



*UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE MARINGÁ*

Evaristo Alexandre Falcão

**Determinação das propriedades ópticas e térmicas de vidros
teluretos e da cerâmica ferroelétrica PLZT em função da
temperatura e do campo elétrico externo**

Orientador
Prof.: Dr. Mauro Luciano Baesso

Tese apresentada ao
Departamento de Física da
Universidade Estadual de Maringá
Para obtenção do título de Doutor em Ciências

Maringá -Julho - 2006.

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.



*UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE MARINGÁ*

Evaristo Alexandre Falcão

**Determinação das propriedades ópticas e térmicas de vidros
teluretos e da cerâmica ferroelétrica PLZT em função da
temperatura e do campo elétrico externo**

Este exemplar compreende a redação final da Tese defendida pelo aluno Evaristo Alexandre Falcão	
Maringá, 28 de Julho de 2006. Comissão julgadora :	
	Prof. Dr. Mauro Luciano Baesso
	Prof. Dra. Dulcinei Garcia
	Prof. Dra. Andréa Simone Stucchi de Camargo
	Prof. Dr. José Roberto Dias Pereira
	Prof. Dr. Ivair Aparecido dos Santos

Maringá - Julho - 2006.

Evaristo Alexandre Falcão

**Determinação das propriedades ópticas e térmicas de vidros
teluretos e da cerâmica ferroelétrica PLZT em função da
tempertatura e do campo elétrico externo**

Orientador
Prof.: Dr. Mauro Luciano Baesso

Tese apresentada ao
Departamento de Física da
Universidade Estadual de Maringá
Para obtenção do título de Doutor em Ciências

Maringá, 28 de Julho de 2006.

*“Até quando, Senhor?
Esconder-te-ás para sempre?
arderá a tua ira como fogo?”*

“Salmo 89, versículo 46”.

Dedicatória

Dedico este trabalho primeiramente a Deus, à minha esposa Andréia, à minha filha Lorena, aos meus pais Manoel e Maria de Lourdes Falcão, à minha irmã Claudete, ao meu sogro Erpídio e minha sogra Maria Ana, aos meus familiares e a todos que direta ou indiretamente contribuíram para que este trabalho pudesse ser realizado.

Agradecimentos

A Deus, por ter me dado fé, paciência, entendimento, forças para suportar as tempestades desta vida e pelas bênçãos a mim dispensadas. Pois, sem Ele jamais teria chegado onde cheguei. Agradeço a Deus por tudo.

Ao Prof. Mauro Luciano Baesso, pela orientação, amizade, apoio, incentivo e por ter me ensinado a vencer as muitas barreiras durante a realização deste trabalho. Peça fundamental que contribuiu grandemente para minha formação, o qual expresso aqui minha profunda gratidão.

Ao Prof. José Roberto Dias Pereira, pela co-orientação, pelos conselhos, amizade, paciência e também por ter me ensinado muitas coisas dentro e fora do ambiente de trabalho.

A minha esposa Andréia e minha filha Lorena, pelo incentivo, apoio, paciência e compreensão que tiveram durante todo o tempo de realização deste trabalho.

Aos meus pais Manoel de Oliveira e Maria de Lourdes Falcão, pelas orações, pelo incentivo e apoio durante todo o tempo.

A minha irmã Claudete e meu cunhado Paulo, por tudo que fizeram por mim.

Ao meu sogro Erpídio e minha sogra Maria Ana, pelo apoio, paciência e orações.

Aos meus familiares.

Aos meus colegas de graduação e de pós-graduação, pela colaboração em todo o decorrer do curso de graduação e pós-graduação, pessoas companheiras que sempre estiveram presentes durante todo tempo.

Ao Prof. Antonio Medina Neto, pela amizade, paciência, pela cooperação na interpretação dos resultados e pelo tempo dispensado.

Ao Prof. Ivair Aparecido dos Santos, pelos conselhos, pela amizade, colaboração, pelo tempo dispensado e também por ter fornecido uma das amostras.

A Professora Valéria do departamento de Matemática, pelo incentivo e compreensão em uma das épocas mais difíceis da minha graduação.

Ao Prof. Antonio Carlos Bento, pela colaboração.

Ao Prof. Paulo Roberto Borba Pedreira, pelos conselhos, amizade e pela colaboração no laboratório.

Aos professores do Departamento de Física, que sempre mostraram disposição em ajudar.

Ao Grupo de Cerâmicas Ferroelétricas do Departamento de Física da Universidade Federal de São Carlos, pelo fornecimento das amostras de PLZT.

Ao Grupo de vidros e cerâmicas da UNESP de Ilha Solteira, por ter fornecido as amostras de vidros Teluretos.

Aos funcionários da Oficina do DFI, Marcio, Jurandir, ao ex-funcionário Dirlei Damião, ao Serginho, pelo suporte técnico, colaboração, amizade, companheirismo durante todo tempo.

A Akiko, e a todos os funcionários do DFI, pela colaboração durante o curso de graduação e pós-graduação.

Aos amigos Alcir, Nivaldo, Élder, Jurandir, Luiz Fernando, Alysson, Nelson, Otávio, as Frans, Andressa, Gisele, pela amizade, colaboração e conversas durante todo o curso.

Aos integrantes do Grupo de Estudos de Fenômenos Fototérmicos, todos aqueles que estão cursando e aqueles que já terminaram o curso de pós-graduação. Amigos (as) e companheiros (as) de todas as horas ao qual sem eles (as) a realização deste trabalho teria sido muito difícil. Não cito nomes, pois poderia cometer a injustiça de esquecer alguém.

A todos que contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho.

A CAPES, CNPq e Fundação Araucária, pelo suporte financeiro.

Resumo

O objetivo deste trabalho foi utilizar a Espectroscopia de Lente Térmica, a Interferometria Óptica e a Calorimetria de Relaxação Térmica para determinar as propriedades ópticas e térmicas de vidros teluretos e da cerâmica transparente PLZT 10/65/35PLZT. Para os vidros os experimentos foram realizados em função da temperatura, com especial ênfase sobre a região da transição vítrea. As composições estudadas foram: 80% TeO₂ – 20% Li₂O (TeLi-00), 80% TeO₂ – 15% Li₂O – 5% TiO₂ (TeLiTi-05) e 80% TeO₂ – 10% Li₂O – 10% TiO₂ (TeLiTi-10). As medidas na amostra de PLZT foram realizadas em função da temperatura e ainda na temperatura ambiente com a aplicação de campo elétrico externo. A amostra estudada tem a seguinte composição [Pb_{0,90}La_{0,10}(Zr_{0,65}Ti_{0,35})_{0,98}O₃]. Os resultados permitiram uma avaliação sistemática da natureza das transições ocorridas nas amostras além de fornecerem de forma quantitativa a maioria dos parâmetros ópticos e térmicos que são essenciais para a definição das aplicações desses materiais na área de óptica avançada, em especial no desenvolvimento de lasers. Até onde sabemos esta é a primeira vez que a lente térmica é empregada para medidas quantitativas em função do campo elétrico aplicado. Nossos resultados sugerem que o procedimento de combinar as três técnicas utilizadas poderá ser estendido para o estudo de outros materiais de interesse na área da fotônica.

Abstract

The aim of this work was to apply the Thermal Lens Spectrometry, the Optical Interferometry and the Thermal Relaxation Calorimetry to determine the absolute values of the thermo-optical properties of both the TiO₂ doped telluride glasses and the transparent ceramic PLZT. The experiments in the glass samples were performed as a function of temperature focusing the regions close to the glass transition temperatures. The studied glasses were: 80% TeO₂-20% Li₂O (TeLi-00), 80% TeO₂-15% Li₂O-5% TiO₂ (TeLiTi-05) e 80% TeO₂-10% Li₂O-10% TiO₂ (TeLiTi-10). In the case of the PLZT sample the measurements were performed as a function of temperature and also at room temperature as a function of the external electrical field. The studied sample was: [Pb_{0,90}La_{0,10}(Zr_{0,65}Ti_{0,35})_{0,98}O₃]. The results allowed us to perform an evaluation of the nature of the transitions occurred in the samples by monitoring the variation of parameters that are essentials to define the figure of merit of these materials in terms of their application in optical systems, especially for laser developments. As far as we know, this is the first time that thermal lens spectrometry is applied to determine the absolute values of the thermo-optical properties as a function of the electrical field. Our results suggest that the employed procedure of combining the three techniques for measurements as a function of temperature and electrical field could be extended to study other photonic materials.

Índice.

TABELA DE SÍMBOLOS.....	III
CAPÍTULO 1.....	1
1.1 INTRODUÇÃO	1
1.2 OBJETIVO.....	1
CAPÍTULO 2.....	2
2 MATERIAIS	2
2.1 VIDROS TELURETOS	2
2.2 CERÂMICA PLZT 10/65/35	4
2.3 REVISÃO SOBRE A ESTRUTURA E COMPORTAMENTO DE ALGUNS MATERIAIS FERROELÉTRICOS E PARAELÉTRICOS	6
2.3.1 Estrutura Perovskita.....	6
2.3.2 Materiais ferroelétricos.....	8
2.3.3 Domínios ferroelétricos.....	10
2.3.4 Histerese.....	11
2.3.5 Efeito Kerr eletro-óptico	13
CAPÍTULO 3.....	17
3 MÉTODOS EXPERIEMENAIIS E SEUS CONCEITOS BÁSICOS.....	17
3.1 ESPECTROSCOPIA DE LENTE TÉRMICA	17
3.1.1 Introdução	17
3.1.2 Formação da Lente Térmica	21
3.1.3 Modelo teórico para a Lente Térmica na configuração descasada	23
3.1.4 Determinação da intensidade do feixe de prova no detector.....	25
3.2 CALOR ESPECÍFICO.....	30
3.2.1 Calorimetria de relaxação térmica (CRT).....	31
3.3 INTERFEROMETRIA ÓPTICA.....	34
3.3.1 O coeficiente térmico do caminho óptico $(ds/dT)_{10}$	35
3.3.2 Interferência de dois feixes em uma placa paralela	38
3.3.3 Princípios de medidas do $(ds/dT)_{10}$	40
CAPÍTULO 4.....	42
4 CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS ADOTADAS	42
4.1 ESPECTROSCOPIA DE LENTE TÉRMICA	42
4.1.1 Determinação dos parâmetros geométricos do sistema	47
4.2 MONTAGEM EXPERIMENTAL PARA AS MEDIDAS DE CALORIMETRIA POR RELAXAÇÃO TÉRMICA.....	51
4.3 MONTAGEM EXPERIMENTAL PARA AS MEDIDAS DE INTERFEROMETRIA ÓPTICA	54
CAPÍTULO 5.....	56
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	56
5.1 INTRODUÇÃO	56
5.2 MEDIDAS NAS AMOSTRAS DE VIDROS TELURETOS NA TEMPERATURA AMBIENTE EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE TiO_2	57
5.2.1 Determinação dos espectros de absorção óptica	57
5.2.2 Medidas das propriedades ópticas e térmicas dos vidros TeLi-00, TeLiTi-05 e TeLiTi-10 na temperatura ambiente	58
5.2.3 Medidas de calor específico dos vidros TeLi-00, TeLiTi-05 e TeLiTi-10 em função da temperatura.....	66
5.2.4 Medidas de lente térmica em função da temperatura.....	71
5.3 CERÂMICA PLZT 10/65/35	92
5.3.1 Medidas das propriedades ópticas e térmicas da cerâmica PLZT 10/65/35 na temperatura ambiente.....	92
5.3.2 Propriedades ópticas e térmicas do PLZT 10/65/35 em função da temperatura.	94

Índice.

5.3.3	<i>Medidas das propriedades térmicas e ópticas em função do campo aplicado</i>	106
CAPÍTULO 6	116
6	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS DE TRABALHOS FUTUROS	116
CAPÍTULO 7	118
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:	118
ANEXOS.	125

Tabela de símbolos.

Tabela de símbolos

c_p	Calor específico.
D	Difusividade térmica.
k	Condutividade térmica.
η	Eficiência quântica de fluorescência.
β	Coefficiente de expansão térmica volumétrica.
α	Coefficiente de expansão térmica linear.
ϕ	Coefficiente de temperatura da polarizabilidade eletrônica.
$\left(\frac{ds}{dT}\right)_{LT}$	Coefficiente de temperatura do caminho óptico pela lente térmica.
$\left(\frac{ds}{dT}\right)_{IO}$	Coefficiente de temperatura do caminho óptico pela interferometria óptica.
$\left(\frac{dn}{dT}\right)$	Coefficiente térmico do índice de refração.
ΔT	Diferença de temperatura.
ϵ_0	Permissividade dielétrica.
E	Campo elétrico externo aplicado.
E_c	Campo coercitivo.
P	Polarização.
P_r	Polarização remanescente.
P_s	Polarização de saturação.
$n_{ }$	Índice de refração paralelo ao eixo óptico.
n_{\perp}	Índice de refração perpendicular ao eixo óptico.
λ	Comprimento de onda da luz.
R	Constante de Keer.
δ	Diferença de fase induzida em um feixe monocromático e linearmente polarizado quando este atravessa um meio sob a ação de um campo elétrico externo aplicado.
L	Comprimento efetivo que a luz atravessa sob a ação de um campo elétrico externo aplicado.
s	Caminho óptico.
Z_1	Distância entre a cintura do feixe do laser de prova e a amostra.
Z_2	Distância da amostra ao plano detector.
Z_c	Distância confocal do laser.
ω_{0p}	Raio do feixe do laser de prova em sua cintura.
ω_{0e}	Raio do feixe do laser de excitação em sua cintura
ω_{1p}	Raio do feixe do laser de prova em sua distância confocal.
b	Distância entre os pontos de cada lado da cintura da cintura do feixe.
P_p	Potência total do feixe do laser de prova.
R_{1p}	Raio de curvatura do feixe de prova.
Φ	Diferença de fase induzida pelo laser de excitação

Tabela de símbolos.

V'	Razão entre Z_1 e Z_2 .
m	Quadrado da razão entre os raios dos feixes de prova e excitação na amostra.
t_c	Tempo de formação da LT.
θ	Termo da diferença de fase induzida pelo laser de excitação.
A	Coefficiente de absorção óptica.
l_0	Espessura da amostra.
I_0	Intensidade de luz que chega ao detector.
$I(t)$	Varição temporal da intensidade de luz que chega ao detector.
ρ	Densidade.
ΔQ	Quantidade de energia cedida ao sistema (substrato + amostra).
ΔT	Diferença de temperatura.
$\Delta T_{\text{máx}}$	Máxima variação de temperatura.
C	Capacidade calorífica.
K	Condutância total efetiva.
τ	Tempo de relaxação.
ν	Coefficiente de Poisson.
γ	Módulo de Young
q_{\parallel} e q_{\perp}	Coefficiente de stress óptico.
T_g	Transição vítrea.
T_x	Temperatura de cristalização.
ω_s	Velocidade do som.
l_p	Livre caminho médio.
K_e	Constante elástica.
m_e	Massa efetiva.
ϵ'	Constante dielétrica (parte real)
T_m	Temperatura de máximo.
T_d	Temperatura de Burns ou temperatura dipolar.
θ_{\perp}	Termo da diferença de fase para um campo elétrico externo aplicado perpendicular ao plano de polarização do laser.
θ_{\parallel}	Termo da diferença de fase para um campo elétrico externo aplicado paralelo ao plano de polarização do laser.
D_{perp}	Difusividade térmica para um campo elétrico externo aplicado perpendicular ao plano de polarização do laser.
D_{\parallel}	Difusividade térmica para um campo elétrico externo aplicado paralelo ao plano de polarização do laser.

Introdução.

CAPÍTULO 1

1.1 Introdução

Desde o princípio o homem procurou desenvolver ferramentas que pudessem auxiliá-lo em suas tarefas cotidianas. As cerâmicas e os vidros sempre estiveram entre os materiais que permitem a obtenção de utensílios e objetos decorativos. A procura por materiais inteligentes para aplicações tecnológicas especiais só foi intensificada nos últimos 100 anos após a abordagem quântica da matéria. Como consequência, estas aplicações cada vez mais sofisticadas vêm demandando maior conhecimento sobre a estrutura e as propriedades dos materiais utilizados na produção dos dispositivos projetados. Neste contexto, os vidros e as cerâmicas continuam a ter participação importante porque são materiais que podem ser preparados para apresentar propriedades específicas para cada aplicação desejada, podem ser produzidos em larga escala e são economicamente viáveis [1,2]. Os materiais fotônicos produzidos a partir de vidros e cerâmicas são atualmente empregados para a fabricação de dispositivos opto-eletrônicos para as mais variadas áreas como de telecomunicações, de sensoriamento remoto, a biomédica, e em especial neste trabalho, para o desenvolvimento de lasers.

A observação de emissão laser em cristais de rubi (óxido de sílica com cromo) feita por Maiman em 1959 foi sem dúvida um dos maiores avanços científicos do século XX [3]. Este dispositivo, após ser considerado como

Introdução.

uma mera curiosidade é reconhecido como um dos grandes responsáveis pela evolução tecnológica ocorrida em várias áreas da ciência e da tecnologia. O desenvolvimento de novos e eficientes lasers é, portanto, uma área de grande relevância e entre os desafios principais está o desenvolvimento de materiais com propriedades especiais para utilização como meio ativo para este dispositivo [4].

Os materiais estudados neste trabalho são os vidros teluretos dopados com diferentes concentrações de titânio e a cerâmica ferroelétrica transparente PLZT 10/65/35. Os vidros teluretos têm como características principais sua alta transparência na região do infravermelho, até aproximadamente 7 μm , e o comportamento de semicondutor quando a excitação é realizada na região do visível do espectro [5-9]. Estas propriedades vêm permitindo utilizar estes vidros para construção de dispositivos opto-eletrônicos na indústria de telecomunicações como fibra óptica, e mais recentemente para o desenvolvimento de meio ativo para lasers de estado sólido [10].

O segundo material de interesse neste trabalho é a cerâmica ferroelétrica conhecida como titanato zirconato de chumbo modificado com lantânio (PLZT 10/65/35), na estequiometria $[\text{Pb}_{0,90}\text{La}_{0,10}(\text{Zr}_{0,65}\text{Ti}_{0,35})_{0,9975}\text{O}_3]$. Esta cerâmica foi preparada no GCFerr – UFSCAR (Grupo de Cerâmicas Ferroelétricas da Universidade Federal de São Carlos) a partir do processo de prensagem a quente do pó cerâmico, que permite obter amostras transparentes na região visível do espectro [11-16]. Propriedade esta, que permite que este material seja candidato para

Introdução.

ser utilizado em aplicações fotônicas. Entre os desafios da área de lasers de alta potência, por exemplo, está a obtenção de materiais que sejam resistentes contra choque térmico e possam ser submetidos a altas temperaturas [17-19]. A estrutura policristalina das cerâmicas sugere que este material apresente vantagens sobre os cristais e os vidros (devido ao alto valor da condutividade térmica) para aplicações que envolvam altas potências de operação porque são mais resistentes quando presentes em ambientes hostis, como a cavidade de um laser, onde estarão sujeitos a altas variações de temperatura [20]. Além disso, a amostra estudada neste trabalho apresenta propriedades ferroelétricas que podem ser exploradas para a construção de dispositivos opto-eletrônicos, como mostradores, transdutores e etc. [21].

Os estudos em materiais desenvolvidos para utilização em sistemas ópticos, não podem deixar de focalizar o comportamento das propriedades ópticas e térmicas das amostras, especialmente àqueles parâmetros que definem a eficiência de operação do sistema projetado. Há dificuldades para se utilizar métodos tradicionais para se avaliar o comportamento das amostras nas condições de operação dos dispositivos. Por exemplo, é sabido que o meio ativo de lasers é submetido a variações de temperatura durante sua operação por causa dos processos de transferência de energia não radiativa que ocorrem em consequência da excitação e geração laser. O aumento de temperatura (geração de calor por decaimento multifônon) é indesejado porque pode reduzir a eficiência do dispositivo e também porque pode induzir degradação do material [22-23]. Determinar o

Introdução.

comportamento das propriedades das amostras em função da temperatura pode contribuir para o processo de otimização e escolha do material a ser empregado. No caso das cerâmicas ferroelétricas transparentes, além dos efeitos da temperatura, é importante avaliar as propriedades das amostras durante a aplicação de campo elétrico. Um exemplo é a indução de anisotropia tanto no perfil do índice de refração como nas propriedades térmicas da amostra devido à reorientação dos dipolos [24,25].

A Espectroscopia de Lente Térmica (ELT) é uma técnica fototérmica que vem sendo cada vez mais utilizada para a determinação quantitativa das propriedades ópticas e térmicas de materiais semitransparentes. Por não exigir contato físico entre a amostra e o detector, a referida técnica vem sendo muito utilizada em experimentos que demandam detecção remota. Os estudos em função da temperatura realizados recentemente em vidros [26-29], materiais ferroelétricos [30,31], polímeros [32-34], água [35-36], óleos [37,38] e na bebida do café [39] já demonstraram que a lente térmica é um método muito útil para a determinação quantitativa das propriedades ópticas e térmicas em função da temperatura. Estes estudos demonstraram ainda que a lente térmica apresenta vantagens sobre outros métodos convencionais de calorimetria para estudos quantitativos nas regiões onde as amostras passam por mudanças de fase. Isto porque a LT não exige a utilização de amostra referência, como ocorre na calorimetria convencional, o que permite uma avaliação mais precisa da temperatura de transição. As propriedades que podem ser avaliadas com esta técnica são: difusividade térmica (D), condutividade térmica (k),

Introdução.

eficiência quântica de fluorescência (η), coeficiente de expansão térmica volumétrico (β), coeficiente de temperatura da polarizabilidade eletrônica (ϕ) e coeficiente de temperatura do caminho óptico (ds/dT) [40-41]. Por outro lado, até onde sabemos a lente térmica ainda não foi empregada para estudos quantitativos nas condições experimentais em que as amostras são submetidas à aplicação de campo elétrico externo durante a medida. Assim, seu carácter remoto sugere que a técnica possa ser também empregada para o estudo das propriedades ópticas e térmicas das cerâmicas ferroelétricas em função da aplicação do campo elétrico, uma vez que as mesmas são transparentes na região visível do espectro.

O parâmetro ds/dT é um dos mais importantes em sistemas ópticos porque descreve a propagação da luz através do meio e pode variar significativamente quando o material é submetido a variações de temperatura ou de campo elétrico ou magnético externos. Além da espectroscopia de lente térmica, uma outra técnica utilizada para medir ds/dT é a interferometria óptica [42-46].

