
- [133] L. Prod'homme, *Phys. Chem. Glasses* **1**, 119 (1962).
- [134] Q. Wang, G. A. Saunders, E. F. Lambson, V. Bayot, J.P. Michenaud, *J. Non-Cryst. Solids* **125**, 287 (1990).
- [135] J. H. Campbell, T. I. Suratwala, *J. Non-Cryst. Solids* **263&264**, 318 (2000).
- [136] T. Izumitani, H. Toratoni, *J. Non-Cryst. Solids* **40**, 611 (1980).
- [137] I. M. Tomaz, S.A. Payne and G.D. Wilke, *J. Non-Cryst. Solids* **151**, 183 (1992).
- [138] F. Gan, *Laser Materials* (World Scientific, Singapore 1995).

- [139] C.R. Pollock, W.R. Bosenberg (Eds.), Trends in Optics and Photonics – Vol. X – Advanced Solid State Lasers (Optical Society of America, Washington DC, 1997).
- [140] M.J. Weber, *J. Non-Cryst. Solids* **123**, 208 (1990).
- [141] R. Reisfeld. *Struct. Bonding* **22**, 123 (1975).
- [142] V.P. Alekseev, V.P. Gapontsev, M.E. Zhabotinski, V.P. Kravchenko and Y.P. Rudritskii. *Laser Phosphate Glass* (Nauka, Moscow 1980).
- [143] Joo, C.; Werner-Zwanziger, U.; Zwanziger, J.W. *J. Non-Cryst. Solids* **261**, 282 (2000).
- [144] Kamitsos, E.I.; Chryssikos, G.D. *J. Mol. Struct.* **247**, 1 (1991).
- [145] B. Karthikeyan, S. Mohan, *Materials Research Bulletin* **39**, 1507 (2004).
- [146] B. Karthikeyan, R. Philip, S. Mohan, *Optical Communications* **246**, 15 (2005).
- [147] R. Reisfeld, C.K. Jorgensen, *Excited State Phenomena in Vitreous Materials*, in: K.A. Gschneider Jr., L. Eyring (Eds.), *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earth*, vol. 9, (North Holland, Amsterdam, 1987).
- [148] J. Fernandes, R. Balda and M.A. Arriandaga, *Optical Materials* **4**, 91 (1994).
- [149] T. Schweizer, D.W. Hewak, D.N. Payne, T. Jensen and G. Huber, *Electron. Lett.* **2**, 666 (1996).
- [150] M. Weber (Ed.), *Handbook of Laser Science and Technology*, Vol. III–V: Optical Materials, CRC Press, Boca Raton, FL, 1986–87.
- [151] N. G. C. Astrath, J. H. Rohling, A. C. Bento, M. L. Baesso, C. Jacinto, S. M. Lima, L. A. O. Nunes, T. Catunda, *Journal de Physique IV* **125**, 185 (2005).
- [152] S. M. Lima, W. F. Falco, E. S. Bannwart, L. H. C. Andrade, E. A. Falcão, A. Steimacher, N. G. C. Astrath, A. N. Medina, M. L. Baesso, R. C. de Oliveira, J. C. S. Moraes, K. Yuki-mitsu, and E. B. Araújo, *J. Non-Cryst. Solids* **352**, 3603 (2006).
- [153] A. A. Andrade, M. P. P. de Castro and H. Vargas, J. H. Rohling, N. G. C. Astrath, A. Novatski, A. C. Bento, M. L. Baesso, *J. Non-Cryst. Solids* **352**, 3624 (2006).
- [154] N. G. C. Astrath, A. C. Bento, M. L. Baesso, A. F. da Silva, R. Ahuja, C. Persson, S. Zhao, C. G. Granqvist, *Journal de Physique IV* **125**, 181 (2005).
- [155] B. Karthikeyan, S. Mohan, M. L. Baesso, *Physica B* **337**, (2003).
- [156] R. Balakrishnaiah, P. Babu, C. K. Jayasankar, A. S. Joshi, A. Speghini, M. Bettinelli, *J. Phys.: Condens. Matter* **18**, 165 (2006).
- [157] N. M. Bobkova, *Glass Phys. Chem.* **29**, 501 (2003).
- [158] E. Peliçon, J. H. Rohling, A. N. Medina, A. C. Bento, M.L. Baesso, D.F. de Souza, S. L. Oliveira, J. A. Sampaio, S. M. Lima, L. A. O. Nunes, T. Catunda, *J. Non-Cryst. Solids* **304**, 244 (2002).
- [159] A. Steimacher, A.N. Medina, A.C. Bento, J.H. Rohling, M.L. Baesso, V.C.S. Reynoso, S.M. Lima, M.N. Petrovich, D.W. Hewak, *J. Non-Cryst. Solids* **348**, 240 (2004).
- [160] D.W. Hewak, R.C. Moore, T. Schweizer, J. Wang, B. Sanson, W.S. Brocklesby, D.N. Payne, E.J. Tarbox, *Electron. Lett.* **32**, 384 (1996).
- [161] V. P. Klyuev, B. Z. Pevzner, *Glass Phys. Chem.* **28**, 207 (2002).

-
- [162] J. E. Shelby, *J. Am. Ceram. Soc.* **66**, 225 (1983).
- [163] B. R. Judd, *Phys. Rev.* **127**, 750, (1962).
- [164] G. S. Ofelt, *J. Chem. Phys.* **37**, 511 (1962).
- [165] W. T. Carnall, P. R. Fields, K. Rajnak, *J. Chem. Phys.* **49**, 4424 (1968).
- [166] M. J. Weber, *Phys. Rev.* **157**, 262 (1967).
- [167] A. E. Siegman, *Lasers*, University Science Books, Mill Valley, CA, 1986.
- [168] S. J. Sheldon, L. V. Knight and J. M. Thorne, *Appl. Opt.* **21**, 1663 (1982).
- [169] M. Born and E. Wolf, *Principles of Optics*, (Cambridge University Press, 1980), pp. 112 e 121-124.
- [170] A. E. Siegman, *Lasers*, University Science Books, Mill Valley, CA, 1986.