A técnica de interferometria óptica é baseada na interferência de ondas monocromáticas num meio material transparente que, devido à diferença de caminho óptico percorrido pelos feixes refletido e refratado nas interfaces do mesmo, chegam ao plano de observação com diferença de fase que resulta na geração de franjas de interferência com máximos e mínimos de intensidade [43]. O número de ordem das franjas “m” é proporcional à diferença de caminho óptico percorrido pelos feixes refletido e refratado e pode variar com o aumento de temperatura da

Introdução.

amostra, permitindo assim determinar o parâmetro ds/dT do material em função da temperatura.

É importante diferenciar o parâmetro ds/dT de amostras sólidas que são medidos pela lente térmica e pela interferometria óptica. A interferometria óptica revela como o caminho óptico da amostra muda quando a mesma é aquecida homoganeamente, enquanto que o ds/dT obtido pela lente térmica depende também da contribuição da variação da espessura e do stress-óptico da amostra causado pela linha de calor induzida pelo laser de excitação. Para facilitar a nomenclatura utilizaremos $(ds/dT)_{IO}$ para denominar o referido parâmetro obtido via interferometria óptica e $(ds/dT)_{LT}$ para a variação do caminho óptico obtido pela lente térmica.

Uma outra técnica de interesse neste trabalho é a calorimetria de relaxação térmica. Ela foi utilizada com o objetivo de se determinar o calor específico dos materiais estudados em função da temperatura. O conhecimento deste parâmetro em função da temperatura permitirá uma análise mais completa dos resultados porque as variáveis medidas poderão ser correlacionadas. Nesta montagem, o calorímetro, a amostra e o substrato são submetidos à temperatura escolhida utilizando-se um forno resistivo. Este procedimento permite que as medidas possam ser realizadas em função da temperatura. Em um dado instante, após a estabilização da temperatura (com uma variação menor do que 1 mK do valor programado no forno), um pulso laser incide sobre o substrato, aquecendo-o juntamente com a amostra, produzindo uma diferença de

Introdução.

temperatura ΔT , entre o conjunto substrato-amostra e o reservatório, que é medido por meio de um termopar na configuração diferencial. Ao interromper o pulso com um modulador ocorre a relaxação térmica que também é registrada. Para cada temperatura, duas curvas de excitação e desexcitação são obtidas. Assim, com as curvas de excitação e desexcitação térmica induzidas pelo laser, determina-se os valores do calor específico das amostras, que podem ser medidos em função da temperatura.

O grande potencial dos vidros teluretos e da cerâmica PLZT, devido aos parâmetros térmicos e propriedades eletro-ópticas, para o desenvolvimento de dispositivos opto-eletrônicos e a versatilidade da espectroscopia de lente térmica para estudos das propriedades ópticas e térmicas de forma remota, sugerem que esta técnica combinada com a interferometria óptica e a calorimetria de relaxação térmica pode ser empregada para a determinação quantitativa dos parâmetros ópticos e térmicos destes materiais em função da temperatura, e em função do campo elétrico para o caso da cerâmica ferroelétrica PLZT.

Objetivo.

1.2 Objetivo

O principal objetivo do presente trabalho é utilizar a espectroscopia de lente térmica (ELT) para o estudo das propriedades térmicas e ópticas de vidros teluretos e da cerâmica transparente PLZT 10/65/35 e assim:

- Obter o comportamento das propriedades térmicas e ópticas em função da temperatura e em função de um campo elétrico externo aplicado.
- Mostrar que as medidas ópticas apreentam uma boa concordância com as medidas dielétricas da literatura.
- Mostrar que a ELT é sensível para detectar anisotropias térmicas e ópticas.

Para complementar os resultados obtidos com a lente térmica foram realizados experimentos com a calorimetria de relaxação térmica (CRT) para determinar o valor do calor específico (c_p), com a interferometria óptica (IO) para determinar $(ds/dT)_{IO}$, além da espectrofotometria para determinar os espectros de absorção óptica das amostras de vidros teluretos.

CAPÍTULO 2

2 Materiais

2.1 Vidros teluretos

Os vidros teluretos têm sido estudados por mais de 150 anos [49] e dentre suas características principais está à baixa temperatura de fusão, da ordem de 850°C, em relação aos vidros óxidos como silicatos e aluminatos, que demandam aquecimento acima de 1200 °C para serem obtidos [50,51]. Os vidros teluretos caracterizam-se ainda por apresentar alta densidade de massa, alto índice de refração e alta constante dielétrica, quando comparado a outros vidros. O desenvolvimento recente de novas composições para este material tem proporcionado a obtenção de amostras livres de radicais OH⁻, resultando em transmissão de luz desde a região do visível até o infravermelho, em torno de 7 μm. Estas características vêm sendo exploradas com interesse científico e tecnológico a partir da investigação das propriedades ópticas não lineares visando a fabricação de dispositivos como moduladores eletro-ópticos de alta velocidade, amplificadores de fibra óptica e meio ativo para lasers [52]. A introdução de titânio na composição básica do vidro telureto pode melhorar a estabilidade do vidro uma vez que modifica as condições de cristalização e as temperaturas da transição vítrea, que são deslocadas em

Capítulo 2 - Materiais.

relação àquelas das amostras não dopadas. As amostras estudadas neste trabalho foram preparadas com as seguintes composições iniciais dadas em mol %: 80 TeO₂ – 20 LiO₂ (TeLi-00), 80 TeO₂ – 15 LiO₂ – 5 TiO₂ (TeLiTi-05) e 80 TeO₂ – 10 LiO₂ – 10 TiO₂ (TeLiTi-10). O diagrama de fase deste sistema ternário está representado na Fig. 2.1. A fusão foi realizada em um forno resisitivo utilizando-se cadinhos de platina. A fase líquida foi obtida a uma temperatura de 850 °C e mantida nesta condição durante 30 minutos, para em seguida se realizar o choque térmico. O recozimento ou têmpera foi realizado em 260 °C, 280 °C e 300 °C, para as amostras TeLi-00, TeLiTi-05 e TeLiTi-10, respectivamente. Estes vidros foram preparados durante o desenvolvimento da dissertação de mestrado do estudante Renato Cruvinel de Oliveira da UNESP de Ilha Solteira, sob orientação do Prof. Keizo Yukimitu [51].

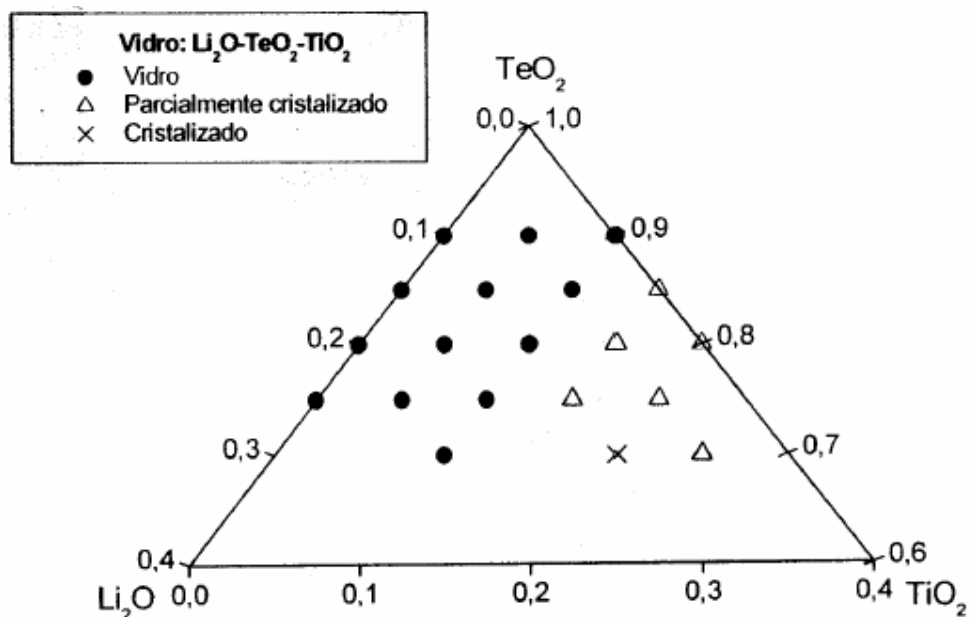


Fig. 2.1. Diagrama ternário do sistema vitreo Li₂O- TeO₂- TiO₂ (mol %). Extraído da ref. [51].

2.2 Cerâmica PLZT 10/65/35

A amostra de PLZT 10/65/35 $[\text{Pb}_{0,90}\text{La}_{0,10}(\text{Zr}_{0,65}\text{Ti}_{0,35})_{0,9975}\text{O}_3]$ foi preparada no Grupo de Cerâmicas Ferroelétricas do Departamento de Física da Universidade Federal de São Carlos. Esta cerâmica foi obtida pelo método convencional de mistura de óxidos [12]. Os óxidos foram colocados em potes de polietileno com água destilada e cilindros de zircônia para a mistura, que foi feita em um moinho de bolas a uma velocidade de rotação de 200 rpm durante 3 h. Posteriormente, as misturas foram secas em estufa a 100 °C e então trituradas em um almofariz de ágata e peneiradas à 60 mesh. Em seguida foram submetidas a uma primeira calcinação em 900 °C por 3 horas [11-12]. Um disco de 20 mm de diâmetro foi densificado por 4 horas a uma temperatura de 1250 °C, sob uma pressão uniaxial de 5 MPa em um molde de alumina, conforme mostra a Fig. 2.2 [13]. Neste processo manteve-se uma atmosfera parcial de O₂ tanto no aquecimento como no resfriamento. Depois de polida a amostra apresentou uma coloração amarela alaranjada e transparente na região do visível, conforme mostra Fig. 2.3[12]. Para as medidas de lente térmica as amostras foram polidas em espessuras da ordem de 1 mm e os contatos para a aplicação de campo elétrico foram feitos com tinta prata.

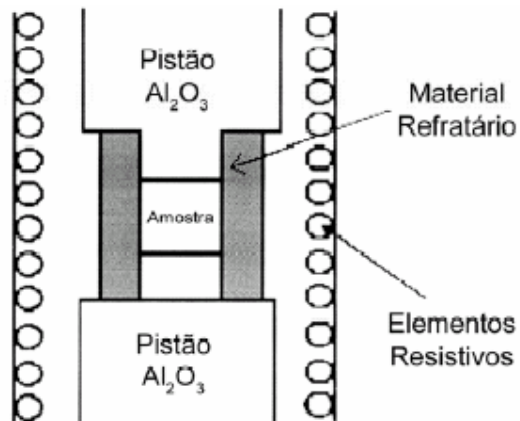


Fig. 2.2. Esquema do sistema de prensagem uniaxial a quente para obter as cerâmicas ferroelétricas [13].

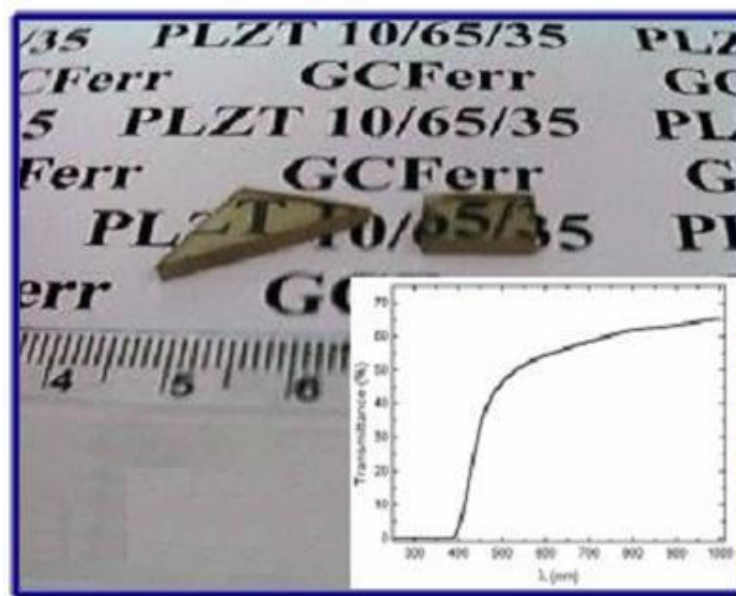


Fig. 2.3. Foto ilustrativa da cerâmica transparente PLZT 10/65/35 prensada a quente com a curva de transmitância em função do comprimento de onda [12].

2.3 Revisão sobre a estrutura e comportamento de alguns materiais ferroelétricos e paraelétricos

Para facilitar a análise dos resultados será apresentada nesta secção uma breve descrição sobre a estrutura e o comportamento de alguns materiais ferroelétricos.

2.3.1 Estrutura Perovskita

Na família de materiais com estrutura perovskita, que em geral apresentam propriedades ferroelétricas, estão incluídos muitos titanatos como BaTiO_3 , CaTiO_3 , SrTiO_3 e PbTiO_3 , zirconatos como PbZrO_3 e BaZrO_3 , além de compostos como LaGO_3 , LaAlO_3 , KNbO_3 , cupretos supercondutores, entre outros [53]. Como exemplo, a Fig. 2.4 mostra um esquema da célula unitária cúbica do BaTiO_3 [53].

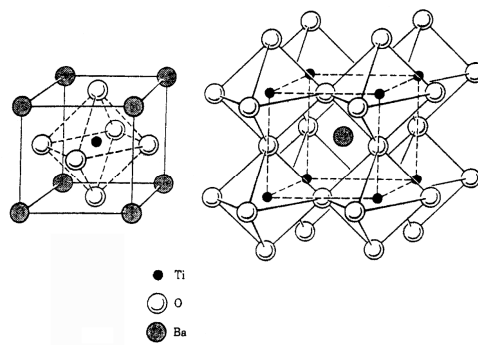


Fig. 2.4. Posição dos íons na estrutura cúbica perovskita [53].

Capítulo 2 - Revisão.

Os materiais com estrutura perovskita podem ter estequiometria do tipo $A^{2+}B^{4+}O_3$, como no $BaTiO_3$ e $PbZrO_3$, ou estequiometria $A^{3+}B^{3+}O_3$, como no $LaGaO_3$ e $LaAlO_3$. Também podem ter estequiometria mesclada do tipo $A(B^{2+}_{1/3}B^{5+}_{2/3})O_3$ ou $A^{2+}(B^{3+}_{1/2}B^{5+}_{1/2})O_3$ como no $Pb(Mg_{1/2}Nb_{2/3})O_3$ e no $Pb(Sc_{1/2}Ta_{1/2})O_3$. Estes cátions geralmente são cristalizados em simetria cúbica. A temperatura em que o material passa da simetria cúbica para tetragonal é conhecida como ponto de Curie, e esta varia muito entre os diferentes tipos de materiais com estrutura perovskita.

A Fig. 2.5 mostra os íons do titanato de chumbo que estão cristalizados em simetria cúbica (acima da temperatura de Curie) e na simetria tetragonal (abaixo da temperatura de Curie).

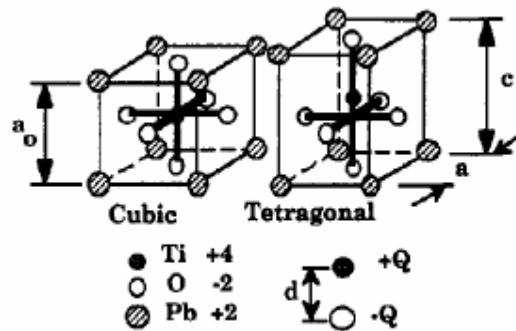


Fig. 2.5. Estrutura cúbica e tetragonal para o titanato de chumbo [54].

Existem muitos componentes de estrutura perovskita com diferentes formas de simetrias cristalinas dadas por deslocamentos na rede. Uma das mais importantes destas mudanças é a passagem de simetria cúbica para tetragonal resultando, como consequência, na formação de dipolos elétricos permanentes. Os materiais com estrutura

Capítulo 2 - Revisão.

perovskita são a base dos materiais utilizados em dispositivos eletro-ópticos (como obturadores ópticos) e eletromecânicos, de grande aplicação na eletrônica. Uma propriedade de interesse tecnológico é a polarização espontânea, ou a partir de campo elétrico externo aplicado. Essa polarização ocorre devido à existência de um dipolo elétrico permanente, que se polariza com um campo elétrico externo aplicado, induzindo mudanças nas propriedades ópticas, mecânicas e dielétricas do cristal. As mudanças nas dimensões do cristal devido ao campo elétrico aplicado dão origem ao chamado efeito piezelétrico, que é utilizado em aplicações eletromecânicas. Como exemplo de um material piezelétrico podemos citar o PZT. Entre suas aplicações mais relevantes estão o desenvolvimento de microfones, alto-falantes, transdutor sonar e ultra-som, e outras [53]. Outra propriedade interessante que ocorre nestes materiais é a anisotropia óptica do índice de refração (birrefringência), que também acompanha a polarização elétrica. A birrefringência dos ferroelétricos perovskitas, como PLZT, possibilita a criação de obturadores ópticos, mostradores e memórias ópticas [53]. Uma outra aplicação dos ferroelétricos é sua utilização como resistor PTC (coeficiente de temperatura positiva) [53].

2.3.2 Materiais ferroelétricos

Os cristais ferroelétricos são polares e possuem um dipolo elétrico permanente por unidade de célula como resultado de um arranjo atômico

Capítulo 2 - Revisão.

local [53, 55]. A ferroeletricidade pode ocorrer somente nas estruturas cristalinas não centrossimétricas, ou seja, em estruturas para as quais o centro da carga positiva não coincide com o centro das negativas. A definição característica de um ferroelétrico é que a direção de polarização é comutável e pode ser mudada a partir da aplicação de um campo elétrico alto, para alguns materiais como PLZT da ordem de KV/m. Muitos cristais são polares, mas só podem ser considerados ferroelétricos se a polarização for reversível em função da inversão do sentido do campo elétrico externo. Na fig. 2.6 tem-se a representação do diagrama de fases da amostra de PLZT. Geralmente as composições de PLZT, utilizadas como dispositivos eletro-ópticos são divididas em três áreas de aplicação: quadrática, memória e linear [56], ao qual não será comentado neste trabalho.

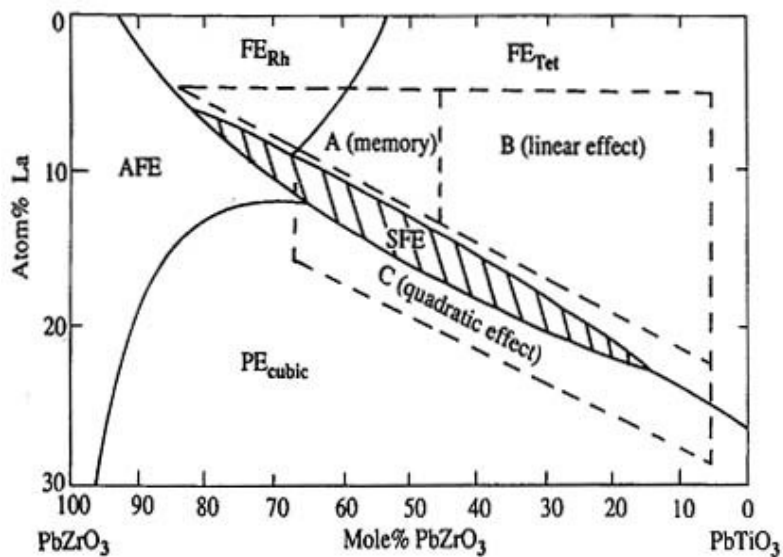


Fig. 2.6: Diagrama de fases da amostra ferroelétrica transparente PLZT. Sendo as fases: FE_{Rh} (ferroelétrica retilateral), FE_{Tet} (ferroelétrica tetragonal), PE_{cubic} (paraelétrica cúbica) e AFE (aniferroelétrica) [56].

2.3.3 Domínios ferroelétricos

O alinhamento espontâneo dos dipolos resulta na formação de uma entidade microestrutural que é conhecida como domínio ferroelétrico [53]. Por exemplo, quando a fase paraelétrica cúbica do BaTiO_3 é transformada para a fase tetragonal que ocorre abaixo da temperatura de Curie, o deslocamento do íon Ti^{4+} pode se dar ao longo de uma das seis direções $\langle 100 \rangle$ dessa fase cúbica. Um alinhamento cooperativo entre as células unitárias irá resultar na formação de um domínio ferroelétrico que poderá estar orientado em qualquer uma destas seis direções [53]. Se somente uma orientação for formada ao longo do monocristal, então se têm um único domínio ferroelétrico formado, e as superfícies opostas a essa polarização são carregadas com cargas opostas. O alinhamento espontâneo antiparalelo dos dipolos das células unitárias, que resulta em uma polarização de rede igual a zero, dá origem a um comportamento que chamamos de antiferroeletricidade. Este comportamento é distinto do comportamento paraelétrico e da orientação aleatória que dá uma polarização igual à zero em um ferroelétrico. O PbZrO_3 é um exemplo de um material antiferroelétrico [53].

No caso do BaTiO_3 tetragonal, os domínios adjacentes podem ter seus vetores de polarização alinhados em direções antiparalelas ou a certos ângulos uns para com os outros [53]. Os limites entre esses domínios são conhecidos como paredes de domínio, que podem ser de 90°

Capítulo 2 - Revisão.

ou 180° . Essas paredes de domínio têm aproximadamente a espessura de uma célula unitária, com pequena energia, de $2-4 \text{ ergs/cm}^2$ para paredes de domínio de 90° e $7-10 \text{ ergs/cm}^2$ para parede de domínio de 180° . No BaTiO_3 os domínios ferroelétricos formam lamelas com espessuras da ordem de micron-metros [53].

Aplicando um campo elétrico suficientemente alto os domínios ferroelétricos podem ser orientados. Em princípio, um policristal ferroelétrico tetragonal de orientação aleatória pode alcançar uma polarização máxima de 83% do valor do monocristal. Na prática, valores muito menores são freqüentemente observados em razão da orientação incompleta dos domínios [53].

2.3.4 Histerese

Uma consequência da resistência para trocar a direção dos domínios ferroelétricos é que a polarização em um ferroelétrico exibe histerese; ou seja, ela não é precisamente reversível com o campo [53]. Este comportamento este que é ilustrado pela Fig. 2.7. A inclinação inicial que pode ser observada no gráfico de $P \times E$ da a componente paraelétrica da susceptibilidade. Para materiais como BaTiO_3 , PZT e PLZT (dependendo da composição), é necessário a aplicação de um campo elétrico da ordem de KV/m para que se tenha uma orientação dos domínios ferroelétricos. Isto resulta em um intenso aumento da polarização P com o aumento do

Capítulo 2 - Revisão.

campo elétrico e , o que dá uma alta permissividade dielétrica. A polarização em um material não pode aumentar sem limites, ela aumenta até alcançar uma polarização de saturação P_s , que corresponde ao grau máximo de orientação possível de um domínio ferroelétrico para o material analisado. Ao diminuir o campo para zero, algumas polarizações serão perdidas (a componente paraelétrica bem como algumas contribuições ferroelétricas), mas fica no material uma polarização remanescente P_r . Ao reverter à direção do campo elétrico aplicado E , e à medida que o valor do campo elétrico aumenta em módulo, a polarização diminui até ser removida. O valor de campo cuja polarização é igual à zero é conhecido como campo coercitivo (E_c) [53]. Após o campo coercitivo, novamente a polarização aumenta até atingir uma polarização de saturação P_s , que ocorre na direção oposta.

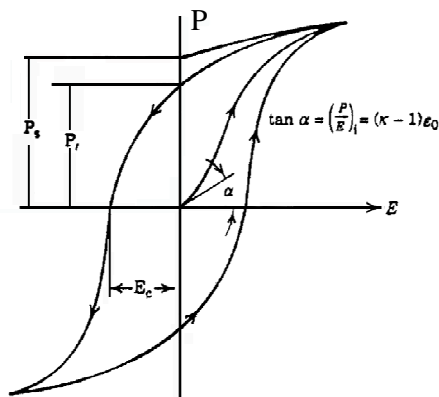


Fig. 2.7. Curva de histerese em um material ferroelétrico [53].

Otimizar o tamanho e a forma da curva de histerese para aprimorar propriedades como birrefringência óptica e constante dielétrica é um aspecto importante para a engenharia dos materiais ferroelétricos. As

Capítulo 2 - Revisão.

características desejadas em um material ferroelétrico são muito específicas, ou seja, para cada tipo de aplicação tem-se uma determinada propriedade otimizada. Por exemplo, uma memória óptica ferroelétrica requer uma mudança na orientação dos domínios bem definida. Se a mudança dos domínios é muito difícil de ocorrer, as aplicações podem ser limitadas [53]. Um fator adicional importante está na microestrutura do material. Policristais, por exemplo, geralmente possuem uma curva de histerese menor e menos quadrada que a correspondente para o monocristal, que dependendo da aplicação isso é bom. O tamanho do grão e a porosidade definem as características do material. A curva de histerese de um ferroelétrico é maior quanto maior for a temperatura e fecha-se completamente no ponto de Curie. Portanto, é necessário levar em conta estes fatores antes de se utilizar este material para uma dada aplicação tecnológica.

2.3.5 Efeito Kerr eletro-óptico

Uma outra característica importante é que determinados meios opticamente isotrópicos, tornam-se birrefringentes quando são submetidos à ação de um campo elétrico externo [57]. O meio então passa a se comportar como um cristal uniaxial, tendo seu eixo óptico paralelo à direção do campo elétrico aplicado. Este fenômeno é conhecido como efeito Kerr eletro-óptico, o qual foi observado por John Kerr, que estabeleceu a

Capítulo 2 - Revisão.

seguinte relação entre a birrefringência induzida e o campo aplicado, a lei de Kerr.

$$n_{\parallel} - n_{\perp} = \lambda RE^2 \quad (0.1)$$

em que n_{\parallel} e n_{\perp} são respectivamente os índices de refração nas direções paralela e perpendicular ao campo elétrico aplicado, λ por sua vez é o comprimento de onda da luz que atravessa o meio, E^2 é o módulo ao quadrado do campo elétrico aplicado, e R é uma constante do material, que é conhecida como constante de Kerr (que tem dimensão de comprimento por unidade de tensão ao quadrado). Assim, se um feixe monocromático e linearmente polarizado penetrar em um determinado meio, a ação do campo elétrico aplicado fará com que este feixe de luz saia do material elipticamente polarizado e com uma diferença de fase δ entre suas componentes de polarização paralela e perpendicular ao campo aplicado. Essa diferença de fase δ é dada por:

$$\delta = 2\pi LRE^2 \quad (0.2)$$

sendo L o comprimento efetivo que a luz atravessa sob a ação do campo. O efeito Kerr eletro-óptico pode ser observado em uma série de materiais sólidos, líquidos ou gasosos, com a constante de Kerr podendo ser positiva ou negativa. Este efeito tem sido utilizado em diversas áreas, como moduladores e defletores eletro-ópticos, mostradores e também no estudo das propriedades ligadas à anisotropia elétrica, óptica e geométrica de moléculas [21, 57-59].

Capítulo 2 - Revisão.

Na presença de um campo aplicado \vec{E} , contínuo ou de baixa frequência, a constante dielétrica $\varepsilon(\omega, \vec{E})$ de um meio é uma função de \vec{E} , e pode ser expandida como [60].

$$\vec{\varepsilon}(\omega, \vec{E}) = \varepsilon^1 + \varepsilon^2 \vec{E} + \varepsilon^3 \vec{E}\vec{E} + \dots \quad (0.3)$$

em que ε^j ($j=1,2,3,\dots$) é um tensor de ordem $(j+1)$. Considerando a relação:

$$\vec{E} + 4\pi\vec{P} = \vec{\varepsilon}\vec{E} \quad (0.4)$$

com a polarização \vec{P} podendo ser expressa por uma expansão do tipo:

$$\vec{P} = \chi^1 \vec{E} + \chi^2 \vec{E}\vec{E} + \chi^3 \vec{E}\vec{E}\vec{E} \quad (0.5)$$

em que χ^1 é o tensor de susceptibilidade linear, enquanto χ^2 , χ^3 e etc, são tensores que estão ligados aos efeitos não lineares. Fazendo-se a substituição das equações (0.3) e (0.5) em (0.4), obtemos:

$$\varepsilon^2 = 4\pi\chi^2 \quad (0.6)$$

e

$$\varepsilon^3 = 4\pi\chi^3 \quad (0.7)$$

Temos que os meios isotrópicos são meios que possuem simetria de inversão, isto é, possuem pontos tais que uma inversão sobre qualquer de seus pontos deixa a estrutura invariante (substituição de um átomo na posição \vec{r} por um na posição $-\vec{r}$, com \vec{r} sendo o vetor na posição relativa ao ponto sobre o qual se dá a operação). A existência desta simetria impõe que o tensor ε^2 (e, portanto, χ^2) e os demais tensores de ordem

Capítulo 2 - Revisão.

superiores que tenham índice par se anulem. Assim, o termo não linear dominante em (0.5) é χ^3 , dado por (0.7) que possui uma dependência quadrática em \vec{E} . Então, tem-se que em um meio anisotrópico o eixo óptico é determinado apenas pela direção do campo aplicado. Assim o tensor e a susceptibilidade devem ser uma função quadrática desse campo [61]. Este é o chamado efeito Kerr eletro-óptico. Para o caso em que o meio não apresenta simetria de inversão, χ^3 e os demais termos ímpares de ordem superiores ainda estarão presentes, e o termo dominante será χ^2 , que por sua vez está relacionado com ϵ^2 que possui dependência linear em \vec{E} , o efeito dominante é conhecido como efeito Pockels.

A origem do efeito Kerr está relacionada, no caso de sólidos como vidro, principalmente a movimentos iônicos e distorções na nuvem eletrônica, que são provocados pelo campo elétrico aplicado. Para o caso de líquidos e gases este efeito está ligado a movimentos moleculares que ocorrem devido ao campo elétrico aplicado.

Como já foi dito anteriormente, o efeito Kerr pode se manifestar em sólidos, desde que estes apresentem simetria de inversão, como em gases e líquidos. O estudo de propriedades não lineares em materiais ferroelétricos e vidros têm feito ressurgir o interesse neste efeito, isto devido à possibilidade de se estimar o valor da susceptibilidade não linear destes materiais [62].

CAPÍTULO 3

3 Métodos experiemenais e seus conceitos básicos

3.1 Espectroscopia de lente térmica

3.1.1 Introdução

A descoberta do laser nos 60 [3] provocou grandes mudanças no meio científico e impulsionou a descoberta de novas técnicas para o estudo dos materiais. Entre as propriedades do laser, a que mais se destaca é aquela relacionada à possibilidade de obtenção de alta densidade de potência por unidade de volume, que permite que este instrumento possa ser empregado para gerar efeitos não lineares no material a ser analisado.

Em 1964, nos laboratórios da Bell Telephone, um grupo de pesquisadores observou que, ao introduzir amostras de corante dentro da cavidade de um laser de He-Ne, observava-se uma alteração não linear na divergência do feixe [63, 64]. O efeito manifestava-se como um transiente da intensidade do laser com constante de tempo da ordem de segundos. Após o decaimento do transiente o tamanho final do feixe era maior que o tamanho anterior ao transiente. O alto valor da constante de tempo deste

Capítulo 3 - Métodos experimentais

transiente sugeria que este efeito era de origem térmica, mas esta hipótese esbarrava nos baixos valores dos coeficientes de absorção óptica das amostras utilizadas, que impediam uma avaliação quantitativa do efeito. Uma cuidadosa análise do efeito revelou que ele seria observável mesmo para coeficientes de absorção tão baixos quanto 10^{-4} cm^{-1} [64].

O efeito gerado foi finalmente associado a uma lente, a partir disto denominado de “Efeito de Lente Térmica”. Entre os pesquisadores que observaram o referido efeito estavam dois brasileiros, os Professores Rogério C. C. Leite e Sérgio P. S. Porto [64]. No mesmo artigo em que divulgaram o efeito de lente térmica, os autores propuseram [65] uma explicação para descrever o efeito de LT, da seguinte forma: quando um feixe laser de perfil de intensidade gaussiano passa através de um material com absorção óptica finita, o calor gerado como consequência da conversão não radiativa da energia absorvida aumenta a temperatura da amostra e muda o seu índice de refração, alterando as condições de propagação do feixe. O resultado desta interação é a (de)focalização do feixe do laser (dependendo do sinal da variação do índice de refração com a temperatura), daí o nome Lente Térmica. Este efeito é observável em materiais transparentes com potências do laser no intervalo de miliwatts até watts e são úteis para medidas de baixos coeficientes de absorção óptica, com arranjos experimentais relativamente simples.

A LT é criada a partir da dependência do índice de refração com a temperatura. Usualmente a lente tem uma distância focal negativa, uma vez que a maioria dos materiais expande sob aquecimento, e o índice de

Capítulo 3 - Métodos experimentais

refração é proporcional à densidade. A lente negativa provoca divergência do feixe e o sinal é detectado como um decréscimo na potência do centro do feixe laser. A Fig. 3.1 mostra a representação esquemática do experimento intracavidade e a Fig. 3.2 mostra o primeiro sinal de lente térmica observado [64].

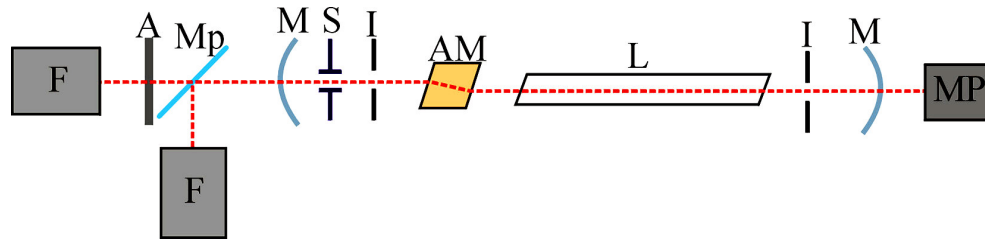


Fig.3.1. Primeira montagem experimental que, permitiu a observação do efeito de lente térmica, em que: AM é a amostra, L é o tubo do laser, M são os espelhos, Mp é um espelho parcialmente refletor, F é a fotomultiplicadora, A é uma abertura, S é o obturador, I é uma íris e MP é o medidor de potência [64].

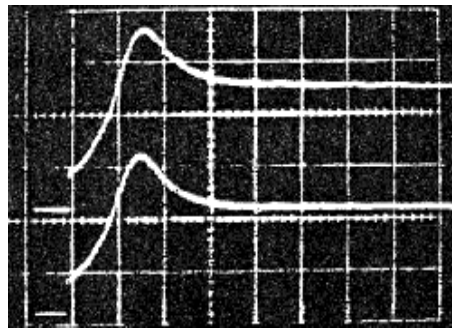


Fig. 3.2. Primeiro sinal de lente térmica obtido a partir do arranjo experimental da figura 12 [64, 65].

Solimini e outros [66], após realizarem modificações que melhoraram a montagem experimental, mediram o coeficiente de absorção óptica de 27 líquidos orgânicos usando este método. Em 1972 Grabiner e colaboradores [67] utilizaram uma montagem de LT com dois feixes, mas ainda com amostra posicionada no interior da cavidade. Um dos feixes

Capítulo 3 - Métodos experimentais

servia para excitação e o outro para prova da LT. Com esta montagem os autores mediram as constantes de razão de relaxação vibracional dos gases cloreto de metila e fluoreto de metila. Na década de 70 o efeito de LT extracavidade foi observado [68]. Nesta nova configuração a amostra é posicionada fora da cavidade do laser, como mostra a Fig. 3.3. Os transientes produzidos extracavidade são menos complicados de serem medidos e a teoria que descreve o fenômeno é mais simples. Para a realização dos experimentos de LT deve-se ter: (1) a fonte de excitação coerente, a qual pode fornecer alta potência óptica sobre uma pequena seção reta da amostra; (2) amostras com baixas absorbâncias; (3) um filtro espacial ou "pinhole" (pequeno orifício com diâmetro que pode variar de milímetros até microns) no campo distante; (4) um fotodetector para medir a potência que atravessa o "pinhole".

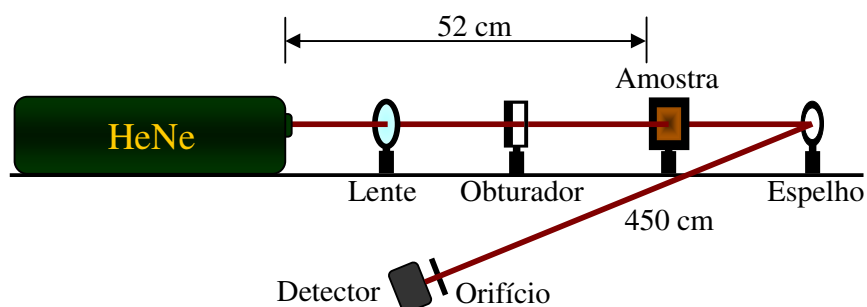


Fig. 3.3. Configuração da primeira montagem para lente térmica extracavidade [68].

A configuração experimental considerada mais sensível atualmente é obtida a partir da utilização de dois lasers arranjados na forma descasada [69]. Um dos lasers é utilizado como feixe de excitação para

Capítulo 3 - Métodos experimentais

aquecer a amostra, enquanto que o feixe de prova, com baixa intensidade, é utilizado para detectar o efeito gerado. Nesta configuração descasada os diâmetros dos lasers de prova (usado para detectar o efeito de LT) e de excitação (usado para gerar o efeito de LT) na amostra são diferentes. Esta é a configuração usada nos experimentos realizados neste trabalho.

3.1.2 Formação da Lente Térmica

O efeito de lente térmica tem como princípio a variação do índice de refração gerado na amostra pelo feixe de laser de perfil de intensidade gaussiano, como ilustrado na figura abaixo (Fig.3.4).

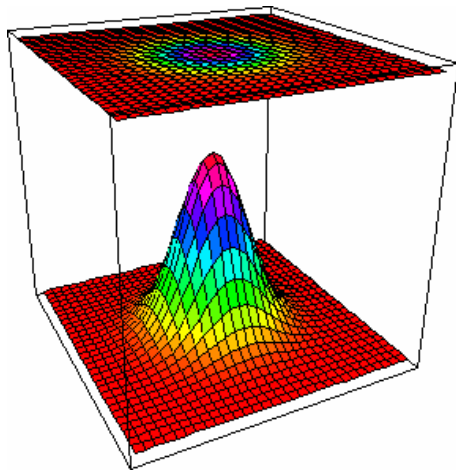


Fig. 3.4. Desenho esquemático de um laser com perfil de intensidade gaussiano.

Ao passar pela amostra o laser provoca um aquecimento local com perfil gaussiano, variando assim o caminho óptico. Ao incidir um laser de

Capítulo 3 - Métodos experimentais

prova centralizado na região da lente gerada, o mesmo poderá divergir ou convergir dependendo da LT gerada ser convergente ou divergente, como mostra a Fig. 3.5. O fato do coeficiente $(ds/dT)_{LT}$ ser menor ou maior que zero determina a natureza divergente ou convergente da lente térmica gerada. Sendo que, termo $(ds/dT)_{LT}$ é o coeficiente de temperatura do caminho óptico da região iluminada.

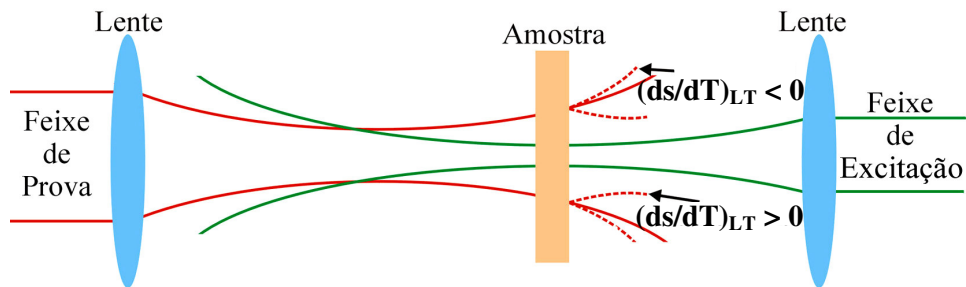


Fig. 3.5. Simulação do efeito de lente térmica divergente ou convergente para a configuração descasada

O efeito de lente térmica pode ser observado em materiais sólidos (mesmo quando estes são muito transparentes) [70], líquidos ou gasosos. Na maioria dos líquidos o índice de refração muda com a temperatura devido a uma diminuição na sua densidade na região iluminada [71]. Neste caso em que $(ds/dT)_{LT}$ é negativo, a LT é divergente. Em sólidos, dependendo da composição da amostra, a LT poderá ser tanto convergente como divergente.

A Fig. 3.6(a) ilustra o caso teórico de uma curva de transiente LT com sinal negativo, enquanto a Fig. 3.6(b) mostra o sinal positivo.

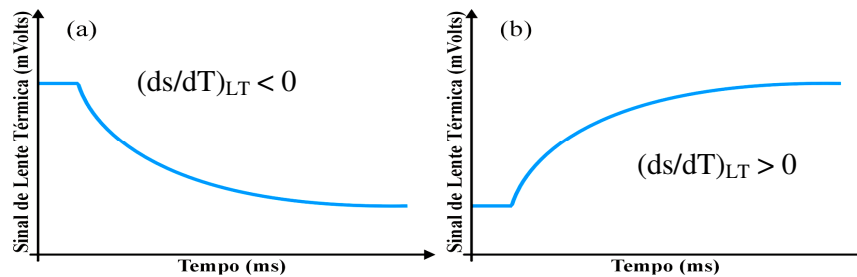


Fig. 3.6. Transiente do sinal de LT: (a) LT divergente (b) LT convergente.

3.1.3 Modelo teórico para a Lente Térmica na configuração descasada

O modelo teórico atualmente utilizado para analisar os resultados experimentais da LT é denominado de modelo aberrante. Esta denominação é devida ao fato de que no desenvolvimento da teoria é levada em consideração a teoria de difração de Fresnel. Para seu desenvolvimento [71,72] considerou-se a mudança de caminho óptico do feixe de prova induzida pelo feixe de excitação. Uma descrição mais detalhada do modelo pode ser obtida nas referências [73, 74]. Neste trabalho só apresentaremos os pontos principais da teoria, de modo a permitir a obtenção da equação analítica utilizada na análise dos dados experimentais.

O modelo foi desenvolvido a partir de três passos básicos: determinação da variação da temperatura da amostra induzida pelo laser de excitação ($\Delta T(r,t)$); a conseqüente mudança de caminho óptico na amostra $(ds/dT)_{LT}$ e a determinação da intensidade do campo elétrico resultante no detector.

Capítulo 3 - Métodos experimentais

No caso de amostras sólidas, a variação no comprimento do caminho óptico $s(r,t)$ com a temperatura, induzida pela lente térmica, deve considerar a mudança de espessura da região iluminada (setas menores), conforme ilustra a Fig. 3.7 [72].

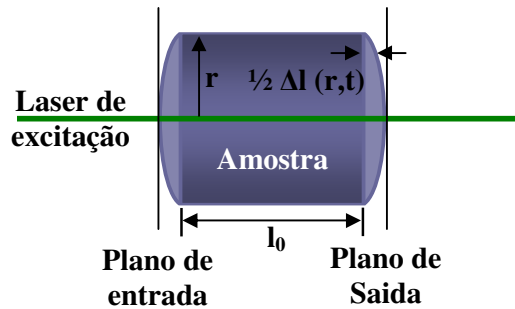


Fig. 3.7. Mudança do caminho óptico após a formação da lente térmica, iduzido pela linha de calor do feixe laser.

O presente modelo considera a geometria do arranjo experimental conforme ilustra a Fig. 3.8. Nesta configuração a sensibilidade aumenta com o aumento da razão entre os diâmetros dos feixes de prova e de excitação. Em um ponto remoto a intensidade do laser de prova, após passar pelo efeito de lente térmica, sofrerá uma variação.

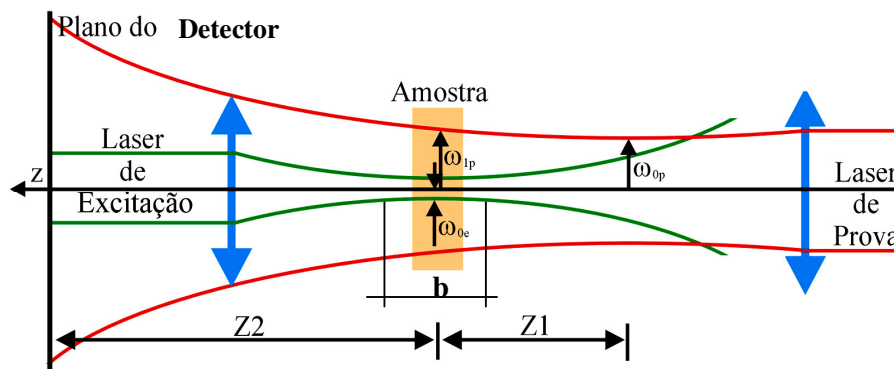


Fig. 3.8. Configuração experimental para espectroscopia de lente térmica no modo descasado.

Capítulo 3 - Métodos experimentais

A posição da cintura do feixe de prova é definida como sendo a origem do eixo z, ao passo que a amostra é posicionada na posição Z_1 . O plano do detector é posicionado em $Z_1 + Z_2$. O raio do feixe de prova em sua cintura é definido como ω_{0p} , e os raios dos feixes de prova e de excitação na amostra são respectivamente ω_{1p} e ω_{0e} .

No desenvolvimento do modelo as seguintes suposições foram adotadas:

- As dimensões da amostra devem ser maiores do que o raio do feixe do laser de prova e de excitação, para evitar os efeitos de borda;
- A espessura da amostra deve ser bem menor que a distância confocal do laser de prova, dada pela equação (3.1), para evitar que o diâmetro do feixe varie ao longo da espessura da amostra.

$$Z_c = \frac{b}{2} = \frac{\pi\omega_0^2}{\lambda} \quad (3.1)$$

Em que b é a distância entre os pontos de cada lado da cintura do feixe e Z_c é a distância confocal do feixe do laser, Fig. 18.

3.1.4 Determinação da intensidade do feixe de prova no detector

A medida do sinal de lente térmica é feita por meio da avaliação da variação temporal da intensidade do laser de prova no detector durante a

Capítulo 3 - Métodos experimentais

formação da LT. Assim, a propagação do feixe de prova na amostra pode ser considerada como segue:

Considerando, inicialmente, a amplitude do campo elétrico do feixe de prova no modo TEM_∞ que passa pela amostra antes da formação da LT como [76].

$$U_p(r, Z_1, t) = \sqrt{\frac{2P_p}{\pi}} \frac{1}{\omega_{1p}} \exp \left[-i \frac{\pi}{\lambda_p} \left(2Z_1 + \frac{r^2}{R_{1p}} \right) - \frac{r^2}{\omega_{1p}} \right] \quad (3.2)$$

em que P_p é a potência total do feixe de prova, R_{1p} é o raio de curvatura do mesmo na posição Z₁, Z₁ é a distância entre a posição da cintura do feixe de prova e o centro da amostra e λ_p é o comprimento de onda do laser de prova.

A amplitude complexa do feixe de prova que sai da amostra, após a formação da LT, está sujeita a uma diferença de fase Φ, e pode ser expressa como uma diferença de fase adicional, ou seja [76, 77].

$$U_p(r, Z_1, t) = B \exp \left[-i \left(\frac{\pi^2}{\lambda_p R_{1p}} + \Phi \right) - \frac{r^2}{\omega_{1p}^2} \right] \quad (3.3)$$

em que

$$B = \sqrt{\frac{2P_p}{\pi}} \frac{1}{\omega_{1p}} \exp \left(-i \frac{2\pi Z_1}{\lambda_p} \right) \quad (3.4)$$

Conforme mencionamos anteriormente, o tratamento utilizado para o feixe de prova que sai da amostra é realizado utilizando-se a teoria de

Capítulo 3 - Métodos experimentais

difração de Fresnel. No detector, a amplitude complexa do campo elétrico do feixe de prova é escrita como [76]:

$$U_p(r, Z_1 + Z_2, t) = \frac{i2\pi}{\lambda_p Z_2} \exp\left(-i \frac{2\pi}{\lambda_p} Z_2\right) \int_0^\infty U_p(r, Z_1, t) \exp\left(-i \frac{\pi r^2}{\lambda_p Z_2}\right) r dr \quad (3.5)$$

Em que $Z_1 + Z_2$ é a distância entre a posição da cintura do feixe de prova até o detector. Assumindo que

$$g = \left(\frac{r^2}{\omega_{1p}^2}\right) \quad (3.6)$$

$$C_1 = B \frac{i\pi\omega_{1p}^2}{\lambda_p Z_2} \exp\left(-i \frac{2\pi}{\lambda_p} Z_2\right) \quad (3.7)$$

teremos

$$U_p(r, Z_1, Z_2, t) = C_1 \int_0^\infty \exp\left\{-g - i \left[\frac{\pi}{\lambda_p} \left(\frac{\omega_{1p}^2}{R_{1p}} + \frac{\omega_{1p}^2}{Z_2}\right) g + \Phi\right]\right\} dg \quad (3.8)$$

Como o feixe é gaussiano, podemos escrever:

$$\omega_{1p}^2 = \omega_{0p}^2 \left[1 + \left(\frac{Z_1}{Z_c}\right)^2\right] \quad (3.9)$$

$$R_{1p} = \frac{(Z_1^2 + Z_c^2)}{Z_1} \quad (3.10)$$

assim

$$\frac{\pi\omega_{1p}^2}{\lambda_p} \left(\frac{1}{R_{1p}} + \frac{1}{Z_2}\right) = \frac{Z_1}{Z_c} + \frac{Z_c}{Z_2} \left[1 + \left(\frac{Z_1}{Z_c}\right)^2\right] = V' + \frac{Z_c}{Z_2} (V'^2 + 1) = V \quad (3.11)$$

sendo que

$$V' = \frac{Z_1}{Z_c} \quad (3.12)$$

considerando $Z_2 \gg Z_c$ então $V \cong V'$

Capítulo 3 - Métodos experimentais

Sendo assim podemos reescrever a equação (3.8) da seguinte forma,

$$U_p(r, Z_1 + Z_2, t) = C_1 \int_0^\infty \exp[-(1+iV)g] \exp(-i\Phi) dg \quad (3.13)$$

para resolver analiticamente a integral acima, temos que considerar a seguinte aproximação:

$$\exp(-i\Phi) \approx 1 - i\Phi \quad (3.14)$$

em que $\Phi \ll 1$. Logo a integral fica:

$$U_p(r, Z_1 + Z_2, t) = C_1 \int_0^\infty (1 - i\Phi) \exp[-(1+iV)g] dg \quad (3.15)$$

definindo

$$m = \left(\frac{\omega_{1p}}{\omega_{0e}} \right)^2 \quad (3.16)$$

m é o quadrado da razão entre os raios dos feixes de prova e de excitação na amostra.

A diferença de fase do feixe de prova é obtida a partir da solução da equação de difusão de calor, e pode ser escrita como [72, 78]

$$\Phi = \frac{\theta}{t_c} \int_0^t \frac{1}{1 + \frac{2t'}{t_c}} \left[1 - \exp\left(-\frac{2mg}{1 + \frac{2t'}{t_c}} \right) \right] dt' \quad (3.17)$$

em que t_c (tempo de formação da lente térmica) é dado por

$$t_c = \frac{\omega_{0e}^2}{4D} \quad (3.18)$$

em que D é a difusividade térmica da amostra.

O parâmetro θ é definido como:

$$\theta = -\frac{P_e A_e l_0}{k \lambda_p} \left(\frac{ds}{dT} \right)_{LT} \quad (3.19)$$

Capítulo 3 - Métodos experimentais

Em que A_e é o coeficiente de absorção óptica, P_e é a potência do laser de excitação, k é a condutividade térmica, λ_p é o comprimento de onda do laser de prova, l_0 é a espessura da amostra e $(ds/dT)_{LT}$ é o coeficiente de temperatura do caminho óptico no comprimento de onda do laser de prova.

Substituindo a equação (3.17) em (3.15), e integrando em g e t' . O resultado da intensidade do centro do feixe de prova no detector é

$$I(t) = \left| U_p(r, Z_1 + Z_2, t) \right|^2,$$
$$I(t) = I(0) \left\{ \left[1 - \frac{\theta}{2} \tan^{-1} \left(\frac{2mV}{\left((1+2m)^2 + V^2 \right) \left(\frac{t_c}{2t} \right) + 1 + 2m + V^2} \right) \right]^2 \right\} \quad (3.20)$$

em que $I(0)$ é o valor de $I(t)$ quando t ou θ são iguais à zero.

$$\text{Lembrando que: } m = \left(\frac{\omega_l}{\omega_{0e}} \right); V = \frac{Z_1}{Z_C} \quad (3.21)$$

A equação (3.20), que descreve a variação do sinal de LT no detector, é a equação de ajuste para os dados experimentais de LT na configuração descasada. Os parâmetros que podem ser obtidos do ajuste são θ e t_c , a partir dos quais as propriedades ópticas e térmicas das amostras podem ser avaliadas, uma vez que o parâmetro θ depende dos valores da condutividade térmica, do coeficiente de absorção óptica, e do coeficiente de temperatura do caminho óptico. A Fig. 3.9 mostra uma curva do transiente de lente térmica, obtido para a amostra de vidro TeLi-00 com o ajuste teórico dado pela equação (3.20) (linha sólida).

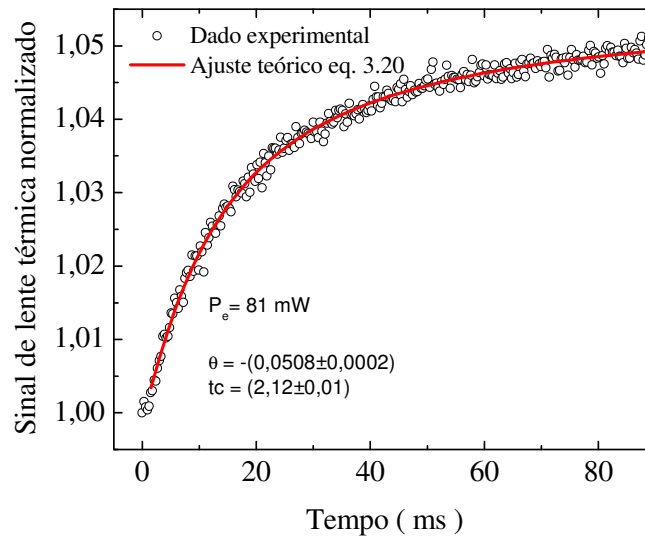


Fig. 3.9. Sinal típico de lente térmica obtido para o vidro TeLi-00. $P_e = 81 \text{ mW}$.

3.2 Calor específico

As equações finais da LT mostram que os parâmetros determinados estão relacionados com as propriedades térmicas da amostra, tais como, difusividade térmica, condutividade térmica e calor específico (c_p), uma vez que $k = D\rho c_p$, com ρ sendo a densidade de massa da amostra. Desta forma, como realizamos medidas de calor específico nas amostras estudadas neste trabalho, uma breve descrição do método utilizado para as medidas, que foram realizadas em função da temperatura, será apresentada.

O calor específico de materiais em função da temperatura pode ser determinado por várias técnicas, dependendo do intervalo de temperatura, da quantidade de amostra e da resolução necessária para a determinação

Capítulo 3 - Métodos experimentais

das transições de fase que podem ocorrer. Entre as técnicas, o método adiabático caracteriza-se por não haver troca de calor entre o reservatório térmico e a vizinhança. Neste caso, uma quantidade de energia ΔQ , ou seja, um pulso de calor é cedido ao sistema (substrato + amostra) e um sensor de temperatura registra a mudança ΔT na amostra que está presa ao substrato. O método de calorimetria AC por sua vez utiliza-se de um vínculo térmico entre o reservatório térmico e o substrato, ou seja, este método considera as trocas de calor entre o reservatório e o substrato. Outra técnica usada é a calorimetria de relaxação térmica (CRT), que é o método utilizado para as medidas de calor específico deste trabalho.

3.2.1 Calorimetria de relaxação térmica (CRT)

Em 1972 Bachman [79] e colaboradores desenvolveram um novo método para o estudo da capacidade calorífica específica ou calor específico de materiais, a calorimetria de relaxação térmica. O método permite controlar o tempo da relaxação interna da amostra, sendo que os experimentos podem ser realizados em grandes intervalos de temperatura. O calor específico pode ser determinado a partir da análise do tempo de relaxação térmica da amostra.

Considere-se inicialmente o sistema substrato-amostra, fios de sustentação-reservatório térmico em temperatura T_0 , como mostrado na Fig. 3.10. Ao aplicarmos um pulso de calor no substrato através do feixe

Capítulo 3 - Métodos experimentais

de luz emitido pelo laser, parte da energia será absorvida pelo substrato induzindo uma diferença de temperatura entre o conjunto substrato-amostra e o reservatório térmico. Parte desta energia será conduzida para o reservatório pelos fios, ar e radiação. Assim temos.

$$P = C \frac{d\Delta T}{dt} + K\Delta T \quad (3.22)$$

em que P é a potência total absorvida, C é a capacidade térmica do sistema, K é a condutância efetiva total do sistema e ΔT é a diferença de temperatura entre o conjunto substrato-amostra e o reservatório térmico.

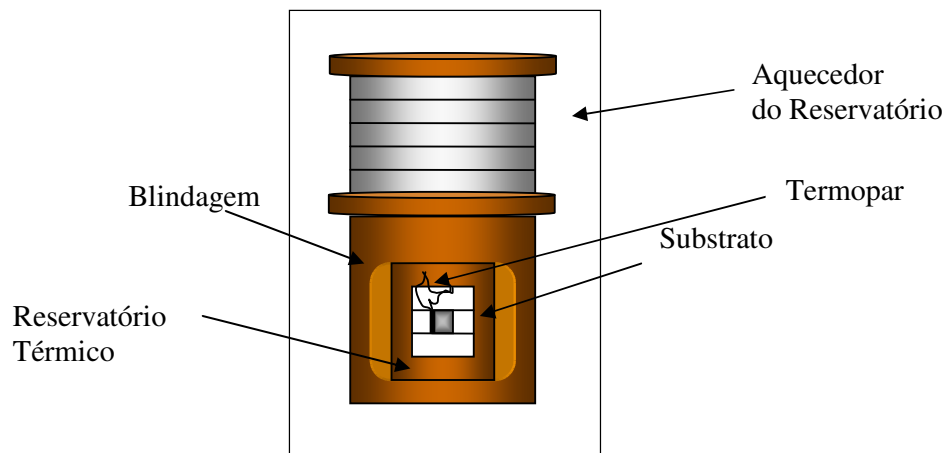


Fig. 3.10: Montagem esquemática do reservatório térmico, substrato e sensores de temperatura.

À medida que o laser fornece energia para o sistema, a diferença de temperatura entre o substrato e o reservatório térmico aumenta, conforme prevê a equação abaixo:

$$\Delta T = \Delta T_{\max} \left[1 - e^{-t/\tau} \right] \quad (3.23)$$

Capítulo 3 - Métodos experimentais

Após um intervalo de tempo t , o sistema entra em regime estacionário, no qual toda potência absorvida pelo substrato será conduzida ao reservatório térmico. A diferença de temperatura ficará estável. Nesta condição tem-se:

$$P = K\Delta T_{\max} \quad (3.24)$$

Ao interromper a luz do laser, apenas a energia acumulada no sistema ($C\Delta T$) será conduzida. Portanto, com $P = 0$, tem-se:

$$C \frac{d\Delta T}{dt} + K\Delta T = 0 \quad (3.25)$$

À medida que o vínculo térmico conduz o calor, a diferença de temperatura entre o conjunto substrato-amostra e o reservatório diminui conforme a equação abaixo:

$$\Delta T = \Delta T_{\max} e^{-t/\tau} \quad (3.26)$$

Na qual o tempo de relaxação τ é dado por:

$$\tau = \frac{C}{K} \quad (3.27)$$

A Fig. 3.11 mostra a curva típica de decaimento $\Delta T(t) \times t$, para o substrato e para o sistema com uma amostra de alumínio. Utilizando o ajuste destas curvas de decaimento de temperatura, com a equação (3.26) podemos determinar o valor do tempo de relaxação (τ) e da variação da temperatura ΔT_{\max} , tanto para o substrato quanto para o sistema

Capítulo 3 - Métodos experimentais

substrato-amostra. A capacidade térmica (C) do sistema com e sem amostra é dada por [47,48].

$$C = \tau K = \frac{\tau P}{\Delta T_{\max}} \quad (3.28)$$

Conhecendo a massa (M) da amostra a ser medida, a potência absorvida e utilizando uma amostra padrão, podemos obter o calor específico.

$$C_{\text{amostra}} = \frac{C_{\text{sistema}} - C_{\text{substrato}}}{\text{Massa}_{\text{amostra}}} \quad (3.29)$$

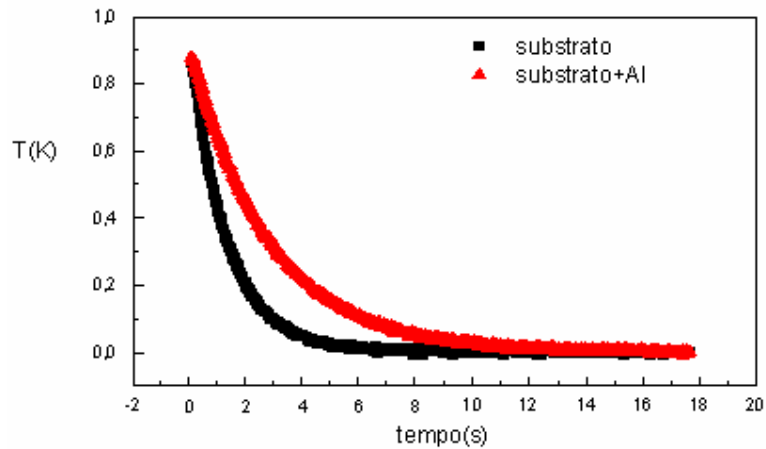


Fig. 3.11: Transiente típico do decaimento da temperatura entre o sistema substrato-amostra e reservatório térmico.

3.3 Interferometria óptica

Nos parâmetros ajustáveis da espectroscopia de lente térmica, podemos observar que o termo de diferença de fase (θ) induzida pelo laser de excitação ao passar pela amostra, carrega informação a respeito da variação do caminho óptico, o termo do ds/dT . O termo ds/dT é um dos mais importantes na caracterização e no desenvolvimento de novos materiais a

Capítulo 3 - Métodos experimentais

serem utilizados na indústria óptica, uma vez que os novos materiais poderão estar sujeitos a grandes variações de temperatura. O parâmetro ds/dT , por sua vez, carrega informações sobre o índice de refração (n), o coeficiente de expansão térmica (α), a polarizabilidade eletrônica (ϕ) e o coeficiente térmico do índice de refração dn/dT . Estas informações são utilizadas pelos pesquisadores no sentido de otimizar tais propriedades para aplicações específicas, partindo de modificações nas composições desses novos materiais.

Neste trabalho usaremos a técnica de interferometria óptica (em detalhes a seguir) para a determinação do ds/dT em função da temperatura, como uma técnica complementar à espectroscopia de lente térmica, para melhor compreensão das propriedades térmicas e ópticas dos materiais a serem analisados. Conforme mencionado anteriormente, denominaremos de $\left(\frac{ds}{dT}\right)_{10}$ este parâmetro medido via interferometria óptica.

3.3.1 O coeficiente térmico do caminho óptico $(ds/dT)_{10}$

Para alguns materiais sujeitos a grandes variações de temperatura, como meios ativos para lasers de estado sólido, janelas ópticas, espelhos para telescópios, etc., é necessário conhecer o termo do ds/dT em função da temperatura, uma vez que muitos destes materiais têm sua utilização em um determinado intervalo de temperatura [80,81]. Para o caso de lasers de estado sólido, é necessário que o ds/dT seja baixo, da ordem de 10^{-6} K^{-1}

Capítulo 3 - Métodos experimentais

e que seja pouco sensível as variações de temperatura, de modo a evitar autofocalização do laser. Já os materiais utilizados como dispositivos fotônicos e chaves ópticas devem ter altos valores de ds/dT de modo a induzir modulação [82].

Embora o ds/dT seja um dos parâmetros mais importantes na caracterização de materiais ópticos, ele não é uma propriedade intrínseca do material. Pois depende do tipo de sistema em que está sendo medido e de como a variação térmica é induzida. Se a variação térmica for induzida por um laser, na qual este produz um aquecimento somente em uma “linha”, o material irá sofrer um aquecimento não uniforme, dependendo do perfil de intensidade do laser. Isto pode gerar efeitos como stress-óptico que devem ser levados em consideração nos cálculos da variação do caminho óptico [83]. Se a variação térmica na amostra for induzida de maneira uniforme, o termo de stress-óptico pode ser desprezado.

O coeficiente térmico do caminho óptico ds/dT é obtido derivando o caminho óptico S em função da temperatura, sendo que o caminho óptico é definido como a distância percorrida pela luz em um sistema óptico ao longo de um caminho c [83], ou seja

$$S = \int_c n dL \quad (3.30)$$

em que n é o índice de refração e l a espessura. Para um sistema simples em que um feixe de luz atravessa uma placa de material isotrópico, transparente, de espessura L e índices de refração n uniforme, o caminho óptico é dado por

Capítulo 3 - Métodos experimentais

$$S = nL \quad (3.31)$$

Quando induzimos uma variação no caminho óptico, por um aumento uniforme na temperatura do material, temos o que chamamos de coeficiente térmico do caminho óptico, que é obtido derivando o comprimento do caminho óptico S de um determinado sistema em relação à temperatura. Vale a pena ressaltar que tanto o índice de refração do material quanto à espessura são dependentes da temperatura. Para sistemas mais simples, o coeficiente térmico do caminho óptico dS/dT é obtido derivando a equação (3.31) em relação a T , como segue abaixo

$$\frac{dS}{dT} = L \frac{dn}{dT} + n \frac{dL}{dT} \quad (3.32)$$

Dividindo a equação (3.32) por L , tem-se.

$$\frac{1}{L} \frac{dS}{dT} = \frac{dn}{dT} + n \frac{1}{L} \frac{dL}{dT} \quad (3.33)$$

na qual podemos definir $\frac{ds}{dT} = \frac{1}{L} \frac{dS}{dT}$, e usando o coeficiente de expansão

linear α , dado por $\alpha = \frac{1}{L} \frac{dL}{dT}$, podemos escrever a equação (3.33) como

$$\frac{ds}{dT} = n\alpha + \frac{dn}{dT} \quad (1.34)$$

A partir deste exemplo podemos verificar que a variação no comprimento do caminho óptico do sistema, induzida por uma variação térmica, depende do índice de refração, do coeficiente de expansão térmica linear e do coeficiente térmico do índice de refração (dn/dT).

3.3.2 Interferência de dois feixes em uma placa paralela

Para tratar a interferência de dois feixes, vamos considerar 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 Fig. 3.12:

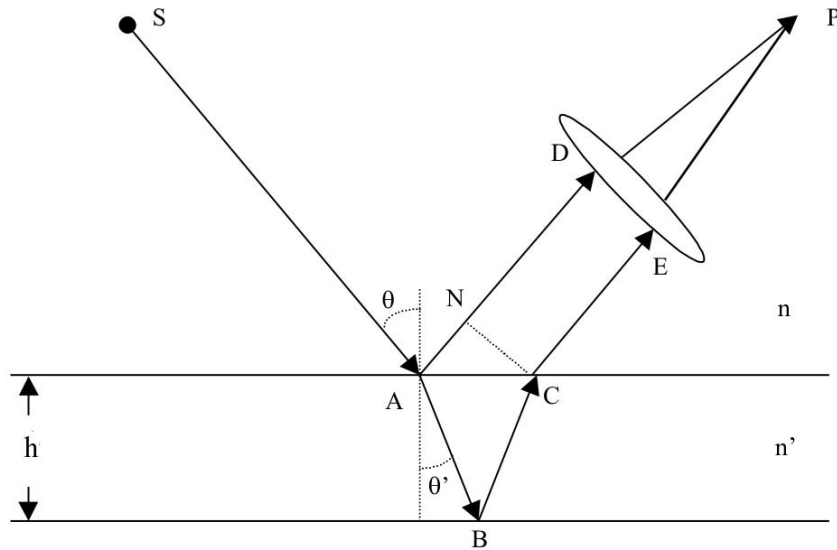


Fig. 3.12: Placa plana paralela iluminada por um feixe de luz ilustrando a reflexão e a formação de franjas de interferência em um ponto P.

A diferença de caminho óptico é dada por

$$\Delta s = n'(AB + BC) - nAN \quad (3.35)$$

Capítulo 3 - Métodos experimentais

na qual n' e n são os índices de refração da placa e da vizinhança (do meio). Sendo h a espessura da placa, θ e θ' são os ângulos de incidência e refração, tem-se:

$$AB = BC = \frac{h}{\cos \theta'} \quad (3.36)$$

$$AN = AC \cos \theta = 2h \tan \theta' \sin \theta \quad (3.37)$$

Usando a lei de Snell

$$n' \sin \theta' = n \sin \theta \quad (3.38)$$

Assim, a diferença de caminho óptico é dada por,

$$\Delta s = 2n'h \cos \theta' \quad (3.39)$$

e a correspondente diferença de fase é

$$\delta = \frac{4\pi}{\lambda_0} n'h \cos \theta' \quad (3.40)$$

A intensidade no padrão das franjas varia de acordo com a equação $I = I_1 + I_2 + 2\sqrt{I_1 I_2} \cos \delta$ (em que I , é a intensidade total de luz que chega ao ponto P da Fig), ou seja, para o caso particular de máximos de intensidade temos:

$$2n'h \cos \theta' = m\lambda_0, m = 0, 1, 2, \dots \quad (3.41)$$

e para os mínimos de intensidade

$$2n'h \cos \theta' = m\lambda_0, m = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2} \quad (3.42)$$

na qual m é o número de ordem da franja de interferência. É importante ressaltar que o número m é proporcional à diferença de caminho óptico, podendo assumir qualquer valor para intensidades intermediárias.

3.3.3 Princípios de medidas do $(ds/dT)_{IO}$

Para a montagem experimental deste trabalho foi utilizado o princípio de reflexão em uma placa paralela [42]. Em que podemos escrever a diferença de caminho óptico como

$$\Delta s = 2nL \cos \theta' = m\lambda \quad (3.43)$$

Para um ângulo de incidência pequeno, podemos escrever:

$$s = nL = \frac{\lambda}{2} m \quad (3.44)$$

na qual $s = \Delta s / 2$. Derivando em relação à temperatura T e dividindo por L , tem-se:

$$\frac{1}{L} \left(\frac{ds}{dT} \right) = \left(\frac{dn}{dT} \right) + n\alpha = \frac{\lambda}{2L} \left(\frac{dm}{dT} \right) \quad (3.45)$$

Capítulo 3 - Métodos experimentais

em que $\alpha = \frac{1}{L} \left(\frac{dL}{dT} \right)$ que é o coeficiente linear de expansão térmica, na direção de propagação do feixe laser incidente.

Definindo $\frac{1}{L} \left(\frac{ds}{dT} \right) = \left(\frac{ds}{dT} \right)_{10}$, podemos escrever (3.45) como

$$\left(\frac{ds}{dT} \right)_{10} = n\alpha + \left(\frac{dn}{dT} \right) = \frac{\lambda}{2} \left(\frac{dm}{dT} \right) \quad (3.46)$$

A Fig. 3.13 mostra o número de franjas em função da temperatura para a amostra de vidro telureto TeLiTi-05. O gráfico menor mostra o padrão das franjas de interferência (ou interferograma) obtido em função do aquecimento da amostra.

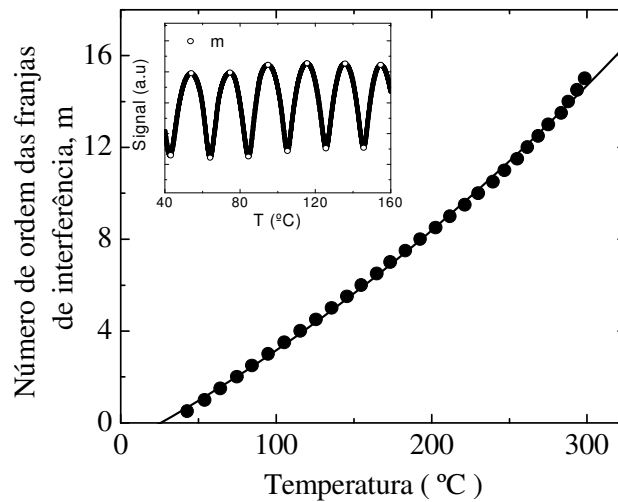


Fig. 3.13: Número de franjas m em função da temperatura para o vidro TeLiTi-5. O gráfico no detalhe da figura mostra as curvas do interferograma em função do aquecimento da amostra.

CAPÍTULO 4

4 Condições experimentais adotadas

Nesta parte do trabalho passaremos a discutir o procedimento experimental para a utilização das principais técnicas. Serão apresentadas na seguinte seqüência: 1) Espectroscopia de lente térmica [71,72]. 2) Calorimetria de relaxação térmica [47,48]. 3) Interferometria óptica [42]. A partir destas três técnicas determinaremos respectivamente os valores da difusividade térmica, do calor específico do $(ds/dT)_{LT}$ e do $(ds/dT)_{IO}$ para as amostras deste trabalho.

4.1 Espectroscopia de lente térmica

A Fig. 4.1 mostra o arranjo experimental utilizado nas medidas de lente térmica, em que foi usado: um laser de excitação, um laser de prova, um obturador, duas lentes convergentes, cinco espelhos, uma unidade de aquecimento, um controlador de temperatura para a unidade de aquecimento, dois fotodiodos, dois filtros posicionados na frente dos fotodiodos; um “pinhole” que é um orifício com aproximadamente 2 mm; um osciloscópio digital e um microcomputador.

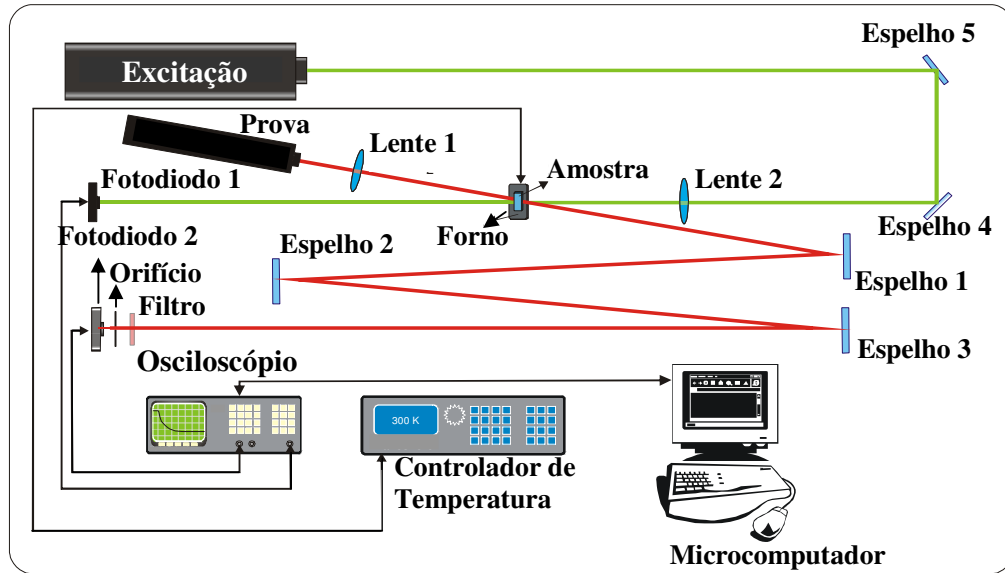


Fig. 4.1: Configuração Experimental da LT modo descasado para medidas em função da temperatura e de um campo elétrico externo aplicado, com $\lambda_e = 514 \text{ nm}$ e $\lambda_p = 632,8 \text{ nm}$.

Para o experimento acima foram utilizados:

- Laser de Argônio marca Coherent, modelo Innova 90 Plus, com potência total de 6 Watts, utilizado como laser de excitação o comprimento de onda (λ_e) foi de 514,5;
- Laser de He – Ne marca JDS Uniphase, com 2 mW de potência, empregado como laser de prova com comprimento de onda (λ_p) de 632,8 nm.

Usamos também um controlador de temperatura marca Lake Shore modelo 340, que permite obter estabilidade térmica na escala de milésimos de grau. A unidade de aquecimento usada para fazer as medidas em função da temperatura é equipada com 6 resistores cerâmicos de 150 Ω . O osciloscópio utilizado é da marca Hewlett-Packard (HP), modelo 54615B, 500Mhz, equipado com memória para

Capítulo 4 - Condições experimentais

armazenamento de dados. Os fotodiodos utilizados possuem resposta linear à variação da intensidade de luz com tempo de resposta na escala de micro-segundos. O fotodiodo 1 foi utilizado como gatilho para o osciloscópio iniciar a aquisição de dados a partir do início da formação da lente térmica.

Para a realização das medidas em função da temperatura foi utilizada a mesma unidade de aquecimento (forno de resistores cerâmicos), conforme mostrado na Fig. 4.2. O orifício para a passagem dos lasers tem diâmetro de 4 mm.

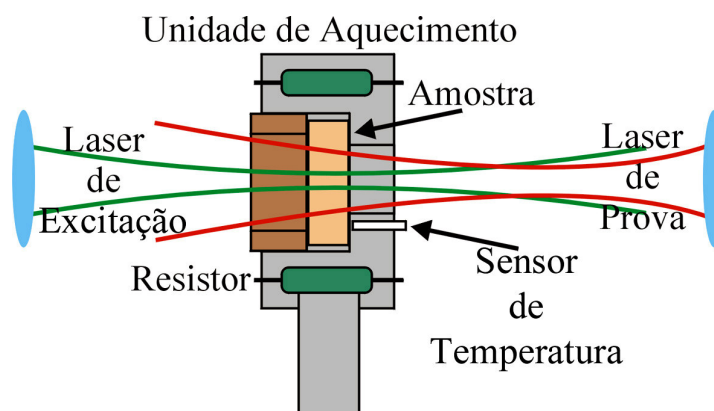


Fig. 4.2. Representação da unidade de aquecimento.

O intervalo de temperatura de medida para as amostras de vidro telureto foi entre 18 e 380 °C, enquanto que para a amostra de PLZT este intervalo variou entre 22 e 375 °C. Transladores XY nas lentes 1 e 2 permitiram a obtenção do alinhamento dos dois feixes. A montagem experimental foi posicionada em uma mesa óptica, Melles Griot, de dimensões de 1,8 m x 2,0 m. Para que o laser pudesse atingir a amostra

Capítulo 4 - Condições experimentais

de forma controlada, foi usado um obturador da marca Melles Griot, que é acionado por sinais digitais vindos da porta de comunicação paralela do micro-computador. Para a aquisição de dados foi utilizada uma placa de comunicação do tipo GPIB (Ziathec padrão IEEE488) comandada por um programa de aquisição de dados executado no ambiente gráfico do Windows, programa este que foi desenvolvido por nosso grupo, mais especificamente pelo professor José Roberto Dias Pereira.

O laser de prova após passar pela amostra foi desviado pelos espelhos 1, 2 e 3 para atingir o fotodiodo conectado ao sistema de aquisição de dados. O fotodiodo 2 foi posicionado atrás de um filtro interferencial centrado em 632,8 nm para impedir que o laser de argônio contribuísse para o sinal. Um disco com orifício circular de aproximadamente 2 mm de abertura foi posicionado em frente ao fotodiodo 2, fazendo com que somente o centro do feixe do laser de prova fosse monitorado.

Para a realização do experimento devemos seguir os seguintes passos:

Primeiramente devemos posicionar a amostra na cintura do feixe laser de excitação e a aproximadamente 10 cm da cintura do laser de prova, ou seja, próximo sua posição confocal, conforme mostra a Fig. 18. Em seguida devemos alinhar o centro do laser de prova de modo que este passe pelo orifício circular. Com a utilização do espelho 3 o sinal é então maximizado. O próximo passo é fazer com que o laser de excitação passe pela amostra, de modo que este atinja o centro do laser de prova. Este

Capítulo 4 - Condições experimentais

procedimento é feito com a lente 2. Para verificar se o laser de excitação está devidamente alinhado devemos fazer a seguinte observação: caso a amostra apresente $(ds/dT)_{LT}$ negativo o sinal no fotodiodo irá diminuir, pois o sinal de lente térmica é divergente. Assim se o sinal aumentar significa que $(ds/dT)_{LT}$ é positivo e a lente térmica é convergente. Então, para termos um bom alinhamento devemos maximizar o sinal do laser de prova após passar pela lente térmica quando $(ds/dT)_{LT}$ for positivo e minimizá-lo quando o mesmo for negativo. Este procedimento é feito com a lente 2. Obtido o alinhamento, o experimento no modo transiente poderá ser realizado automaticamente com o controle eletrônico do programa de aquisição.

Para a realização das medidas de lente térmica em função do campo elétrico aplicado (amostra de PLZT 10/65/35), foi seguido o mesmo procedimento experimental utilizado para as medidas em função da temperatura. A inovação apresentada para estas medidas foi à utilização de uma fonte de tensão, mostrada na Fig. 26. O intervalo de variação da tensão para a fonte em questão é de 0 a 4,5 KV. No lugar da unidade de aquecimento utilizou-se um suporte com dois contatos elétricos que foram ligados a fonte de tensão. Os contatos na amostra foram feitos com tinta prata. O campo elétrico aplicado na amostra teve uma variação de 0 a 1200 KV/m. As medidas em função do campo elétrico foram realizadas na temperatura ambiente.

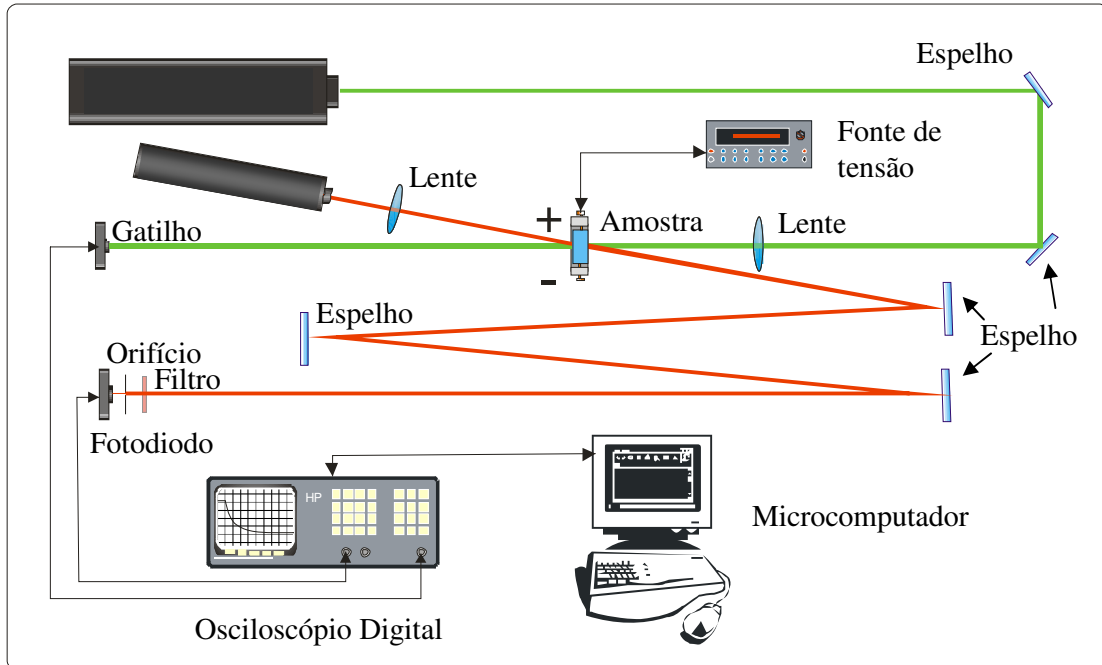


Fig.4.3. Arranjo experimental para as medidas de lente térmica em função do campo elétrico aplicado.

4.1.1 Determinação dos parâmetros geométricos do sistema

Uma vez obtida a curva experimental do transiente de lente térmica, para a utilização da equação (3.20) nos ajustes dos dados experimentais devemos determinar os valores dos parâmetros geométricos m e V . Estes parâmetros são obtidos através de um experimento independente, no qual um orifício de aproximadamente $25 \mu\text{m}$ de diâmetro é posicionado na frente de um fotodiodo, conforme mostra a Fig. 4.4. Deste modo podemos monitorar a intensidade do centro do feixe do laser em várias posições ao longo do eixo z .

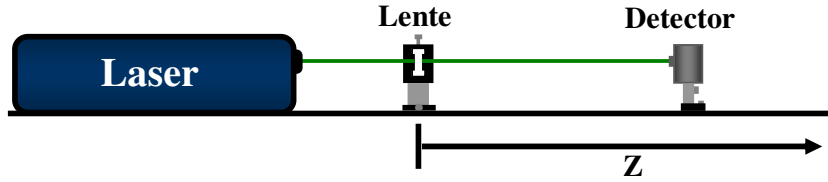


Fig 4.4. Arranjo experimental para determinação dos parâmetros geométricos, Z_c , Z_0 , m e V .

A intensidade gaussiana de um feixe laser no modo TEM_{00} (modo fundamental) ao longo do eixo Z pode ser expressa por [75]:

$$I(r) = \frac{2P}{\pi\omega^2(Z)} \exp\left[-\frac{2r^2}{\omega^2(Z)}\right] \quad (4.1)$$

em que

$$\omega^2(Z) = \omega_0^2 \left[1 + \left(\frac{Z}{Z_c} \right)^2 \right] \quad (4.2)$$

$\omega^2(Z)$ descreve a divergência do laser ao longo do eixo Z . P é a potência do feixe, ω_0 é o raio do feixe na cintura ($Z = Z_0$) e r é a coordenada radial. O diâmetro do orifício deve ser muito menor que o diâmetro do feixe laser, permitindo que somente o centro do feixe atinja o detector. Desta forma a potência no detector pode ser dada como:

$$P_{\text{det}} = 2\pi \int_0^{\delta} I(r) r dr \approx \frac{2P\delta^2}{\omega^2(Z)} \quad (4.3)$$

Capítulo 4 - Condições experimentais

$$\left[\delta^2 \ll \omega^2(Z) \right] \quad (4.4)$$

em que δ é o raio do orifício.

Trocando Z por $(Z - Z_0)$, nas equações. (4.2) e (4.3), temos:

$$\omega^2(Z - Z_0) = \omega_0^2 \left[1 + \left(\frac{Z - Z_0}{Z_c} \right)^2 \right] \quad (4.5)$$

e

$$P_{\text{det}}(Z - Z_0) \approx \frac{2P\delta^2}{\omega^2(Z - Z_0)} \quad (4.6)$$

$$\left[\delta^2 \ll \omega^2(Z - Z_0) \right] \quad (4.7)$$

Substituindo a equação 4.5 na equação 4.6 temos

$$P_{\text{det}}(Z - Z_0) \approx \frac{2P\delta^2 / \omega_0^2}{1 + [(Z - Z_0) / Z_c]^2} \quad (4.8)$$

$$\left[\delta^2 \ll \omega^2(Z - Z_0) \right] \quad (4.9)$$

em que $\frac{2P\delta^2}{\omega_0^2}$ é uma constante que depende do feixe laser usado no experimento e da área de incidência no detector. Z_0 é a posição da cintura do feixe; ω_0 é o raio da cintura do feixe laser e Z_c é a distância confocal do laser.

A equação (4.8) pode ser usada para realizar o ajuste dos dados experimentais que foram obtidos ao longo do eixo Z para fornecer os valores de Z_0 , Z_c e $2P\delta^2 / \omega_0^2$. Em que

$$Z_c = \frac{\pi\omega_0^2}{\lambda} \quad (4.10)$$

Capítulo 4 - Condições experimentais

λ é o comprimento de onda do laser. Assim, pode-se determinar ω_0 . Nas Figuras 4.5 e 4.6 temos a distribuição de intensidade dos lasers de prova e de excitação, com os respectivos ajustes dos dados experimentais.

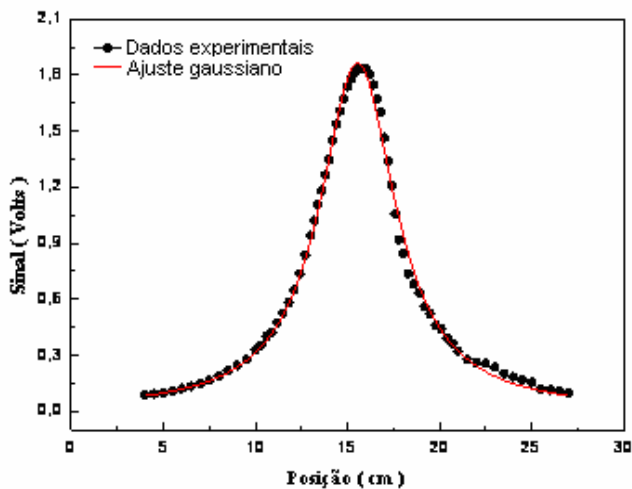


Fig. 4.5. Perfil de intensidade do laser de HeNe em 632,8 nm.

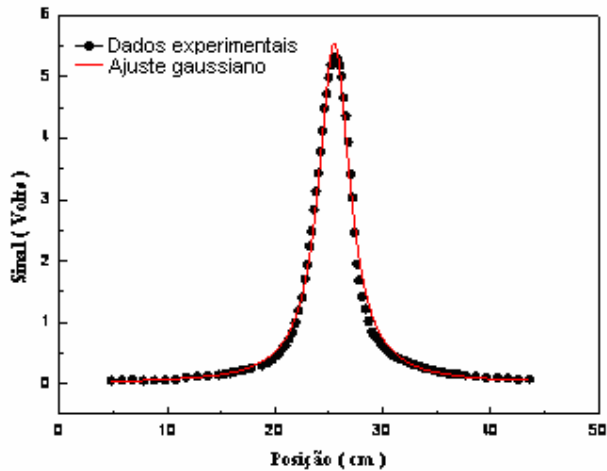


Fig. 4.6. Perfil de intensidade do laser de argônio em 514,5 nm.

Podemos utilizar o valor de Z_c que foi encontrado na equação (4.10), para calcular os raios dos lasers de excitação e de prova na amostra.

Capítulo 4 - Condições experimentais

Os valores encontrados foram: $\omega_{0e} = (48.5 \pm 0.5) \mu\text{m}$,
 $\omega_{1p} = (201,14 \pm 0,01) \mu\text{m}$, $Z_c = (1,44 \pm 0,01) \text{cm}$, $Z_1 = (3,60 \pm 0,01) \text{cm}$, $m = 17.2 \pm 0.1$,
 $V = 2.5 \pm 0.1$.

4.2 Montagem experimental para as medidas de calorimetria por relaxação térmica

As medidas de calor específico em função da temperatura foram realizadas a partir de um reservatório térmico de cobre, no qual um substrato de prata é acoplado através de fios de cobre. Para minimizar as perdas de calor por radiação uma blindagem de cobre foi utilizada para isolar o conjunto substrato e a amostra, conforme mostra a Fig. 4.7.

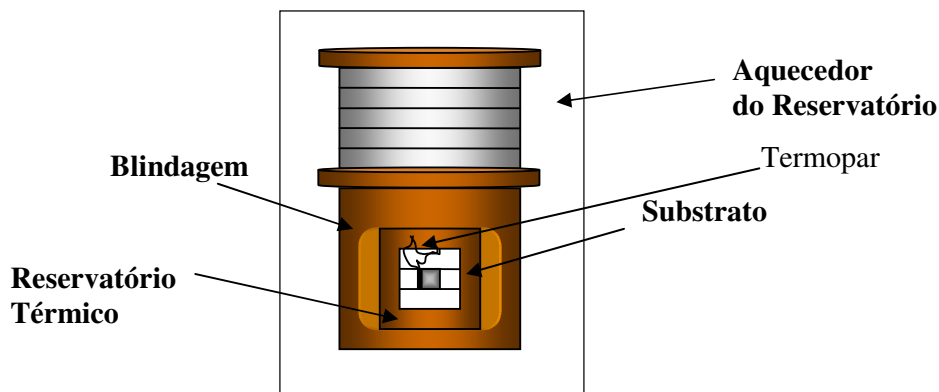


Fig. 4.7. Representação esquemática do reservatório térmico

Antes de realizarmos os experimentos devemos calibrar o sistema para saber o valor da potência do laser que chega ao substrato. Para isto devemos fazer a aquisição de uma curva de transiente a uma temperatura conhecida, para o substrato com uma amostra padrão e depois para o

Capítulo 4 - Condições experimentais

substrato sem amostra. Feito isto se determina o valor de ΔT (variação da temperatura) tanto para o substrato com a amostra padrão quanto para o substrato sem a amostra padrão. Os valores de τ (tempo de relaxação térmica) para o substrato sem amostra e para o substrato com amostra também são determinados a partir destes transientes. Uma vez conhecido os valores de ΔT e τ tanto para o substrato com amostra quanto para o substrato sem amostra, podemos determinar os valores de ΔT e τ da amostra. Como a amostra utilizada para calibração da potência é uma amostra cujo valor da capacidade calorífica já é conhecido, e os valores de ΔT e τ já foram determinados, então o valor da potência do laser que chega ao substrato é obtido pela equação (3.29).

O sistema de aquecimento é controlado por um controlador de temperatura marca Lake Shore modelo 340. Este por sua vez é controlado por um programa de aquisição específico desenvolvido por nosso grupo. Este procedimento foi adotado para as medidas de calor específico em altas temperaturas, ou seja, no intervalo entre a temperatura ambiente até aproximadamente 307 °C. Para a leitura da temperatura usamos um sensor PT100 fixo ao reservatório e ligado ao controlador de temperatura.

Para aquecer o substrato usamos um laser de diodo com $\lambda = 632,8$ nm e potência variável até 10 mW, marca Coherent, modelo 31-1050. O feixe de luz ao incidir no sistema substrato-amostra provoca uma diferença de temperatura entre o sistema e o reservatório (ΔT). Essa diferença de temperatura é medida em configuração diferencial por um termopar que está conectado a um nanovoltímetro da marca Keithley,

Capítulo 4 - Condições experimentais

modelo 2182. Este por sua vez é controlado pelo microcomputador. Quando o feixe do laser atinge o substrato ocorre um aumento do sinal e quando o feixe é interrompido, o sinal no nanovoltímetro diminui, gerando uma curva de decaimento em função do tempo. Estes transientes são transferidos para o microcomputador por uma placa de comunicação do tipo GPIB (Keithley padrão IEEE488). Os ajustes dos dados obtidos permitem a obtenção do calor específico do material.

A Fig. 4.8 mostra a configuração experimental adotada. Relembrando que para as medidas em alta temperatura o reservatório térmico foi envolvido por uma blindagem externa de aço inox.

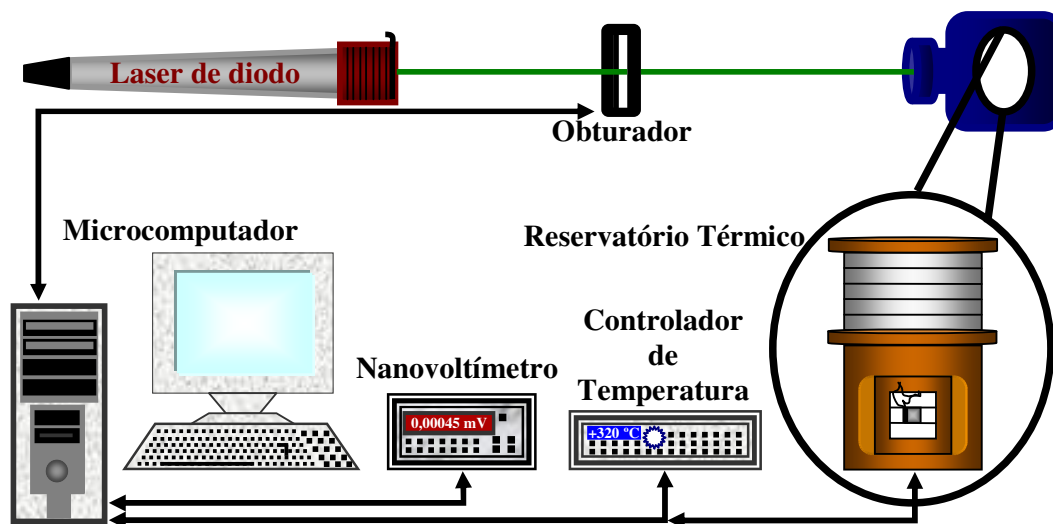


Fig. 4.8. Representação esquemática da configuração experimental para as medidas de calor específico.

Os valores do calor específico em função da temperatura foram obtidos a partir de uma média de seis curvas de relaxação para cada temperatura ajustada. As medidas de calor específico da cerâmica PLZT,

em baixas temperaturas foram realizadas no Instituto de Física da Unicamp, em um equipamento comercial PPMS.

4.3 Montagem experimental para as medidas de interferometria óptica

Na montagem experimental mostrada na Fig. 4.9, utilizamos um laser de He-Ne ($\lambda=632,8$ nm) não-polarizado como fonte de luz. O feixe do laser é expandido por uma lente convergente, de foco de 10 cm, colocada a 15 cm do laser, incidindo na amostra que está posicionada dentro de um forno resistivo, a uma distância de aproximadamente 30 cm da lente. O feixe incide quase que perpendicularmente à amostra ($\theta \approx 0,8^\circ$ em relação ao ângulo normal à superfície da amostra), de modo que a reflexão da primeira superfície da amostra venha a interferir com a reflexão da segunda superfície. As duas reflexões ainda são expandidas em uma lente convergente, de foco de 3 cm, até atingirem o fotodiodo, que tem um diâmetro de 3 mm e está a uma distância de 20 cm da lente. Desta forma, o espaçamento entre as franjas no fotodiodo é de aproximadamente 5 mm, de modo que a intensidade entre máximos e mínimos seja bem definida. É importante ressaltar que nesta montagem o papel de interferômetro cabe à amostra, a qual deve estar polida e com as faces paralelas.

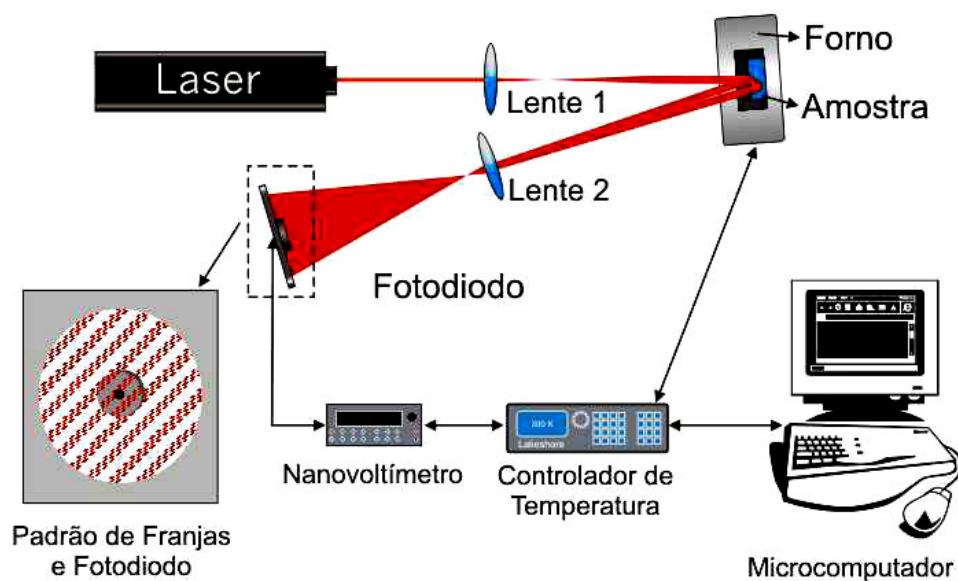


Fig. 4.9. Montagem experimental utilizada para as medidas de interferometria óptica.

A variação de temperatura do forno é controlada por um controlador de temperatura (Lake Shore modelo 340), utilizando um sensor PT-100. Os experimentos foram realizados com a temperatura variando desde a temperatura ambiente (em torno de 27°C) até 352 °C, numa taxa de 1°C/min. A variação da temperatura na amostra provoca o deslocamento dos máximos e mínimos de intensidade das franjas de interferência, que é detectado pelo fotodiodo. A aquisição do sinal do fotodiodo é feita por um nanovoltímetro (Keithley- mod. 2182), e enviado ao microcomputador para análise.

CAPÍTULO 5

5 Resultados e discussão

5.1 Introdução

Os resultados serão apresentados inicialmente para as amostras de vidros teluretos, e em seguida para a cerâmica PLZT. Para os vidros teluretos as medidas foram realizadas na temperatura ambiente e em função da temperatura, enquanto que a amostra de PLZT foi analisada a partir de experimentos em função da temperatura sem a aplicação de campo elétrico e na temperatura ambiente com o campo elétrico sendo aplicado.

5.2 Medidas nas amostras de vidros teluretos na temperatura ambiente em função da concentração de TiO_2

5.2.1 Determinação dos espectros de absorção óptica

A Fig. 5.1 mostra os espectros de absorção óptica das amostras de vidros teluretos TeLi-00, TeLiTi-05 e TeLiTi-10. Nota-se um deslocamento da banda de absorção para a região do visível à medida que a concentração de TiO_2 é aumentada. Isto ocorre porque a presença de titânio aumenta o índice de refração na amostra e induz mudanças na estrutura do vidro, conforme veremos mais adiante.

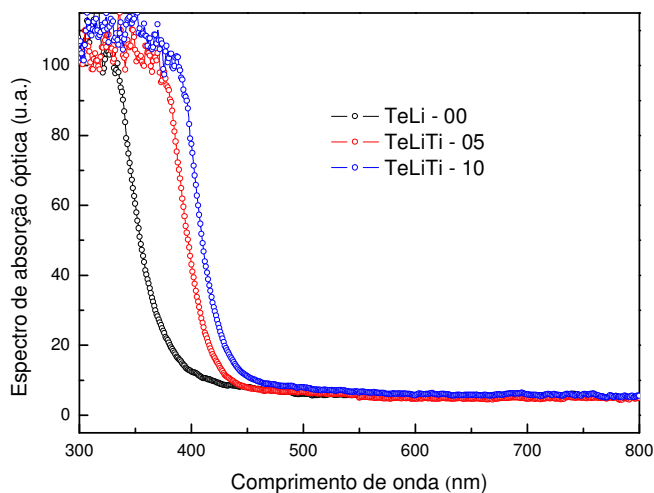


Fig. 5.1. Espectro de absorção óptica das amostras TeLi-00, TeLiTi-05 e TeLiTi-10

Nota-se que as amostras têm baixos valores de absorvância nas regiões espectrais acima de 450 nm (veja fig. 5.1), o que permite a realização de medidas com a lente térmica e a interferometria óptica porque são técnicas que só podem ser aplicadas em amostras pouco absorvedoras.

5.2.2 Medidas das propriedades ópticas e térmicas dos vidros TeLi-00, TeLiTi-05 e TeLiTi-10 na temperatura ambiente

A Fig. 5.2 mostra o transiente de lente térmica obtido na temperatura ambiente para a amostra TeLi-00, sem dopagem com titânio. A potência utilizada na medida foi de 81mW e $\lambda_e = 514,5$ nm. A partir do ajuste teórico realizado com a equação (3.20) os valores dos parâmetros ajustáveis foram: $\theta = -(0,0508 \pm 0,0002)$ rad e $t_c = (2,12 \pm 0,01)$ ms. O valor da difusividade térmica foi obtido a partir da equação (3.18), resultando em $D = (2,7 \pm 0,1) \cdot 10^{-3} \text{cm}^2/\text{s}$. Este procedimento foi repetido para as três amostras deste vidro, e os resultados finais estão mostrados na Tabela 5.1. Observa-se que não houve mudança significativa nos valores deste parâmetro à medida que a concentração de TiO_2 foi aumentada.

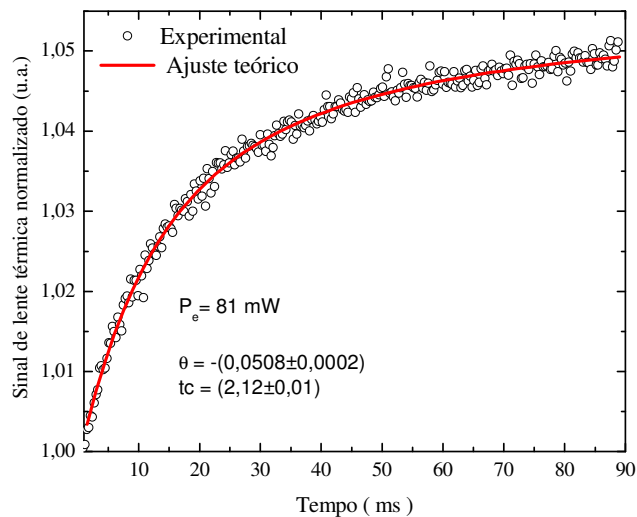


Fig. 5.2. Tansiente do sinal de lente térmica para a amostra TeLi-00 com $P_e=81$ mW.

As medidas de calor específico foram realizadas com a calorimetria de relaxação térmica e os resultados estão mostrados na Tabela 5.1. Observa-se que também não houve mudança significativa nos valores deste parâmetro em função da concentração de titânio, uma vez que a variação entre $(0,49 \pm 0.02)$ J/g°C e $(0,46 \pm 0.02)$ J/g°C para as amostras com e sem titânio está dentro do erro experimental. Para esta medida foi da ordem de 5%. Conhecendo-se os valores de c_p , D e da densidade ρ de massa, $\rho = 4,825 \text{ gcm}^{-3}$ [86,87]. A condutividade pode ser calculada $k = D\rho c_p$ para as três composições. Estes valores estão mostrados na Tabela 5.1. O valor médio para as três concentrações ficou em torno de 6,6 mW/cmK. Este resultado é da ordem de 40% menor do que os valores da condutividade térmica dos vidros óxidos das famílias dos

Capítulo 5 - Resultados e discussão para os vidros teluretos

aluminossilicatos e dos silicatos, que são aproximadamente 15 e 12 mW/cmK, respectivamente [18, 29]. No entanto, se comparados aos vidros calcogenetos, $k \sim 4,3$ mW/cmK, os valores para os teluretos são da ordem de 50 % maiores [88]. É relevante considerar que a condutividade térmica é um parâmetro que define a carga térmica do meio ativo durante a excitação laser. Portanto, entre os vidros que apresentam baixas temperaturas de fusão, os teluretos são aqueles com maiores valores para k , indicando que este material parece ser vantajoso para evitar a carga térmica durante a excitação óptica.

Os valores do coeficiente de absorção óptica foram determinados em 514,5 nm (comprimento de onda do laser de excitação) a partir de uma medida independente de transmitância que foi realizada na mesma posição da amostra onde a lente térmica foi gerada. Este procedimento foi adotado para se evitar influência das possíveis variações de espessura e da homogeneidade do vidro sobre o resultado final. A equação $I = I_0(1-R)\exp(-A_e L)$, em que I e I_0 são as intensidades de luz transmitida e incidente, respectivamente, e $R = [(n-1)/(n+1)]^2$ é o coeficiente de reflexão da amostra, foi empregada para se determinar A_e . Os valores do índice de refração foram determinados nas referências [85,86] e estão representados na Tabela 5.1. Assim, obtivemos $A_e = (0,7 \pm 0,1) \text{ cm}^{-1}$, valor este que foi independente da concentração de titânio utilizada.

Capítulo 5 - Resultados e discussão para os vidros teluretos

Tabela 5.1 propriedades térmicas e ópticas dos vidros TeLi-00, TeLiTi-05 e TeLiTi-10 medidas na temperatura ambiente.

	TeLiTi-00	TeLiTi-05	TeLiTi-10
l_0 (cm)	0,0350±0,0005	0,0415±0,0005	0,0468±0,0005
$n^{(*)}$	2,10	2,20	2,20
A_e (cm ⁻¹)	0,7±0,1	0,7±0,1	0,7±0,1
θ/PAL (W ⁻¹)	26±1	27±1	34±1
D (10 ⁻³ cm ² /s)	2,7 ± 0,1	3,0 ± 0,1	2,9 ± 0,1
$\rho^{(**)}$ (g/cm ³)	4,825	4,825	4,825
c_p (J/g°C)	0,49±0,02	0,47±0,02	0,46±0,01
k (10 ⁻³ W/cm°C)	6,4±0,5	6,8±0,5	6,5±0,5
ds/dT_{TL} (10 ⁻⁵ °C ⁻¹)	1,1±0,2	1,2±0,2	1,4±0,2
T_g (°C)	264	288	318
α (10 ⁻⁵ °C ⁻¹)	2,4±0,5	2,6±0,5	3,2±0,5
Δ_α (10 ⁻⁵ °C ⁻¹)	3,3	3,9	4,8
$F(n)$	1,73	1,99	1,99
ϕ (10 ⁻⁵ °C ⁻¹)	6±2	6±2	8±2
ds/dT_{Interf} (10 ⁻⁵ °C ⁻¹)	2,80±0,06	3,00±0,06	3,60±0,06
dn/dT_{Interf} (10 ⁻⁵ °C ⁻¹)	-2,2±0,6	-2,7±0,6	-3,4±0,6

$\Delta_\alpha = (n-1)(1+\nu)\alpha$ with $\nu = 0,26$,
 $dn/dT = ds/dT - \Delta_\alpha$,
 $f(n) = 6n/[(n^2-1)(n^2+2)]$,
 $\phi = (dn/dT)f(n) + \beta$
* Ref. [84,85]; ** Ref. [86]

Conhecendo-se os valores de k , do coeficiente de absorção óptica (A_e), da espessura (l_0) e os valores de θ/P_e obtidos com a medida de lente térmica, a equação (3.19) permite que se obtenha o comportamento do coeficiente de temperatura do caminho óptico $(ds/dT)_{LT}$ em função da concentração de titânio. Os resultados também estão mostrados na Tabela 5.1. Nota-se uma variação dentro do erro no $(ds/dT)_{LT}$ de $(1,1\pm 0,2) \cdot 10^{-5} \text{ °C}^{-1}$ para $(1,4\pm 0,2) \cdot 10^{-5} \text{ °C}^{-1}$ à medida que a concentração de TiO_2 aumenta.

A Tabela 5.1 mostra ainda os valores de $(ds/dT)_{IO}$ obtidos a partir das medidas realizadas com a interferometria óptica. Neste caso houve um aumento da ordem de 8% quando se compara as amostras de TeLi-00 e

Capítulo 5 - Resultados e discussão para os vidros teluretos

TeLiTi-05, variando de $(2,80 \pm 0,06) \cdot 10^{-5} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ para $(3,0 \pm 0,06) \cdot 10^{-5} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, enquanto que para a amostra TeLiTi-10 o aumento em relação à amostra não dopada foi da ordem de 29% variando de $(2,80 \pm 0,06) \cdot 10^{-5} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ para $(3,6 \pm 0,06) \cdot 10^{-5} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$.

Como mencionado anteriormente (seção 3.1.3), os parâmetro $(ds/dT)_{LT}$ e $(ds/dT)_{IO}$ diferem entre si pela ocorrência de dilatação ou contração adicional da amostra ao longo da linha de calor gerada pelo laser, no caso da lente térmica. Isto não acontece nas medidas com a interferometria óptica porque o aquecimento neste caso é realizado pelo forno e, portanto, é homogêneo. A Fig. 5.3 ilustra os dois casos.

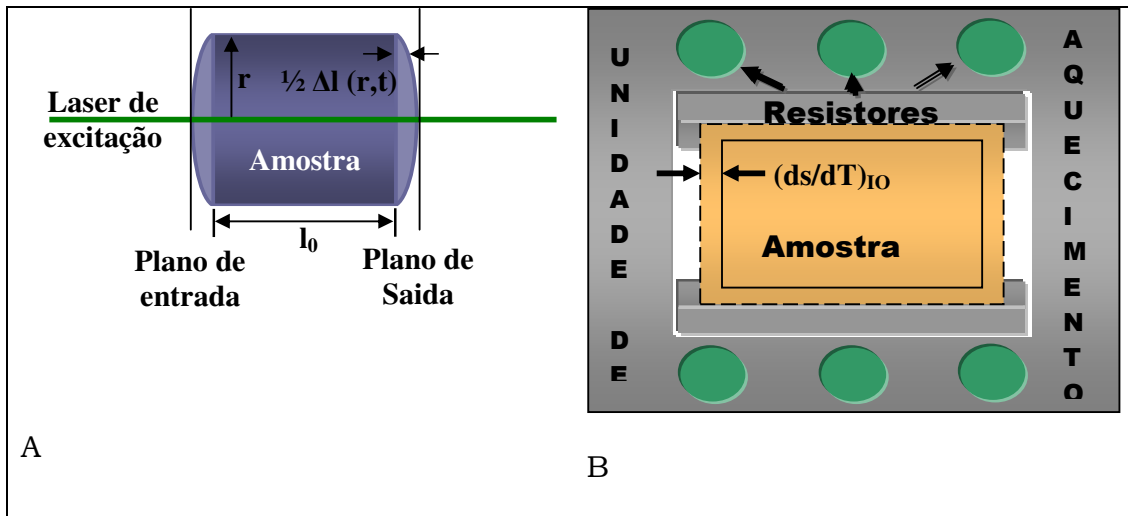


Fig. 5.3. Comparação entre $(ds/dT)_{LT}$ e $(ds/dT)_{IO}$. A) lente térmica, aquecimento via laser como uma linha de calor; B) interferometria óptica, aquecimento homogêneo.

A relação entre estes dois parâmetros pode ser obtida uma vez que o $(ds/dT)_{LT}$ pode ser escrito como [78,80]:

Capítulo 5 - Resultados e discussão para os vidros teluretos

$$\frac{ds}{dT} = \frac{dn}{dT} + \alpha(n-1)(1+\nu) + \frac{1}{4}n^3Y\alpha(q_{\parallel} + q_{\perp}) \quad (5.1)$$

Em que ν é o coeficiente de Poisson (se um corpo sofrer uma dilatação será produzida na direção perpendicular ao alongamento uma contração transversal. Se tomarmos a razão entre o alongamento relativo $\Delta l/l$ e a contração transversal $\Delta d/d$ têm-se o coeficiente de Poisson ν), Y é o módulo de Young e q_{\parallel} e q_{\perp} são os coeficientes de stress óptico na direção paralela e perpendicular à propagação do feixe, respectivamente. O termo da direita da eq. (5.1) pode ser desprezado quando a amostra tem formato de um disco, ou seja, quando a espessura é muito menor do que o seu diâmetro. Como esta condição é obedecida para as amostras utilizadas nas medidas de lente térmica, significa que podemos subtrair a equação (5.1) da equação (3.46), obtendo-se:

$$\left(\frac{ds}{dT}\right)_{IO} - \left(\frac{ds}{dT}\right)_{LT} = [1 + (1-n)\nu]\alpha \quad (5.2)$$

O valor do coeficiente de Poisson (ν) para os vidros teluretos é de 0,26 [88]. Assim, a equação (5.2) pode ser empregada para se determinar os valores do coeficiente de expansão térmica das amostras na temperatura ambiente. Isto pode ser feito utilizando-se os dados de $(ds/dT)_{LT}$ e de $(ds/dT)_{IO}$ medidos, o valor de $\nu = 0,26$ e os valores de n mostrados na Tabela 5.I. Os resultados para α estão mostrados na referida tabela.

Capítulo 5 - Resultados e discussão para os vidros teluretos

O valor de $\alpha = (2,4 \pm 0,5) \times 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ para a amostra não dopada está em bom acordo com aquele medido por R.F. Cuevas e colaboradores [86]. Nota-se que houve aumento, dentro do erro, nos valores medidos de $(2,4 \pm 0,5) \times 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ para $(3,2 \pm 0,5) \times 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, o que representa uma variação da ordem de 35% se compararmos a amostra TeLi-00 com a TeLiTi-10, respectivamente. Estes resultados para os teluretos são da ordem de dez vezes maiores se comparados àqueles para os vidros óxidos das famílias dos silicatos e dos aluminosilicatos [29].

Conhecendo-se os valores de α , é possível utilizar as medidas de $(ds/dT)_{IO}$ da interferometria óptica para estimar os valores de dn/dT para as três amostras. Isto pode ser realizado a partir da equação: $(ds/dT)_{IO} = dn/dT + n\alpha$. Os resultados para dn/dT estão mostrados na Tabela 5.1 e revelam um aumento dentro do erro, em módulo, em função da concentração de titânio, com valores de $(-2,2 \pm 0,6) \cdot 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ para a amostra TeLi-00, $(-2,7 \pm 0,6) \cdot 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ para TeLiTi-05 e $(-3,4 \pm 0,6) \cdot 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ para TeLiTi-10. Nota-se que enquanto $(ds/dT)_{IO}$ e $(ds/dT)_{LT}$ são positivos, os valores de dn/dT são negativos. Esta inversão de sinal entre estes dois parâmetros, observada para os teluretos, não ocorre para os vidros calcogenetos e nem para os aluminosilicatos que têm ambos os parâmetros positivos, e também não ocorre para os fluoretos para os quais dn/dT e $(ds/dT)_{LT}$ são negativos. Para um melhor entendimento do comportamento de dn/dT e $(ds/dT)_{LT}$ pode-se utilizar a equação derivada por Prod'homme [89], ou seja:

Capítulo 5 - Resultados e discussão para os vidros teluretos

$$\frac{dn}{dT} = \frac{(n^2 - 1)(n^2 + 2)}{6n^2} (\phi - 3\alpha) \quad (5.3),$$

em que ϕ é o coeficiente de temperatura da polarizabilidade eletrônica da amostra, que depende da natureza das ligações que formam sua estrutura. Este parâmetro pode variar significativamente ao se comparar ligações do tipo iônica ou covalente. De fato, o comportamento de dn/dT depende de ϕ e de α , uma vez que são fatores acoplados. Assim, a obtenção de dn/dT positivo ou negativo dependerá do peso entre α e ϕ na equação acima.

Os valores de ϕ foram calculados a partir dos dados comentados anteriormente e estão mostrados na Tabela 5.1.

Dos resultados mostrados na tabela nota-se um aumento nos valores de dn/dT e de $(ds/dT)_{10}$ em função do aumento da concentração de titânio. A partir da combinação dos dados medidos pode-se inferir que este comportamento dos dois parâmetros é governado pelas mudanças no coeficiente de expansão térmica induzidas pela incorporação de titânio. Esta observação combinada com a melhora na estabilidade térmica deste vidro quando o mesmo é dopado com TiO_2 demonstram a relevância dos resultados desta seção. Estas informações são essenciais em termos da utilização deste vidro em futuras aplicações, especialmente aquelas relacionadas à área de laser (como meio ativo) porque as características de propagação do feixe estão diretamente relacionadas com o comportamento das grandezas termo-ópticas medidas. Assim as composições poderão ser

mudadas de modo a diminuir o ds/dT e aumentar k . Trata-se, portanto, de uma caracterização das propriedades das amostras de vidros teluretos que poderá contribuir para facilitar a procura de novas aplicações para este sistema vítreo.

5.2.3 Medidas de calor específico dos vidros TeLi-00, TeLiTi-05 e TeLiTi-10 em função da temperatura

Iniciaremos o estudo das propriedades térmicas dos vidros teluretos em função da temperatura a partir das medidas de calor específico, as quais foram realizadas com a calorimetria de relaxação térmica. A Fig. 5.4 mostra os resultados para as três amostras estudadas. Como pode ser observado os pontos em azul (que se referem às medidas de TeLi-00) apresentam o mesmo comportamento daqueles em verde obtidos da literatura para esta mesma composição [90]. Para as três composições o comportamento permanece praticamente o mesmo desde a temperatura ambiente até aproximadamente 250°C. No entanto, a região da transição vítrea (T_g) ocorre em temperaturas maiores à medida que a concentração de titânio é aumentada, e estão localizadas em aproximadamente 256 °C para a amostra de TeLi-00 e em 284 °C para a amostra de TeLiTi-05. Por limitação do sistema de aquecimento utilizado nestas medidas não foi possível medir c_p até a região de transição para a amostra TeLiTi-10. A Tabela 5.2 mostra os valores de T_g obtidos a partir das medidas de c_p realizadas neste trabalho e os resultados deste parâmetro determinados

Capítulo 5 - Resultados e discussão para os vidros teluretos

pelo aluno Renato Cruivinel de Oliveira na UNESP de Iha Solteira [51] via calorimetria de varredura diferencial (DSC). As pequenas diferenças observadas podem ser atribuídas à taxa de aquecimento ou ao critério adotado para se obter os valores de T_g . Em nosso caso calculamos T_g pelo cruzamento das retas antes e durante a transição, conforme indicado na Figura 5.4.

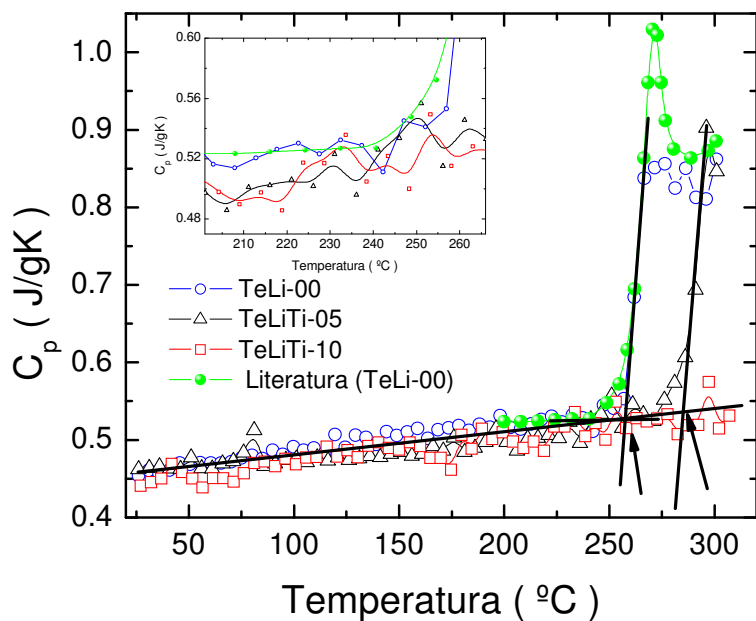


Fig. 5.4. Calor específico das amostras TeLi-00, TeLiTi-05 e TeLiTi-10. Os dados da curva verde foram obtidos da literatura [90] e são referentes à amostra TeLi-00 [91].

Capítulo 5 - Resultados e discussão para os vidros teluretos

Tabela 5.2: T_g das amostras TeLi-00, TeLiTi-05 e TeLiTi-10 obtidos via CRT e DSC.

Amostras	T_g (°C)* (CRT)	T_g (°C)** (DSC)	T_x (°C)** (DSC)
TeLi-00	256	264	348
TeLiTi-05	284	285	387
TeLiTi-10	-	312	418

* Valores obtidos da Fig. 5.4
 ** Valores obtidos da ref. [87]

Um outro fato importante é que a partir das medidas de calor específico é possível estimar a fragilidade do vidro. Este conceito de fragilidade não está relacionado ao valor de tensão mecânica que um vidro pode suportar, mas sim a possibilidade de formar ou não um vidro a partir de uma estrutura líquida que é resfriada rapidamente. Segundo Angel e colaboradores os vidros podem ser classificados como de estrutura forte ou frágil [91]. A partir das medidas de calor específico e usando a relação $\Delta c_p = c_{pl} - c_{pg}$ (c_{pg} é o calor específico no estado vítreo e c_{pl} o calor específico no estado líquido) pode-se determinar o valor da “fragilidade termodinâmica” do material [91]. O critério adotado por estes autores foi de que valores da razão c_{pl}/c_{pg} menores do que 1,1 podem ser utilizados para se classificar o vidro como de estrutura forte, dada à pequena variação de c_p ao longo da transição. Zhu e colaboradores [92] fizeram à classificação a partir da temperatura de transição vítrea, definindo que valores de ΔT_g maiores do que 30 °C são característicos de estruturas moderadamente fortes ao passo que aqueles vidros com ΔT_g menores do que 30 °C podem ser considerados frágeis. Em que $\Delta T_g = T_g' - T_g$, (T_g' é o

Capítulo 5 - Resultados e discussão para os vidros teluretos

valor da temperatura do final da transição vítrea e T_g é o valor do início da transição). Neste trabalho foram encontrados valores de ΔT_g de aproximadamente 30 °C para a amostra não dopada, como mostrado na Fig. 5.5A, e $c_{pl}/c_{pg} \sim 1,53$ (Fig. 5.5B) para o caso dos vidros TeLi-00 e do TeLiTi-05. Estes resultados sugerem que estes vidros podem ser classificados como sendo de estrutura frágil. Komatsu e colaboradores [91] encontraram para o telureto de sódio e lítio $(20-x)\text{Li}_2\text{O}-x\text{Na}_2\text{O}-80\text{TeO}_2$ o valor de $\Delta c_p = 1,60$, que é muito próximo dos nossos resultados, e reforça a classificação dos teluretos como da família dos vidros de estrutura frágil do ponto de vista termodinâmico.

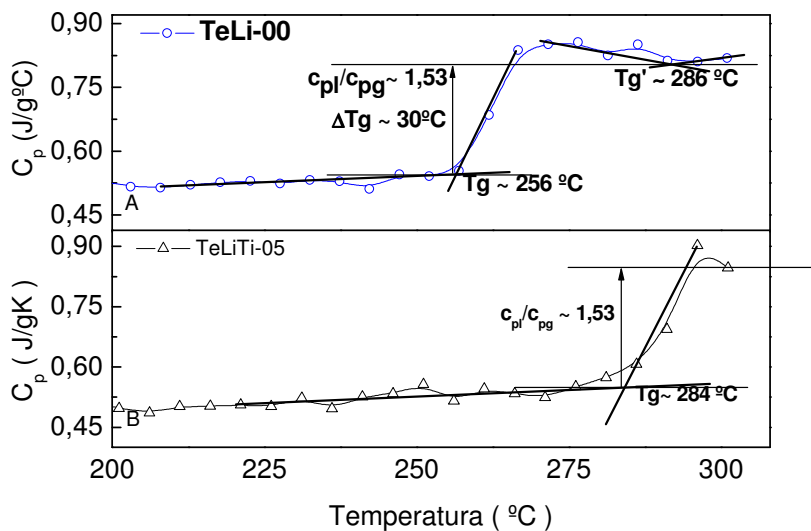


Fig. 5.5. Calor específico próximo à região de T_g para as amostras TeLi-00 e TeLi-Ti-05, utilizados na determinação da fragilidade dos vidros.

Kowada, Tatsumisago e colaboradores [93,94] fizeram medidas de espalhamento Raman no vidro base TeO_2 e também no vidro $20\text{Li}_2\text{O}-$

80TiO_2 . Segundo esses autores, em temperatura ambiente estes vidros possuem geometria estrutural TeO_4 trigonal bipiramidal e mudam para um estado TeO_3 trigonal piramidal sem pontes de oxigênio quando a temperatura é aumentada até a fusão. A Fig. 5.6 mostra uma representação esquemática da geometria espacial do TeO_4 e TeO_3 . Segundo Komatsu [95] a mudança estrutural acima de T_g é responsável pela grande mudança na viscosidade do material, que resulta em grande variação no comportamento do calor específico, observado também em nossas amostras.

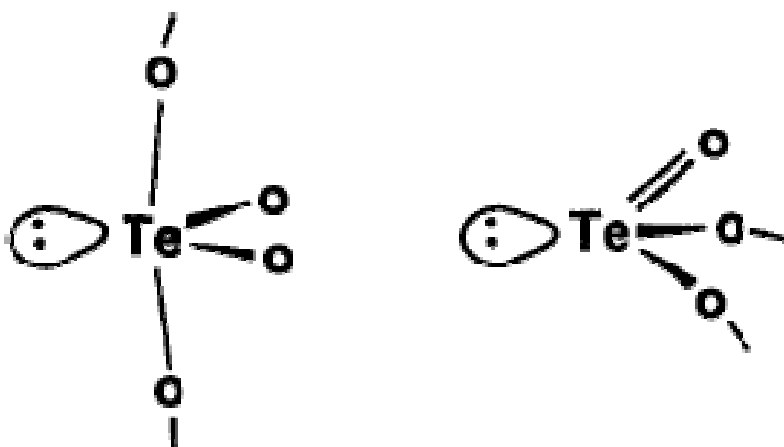


Fig. 5.6. Desenho esquemático da geometria espacial das estruturas TeO_4 trigonal bipiramidal e TeO_3 trigonal piramidal.

Em outras palavras, os resultados das medidas de calor específico em função da temperatura sugerem que deve ocorrer mudança estrutural de TeO_4 trigonal bipiramidal para TeO_3 trigonal piramidal quando a temperatura da amostra é aumentada. Além disso, observamos que a transição vítrea foi deslocada para temperaturas maiores em função do

aumento da concentração de titânio, o que representa uma melhora na estabilidade do vidro com a introdução de titânio.

5.2.4 Medidas de lente térmica em função da temperatura

A Fig. 5.7 mostra o transiente da lente térmica para a amostra de vidro telureto TeLi-00 em duas temperaturas, uma curva medida em 26°C e a outra em 200°C. Como a potência do laser de excitação foi a mesma nos dois experimentos, nota-se que houve um aumento significativo da amplitude do sinal em razão do aquecimento da amostra pelo forno. O ajuste teórico destas curvas com a Equação 3.20 forneceu os valores de $\theta=(0,027\pm0,005)$ e $\theta=(0,040\pm0,05)$, respectivamente, com uma variação da ordem de 40%, enquanto que a difusividade térmica obtida teve variação muito pequena, dentro do erro, diminuindo de $(2,7 \pm 0,1)\times 10^{-3}$ cm²/s para $(2,6 \pm 0,1)\times 10^{-3}$ cm²/s quando a temperatura foi aumentada para 200°C.

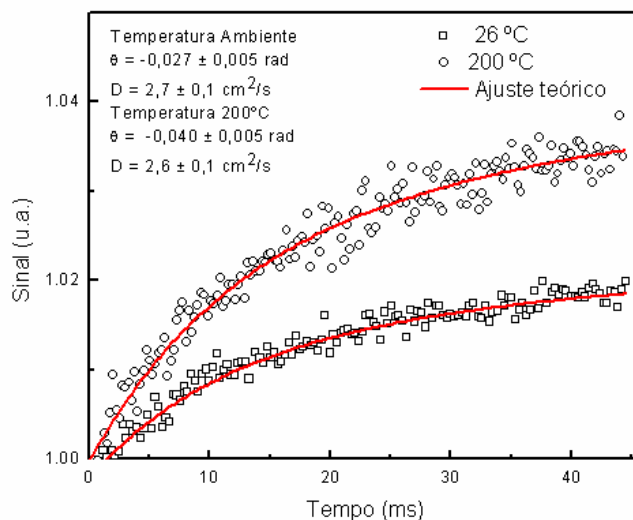


Fig. 5.7. Tansientes do sinal de LT da amostra TeLi-00 em 22 e em 200 °C.

A Fig. 5.8 mostra uma seqüência de transientes obtida com a temperatura da amostra variando em torno da transição vítrea, desde 270 até 311 °C. Nota-se que à medida que a temperatura da amostra é aumentada, a forma do transiente muda e diminui de amplitude até atingir a inversão da curva de crescente para decrescente. Os transientes para as temperaturas de 270 e 311 °C mostram claramente a ocorrência da inversão. Esta é uma evidência de que o parâmetro $(ds/dT)_{LT}$ muda de sinal na região da transição, passando de positivo para negativo, o que significa que a lente térmica muda de convergente para divergente ao longo desta região de temperatura. Pode ser notado ainda nas curvas para 280, 284 e 290 °C que à medida que a formação da lente térmica evolue no tempo, ocorre uma mudança na forma do sinal que muda de comportamento e inverte para decrescente, em especial para a região acima de 10 ms.

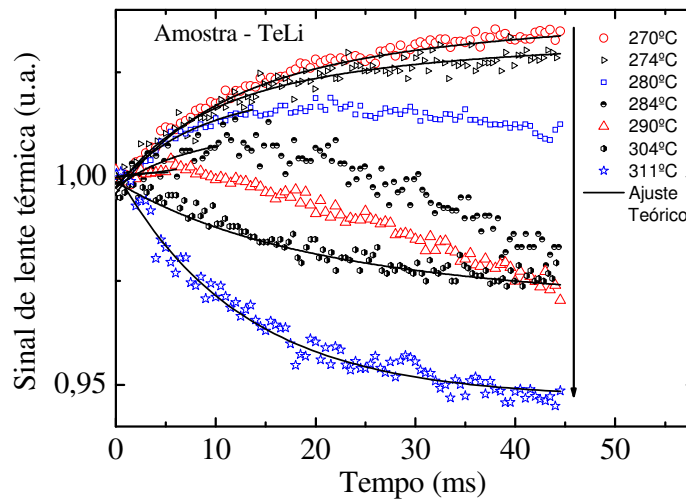


Fig. 5.8. Transientes do sinal de LT para a amostra de vidro telureto TeLi-00 na região de T_g , desde 270 até 311 °C.

Esta mudança de tendência do transiente é uma indicação de que a potência do laser de excitação pode estar contribuindo para acelerar o processo de transição vítrea na região da amostra que é excitada pelo feixe. Trata-se de um efeito local porque a região excitada pode ser entendida como sendo um cilindro de calor de diâmetro da ordem de 100 μ m ao longo do caminho óptico do feixe. Esta região é muito pequena se comparada ao diâmetro total da amostra, que é da ordem de 1 cm. A referida mudança na forma da curva durante a formação do transiente é um complicador para a realização de análise quantitativa dos parâmetros a partir da Equação 3.20 porque o modelo teórico da lente térmica disponível não prevê que o parâmetro θ possa ser dependente do tempo de formação da lente térmica. Assim, a estratégia utilizada foi minimizar

Capítulo 5 - Resultados e discussão para os vidros teluretos

estes efeitos, ocorridos somente na região de T_g , utilizando-se baixa potência para o feixe de excitação e um intervalo de tempo menor para a excitação. Além disso, após observar que na região de T_g a taxa de aquecimento do forno também influiu na forma dos transientes, optamos por aquecer a amostra em duas etapas, a saber: na primeira, antes da transição vítrea, entre 20 e 250 ° C utilizamos uma taxa de 2 ° C/min, enquanto que entre 250 e 320 ° C a mesma foi de 0,5 °C/min. O critério de escolha da potência do feixe foi de se manter a variação do sinal em torno de 4%. Nesta condição a relação sinal ruído é suficiente para se obter um transiente que possa ser ajustado com a equação teórica. Um outro cuidado que foi tomado foi o de escolher um intervalo de 30 segundos entre cada transiente consecutivo, de modo a garantir que não haveria lente térmica residual no instante do novo disparo do feixe de excitação. Esta condição é bastante satisfatória para se obter a completa termalização da amostra antes de cada novo transiente, haja visto que este intervalo de 30 s é muito maior do que o tempo total de duração do transiente, que é de 45 ms, e do valor de t_c da amostra que foi sempre menor do que 5 ms.

Especificamente para a região da transição optamos por realizar os ajustes teóricos em intervalos de tempo mais curtos, até 20 ms, conforme mostra a Fig. 5.9. Além disso, não analisamos as curvas para as quais o comportamento de inversão de tendência do transiente era muito evidente.

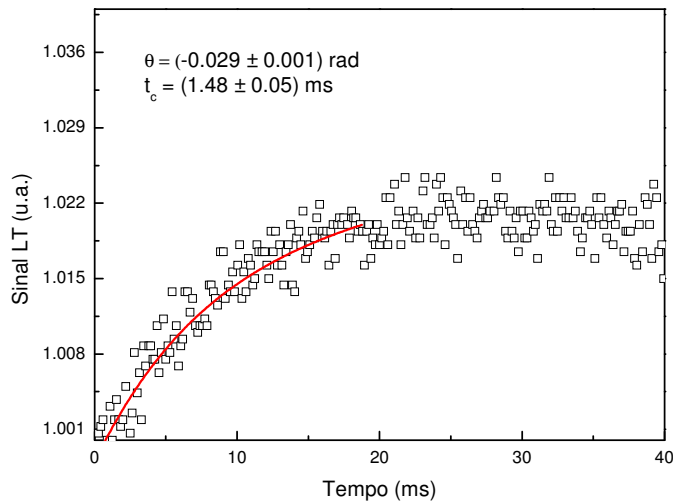


Fig. 5.9. Tansiente do sinal de LT com o ajuste teórico realizado até 25ms.

Os parâmetros t_c e θ foram então determinados em função da temperatura. A partir dos valores de $t_c(T)$ o comportamento da difusividade térmica $D(T)$ foi determinado. A análise do comportamento destes parâmetros, $D(T)$ e $\theta/P_e(T)$, será feita em separado, como segue.

5.2.4.1 Medida da difusividade térmica em função da temperatura

A Fig. 5.10 mostra os valores da difusividade térmica $D(T)$ para a amostra TeLi-00 no intervalo entre 22 e 280 °C. Nota-se que este parâmetro tem um comportamento monotônico até aproximadamente 260 °C, com um decréscimo muito pequeno em seus valores com o aumento da temperatura. Em seguida a curva parece passar por um mínimo local para depois apresentar um aumento significativo nos valores de $D(T)$ que muda de tendência a partir de aproximadamente 263 °C. Como vimos nas

Capítulo 5 - Resultados e discussão para os vidros teluretos

medidas de c_p e DSC esta é a região de T_g . Para as composições TeLiTi-05 e TeLiTi-10 estas variações ocorrem em temperaturas maiores, em aproximadamente 289 °C e 320 °C respectivamente, conforme mostram as Figs. 5.11 e 5.12. Estas são também próximas às temperaturas de transição vítrea destas amostras, mostradas na tabela 5.2. Após a região de T_g , as três amostras apresentam inicialmente valores menores para D se comparados àqueles anteriores à transição vítrea, para em seguida mostrar um novo aumento significativo em seus valores.

Como descrito anteriormente, medidas de difração raio-x e de infravermelho mostraram que estas amostras ao passarem por T_g apresentam mudança da estrutura TeO_4 trigonal bipiramidal para TeO_3 trigonal piramidal com diminuição da quantidade de pontes de oxigênio. Além disso, os dados de difração de raios-x mostraram que ocorre cristalização do vidro nas temperaturas imediatamente após T_g . Vale relatar que ao final de nossas medidas observamos que o vidro apresentou uma grande variação de espessura, da ordem de 30 % em relação ao valor do início da medida, com clara evidência de que houve escoamento na amostra com conseqüente deformação das duas superfícies.

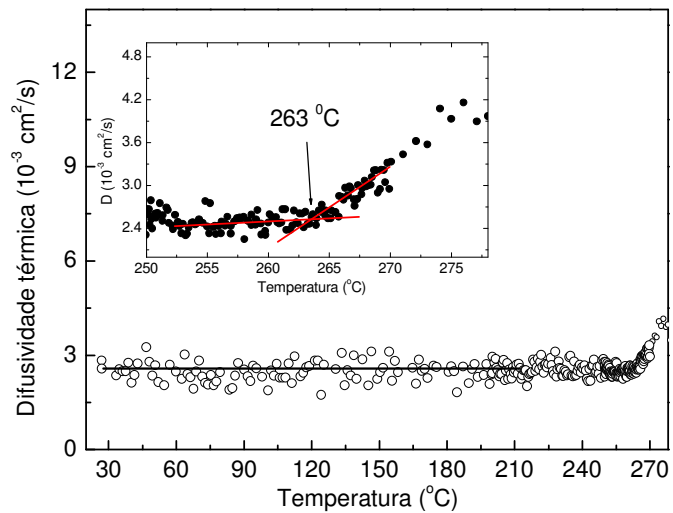


Fig. 5.10. Difusividade térmica da amostra TeLi-00 em função da temperatura. O detalhe mostra a mudança de tendência ocorrida em torno de 263 °C.

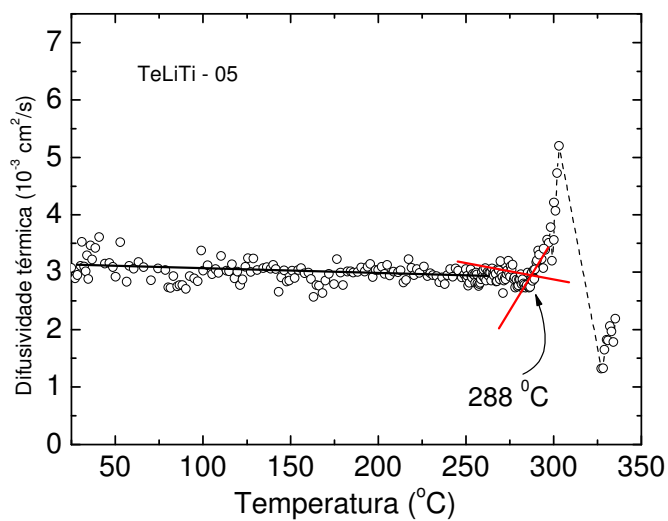


Fig. 5.11. Difusividade térmica da amostra TeLiTi-05 em função da temperatura.

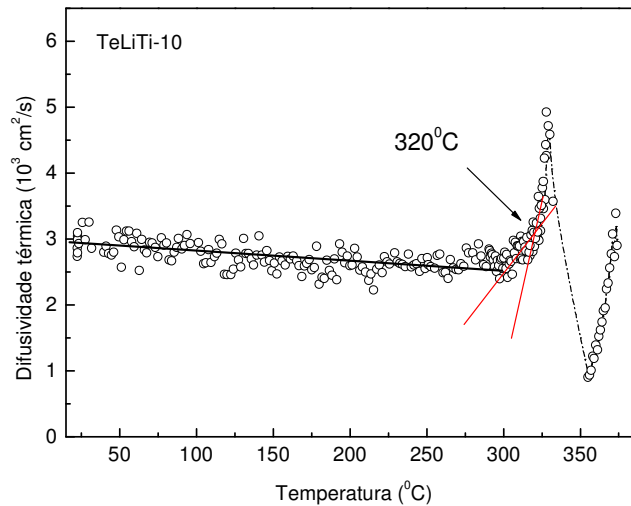


Fig. 5.12. Difusividade térmica da amostra TeLiTi-10 em função da temperatura.

Assim, para analisar as causas da variação da difusividade térmica com a temperatura se faz necessário avaliar as diferentes regiões de medida. A pequena diminuição de $D(T)$ desde a temperatura ambiente até próximo de T_g é um comportamento universal que se observa para a maioria dos materiais amorfos [32]. A explicação neste caso tem sido dada considerando-se em primeira aproximação que a difusividade térmica para os materiais amorfos nas temperaturas bem distantes de transição pode ser escrita em termos do modelo de Debye;

$$D = \frac{1}{3} v_s l_p \quad (5.4)$$

em que v_s é a velocidade média do som e l_p é o livre caminho médio. Neste caso assume-se que l_p é a distância média entre dois átomos vizinhos e a velocidade do som é proporcional a $\sqrt{K_e/m_e}$, com K_e sendo a constante elástica determinada pelas forças de ligação entre os referidos átomos com

Capítulo 5 - Resultados e discussão para os vidros teluretos

massa efetiva, m_e . Assim, o aumento da temperatura faz crescer a agitação atômica com conseqüente diminuição do livre caminho médio. Como a velocidade do som não deve variar, significa que a difusividade térmica decresce com o aumento da temperatura. Portanto, o decréscimo da difusividade térmica na região entre a temperatura ambiente até próximo à transição vítrea deve ser governado pela variação do livre caminho médio na amostra.

A segunda região de análise se refere ao comportamento de $D(T)$ no início de T_g entre 263 e 270 °C. Nota-se nas Figs. 5.10, 5.11 e 5.12 que o aumento em $D(T)$ é da ordem de 60%. Os mecanismos responsáveis pelo aumento de $D(T)$ no início de T_g não são simples de serem explicados por se tratar de uma região em que a amostra passa por transformação. Em especial, estes vidros apresentam um complicador adicional porque ocorrem mudanças de simetria dos arranjos estruturais na região de T_g , transformações estas já confirmadas por outros métodos. Além disso, há um grande aumento da viscosidade e do coeficiente de expansão térmica com o aquecimento, verificado pela significativa variação da espessura das amostras, da ordem de 30%, ocorrida quando a temperatura de aquecimento ultrapassa T_g . Observamos que esta mudança na espessura é permanente e que a amostra apresenta sinais de escoamento ao longo da superfície.

Embora seja difícil identificar os mecanismos responsáveis pelas variações em $D(T)$ no início da transição, vamos considerar dois fatos que podem auxiliar na melhor compreensão dos resultados. O primeiro é que

Capítulo 5 - Resultados e discussão para os vidros teluretos

em estudos anteriores [51] foi mostrado que este vidro apresenta evidência de ocorrência de processos de nucleação antes de T_g , o que contribui para aumentar o processo de difusão de calor na amostra. Os dados do calor específico para a amostra TeLi-00, por exemplo, mostram que o mesmo começa a aumentar quando a temperatura de aquecimento atinge a região de 250°C, aproximadamente 15° antes de T_g . O segundo aspecto a ser considerado é o grande aumento do coeficiente de expansão térmica. Por questão de ordem no texto os resultados deste parâmetro em função da temperatura serão mostrados mais adiante após a apresentação dos resultados obtidos com a interferometria óptica.

Para auxiliar nesta análise, utilizaremos aqui a informação de que a variação nos valores do coeficiente de expansão térmica volumétrica, β , na região de T_g foi da ordem de 60%. Foi observado que a variação já ocorre na região a partir de 240°C, em torno de 25°C antes de T_g . Esta variação significativa deve estar relacionada simultaneamente às mudanças de simetria na estrutura do vidro e à T_g . Como consequência do grande crescimento nos valores de β , deve haver um significativo aumento nos espaçamentos interatômicos da estrutura do vidro que pode resultar em aumento no livre caminho médio.

É importante notar que a variação da difusividade térmica da amostra no início de T_g foi também da ordem de 60%. Desta forma, embora nossos dados não permitam quantificar a fração de cada mecanismo responsável pelo aumento em $D(T)$, é provável que o processo de nucleação e principalmente o grande aumento do coeficiente de

Capítulo 5 - Resultados e discussão para os vidros teluretos

expansão térmica e conseqüentemente do livre caminho médio devam dominar as variações em $D(T)$ observadas no início de T_g .

Finalmente, enfatizamos que não foi possível medir a difusividade térmica na região intermediária de T_g em função das dificuldades de se obter o transiente da lente térmica. Isto ocorreu porque houve neste vidro a coincidência de haver a inversão de $(ds/dT)_{LT}$ nas temperaturas próximas à T_g . No entanto, é provável que após crescer no início de T_g , D diminua ao longo da transição até atingir um mínimo para em seguida aumentar novamente, conforme mostram as Figuras 5.11 e 5.12. Este comportamento de $D(T)$ de apresentar um mínimo em T_g já foi observado em medidas de lente térmica em vidros fluoretos e em polímeros [26, 32]. O aumento em $D(T)$ nas temperaturas acima de T_g , provavelmente ocorrem em razão do início da cristalização da amostra, que deve contribuir para aumentar a difusão de calor.

A próxima etapa foi então utilizar os valores de $D(T)$, c_p e ρ para estimar o comportamento da condutividade térmica em função da temperatura para as três amostras, conforme mostra a Fig. 5.13. Da mesma forma como a difusividade térmica, os valores obtidos apresentam um comportamento monotônico em função da temperatura para em seguida aumentar significativamente, da ordem de três vezes, na região das temperaturas de transição vítrea. A diferença é que k tem um leve aumento na região abaixo de T_g que é governado pelo calor específico. Os valores de k na região de T_g para a amostra TeLiTi-10 não foram

Capítulo 5 - Resultados e discussão para os vidros teluretos

calculados porque não foi possível medir o calor específico desta amostra nas temperaturas acima de 310°C.

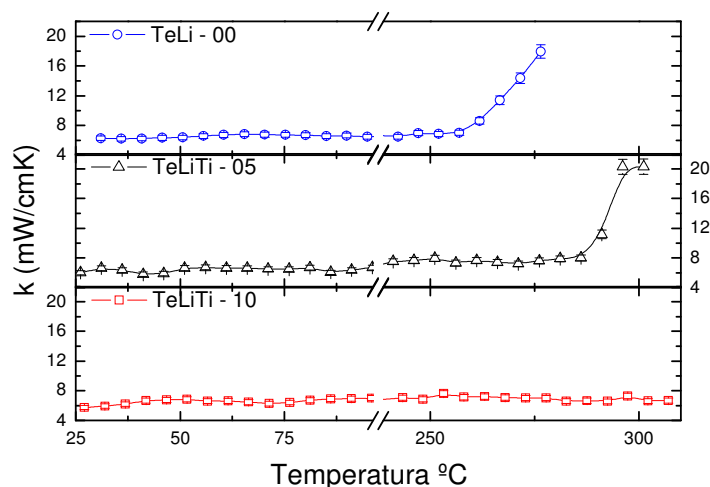


Fig. 5.13. Condutividade térmica das amostras TiLi-00, TiLi-05 e TiLi-10

5.2.4.2 Comportamento do parâmetro θ em função da temperatura

A Fig. 5.14 mostra o comportamento do parâmetro θ/P_e em função da temperatura para a amostra TiLi-00. Nota-se que na região de baixas temperaturas, até aproximadamente 240°C, este parâmetro decresce monotonicamente para em seguida atingir um mínimo em torno de 260°C. À medida que a temperatura da amostra aumenta e ultrapassa 260°C, os valores de $(\theta/P_e)(T)$ tornam-se menos negativos e cruzam a linha do zero em 297°C. Esta é a região de temperatura na qual a lente térmica passa de convergente para divergente.

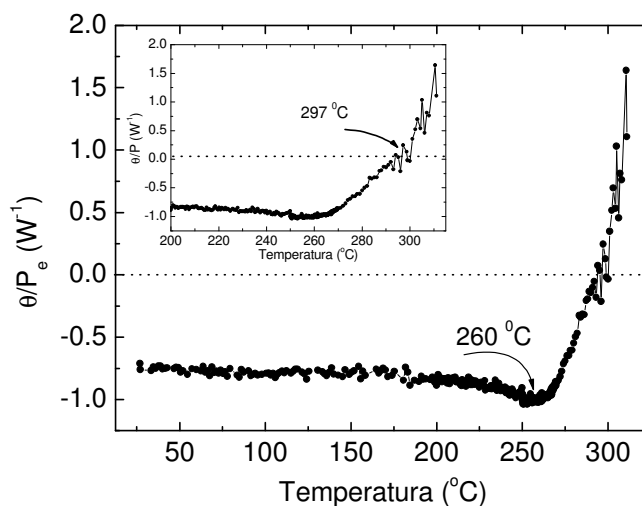


Fig. 5.14. Valores de $\theta/P_e(T)$ para a amostra de vidro TeLi-00.

A Fig. 5.15 mostra os resultados para as três amostras na qual é possível observar que as temperaturas dos mínimos de $\theta/P_e(T)$ ocorrem em 264, 288 e 317 $^{\circ}C$, enquanto que as temperaturas em que este parâmetro passa de negativo para positivo foram 297, 319 e 347 $^{\circ}C$.

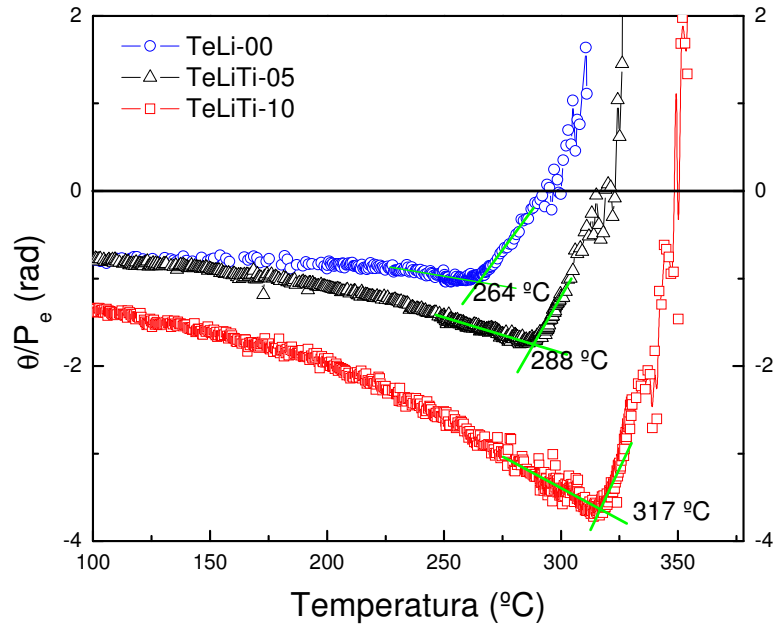


Fig. 5.15. Valores de $\theta/P_e(T)$ para as amostras TeLi-00, TeLiTi-05 e TeLiTi-10.

A equação (3.19) mostra que o parâmetro θ/P_e depende do comportamento de A_e , l_0 , k e de $(ds/dT)_{LT}$. Assim, uma vez que as grandezas A_e , k e l_0 são positivas, a inversão de sinal só ocorre se o parâmetro $(ds/dT)_{LT}$ passar de positivo para negativo.

Nosso próximo passo foi então utilizar os valores de $\theta/P_e(T)$ e de $k(T)$ para estimar $(ds/dT)_{LT}(T)$. Para estes cálculos consideramos o produto $A_e l_0$ como constante em função da temperatura. Esta aproximação é razoável porque não observamos variação da transmitância da amostra em 514.5 nm quando a temperatura foi aumentada. A Fig. 5.16 mostra os valores $(ds/dT)_{LT}(T)$ para as três amostras. Não calculamos os valores deste parâmetro na região em que ele se torna negativo porque foi difícil

Capítulo 5 - Resultados e discussão para os vidros teluretos

determinar os valores da difusividade térmica nesta região, conforme discutido anteriormente. Embora os valores absolutos de $(ds/dT)_{LT}$ na região de T_g possam não ser precisos, é possível notar que após passar por um crescimento rápido, há um decréscimo que resultará em valores negativos nas temperaturas imediatamente acima de T_g (não calculados). A inversão da lente térmica de positiva para negativa é a confirmação desta observação.

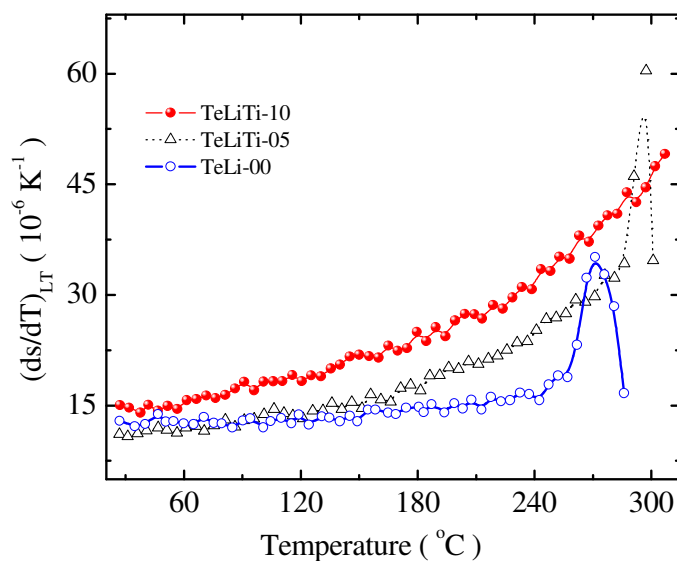


Fig. 5.16. Valores estimados de $(ds/dT)_{LT}(T)$, obtidos a partir das medidas de LT e do calor específico.

A análise do comportamento de $(ds/dT)_{LT}(T)$ será realizada mais adiante após a apresentação dos resultados obtidos com a interferometria óptica. Isto porque os resultados com as duas técnicas serão combinados para que se possa determinar o comportamento do coeficiente de

Capítulo 5 - Resultados e discussão para os vidros teluretos

expansão térmica e da polarizabilidade eletrônica em função da temperatura.

Nosso próximo passo foi então utilizar a interferometria óptica para obter $(ds/dT)_{10}(T)$ das amostras. Para estas medidas a qualidade do polimento e o paralelismo das duas faces das amostras são essenciais para se evitar desalinhamento do feixe laser. A taxa de aquecimento do forno foi a mesma utilizada para as medidas de lente térmica. Conforme descrito no capítulo anterior, este experimento com a interferometria óptica é baseado na determinação do número e do deslocamento das franjas de interferência durante o processo de aquecimento. Observamos durante as medidas que à medida que a temperatura da amostra atingia a região de T_g , havia uma mudança significativa no espaçamento entre as franjas indicando que o caminho óptico do feixe estava variando. Foi possível notar este efeito visualmente. No entanto, ao contrário do que ocorre com a lente térmica, não é possível saber se após passar por uma região de $(ds/dT)_{10}(T)$ nulo, o referido parâmetro torna-se positivo ou negativo. Desta forma, utilizamos a informação obtida com a lente térmica de que o laser de prova torna-se divergente após passar T_g (ou seja, $(ds/dT)_{10}$ torna-se negativo) e assim os valores absolutos de $(ds/dT)_{10}(T)$ puderam ser calculados. Os resultados para as três amostras estão mostrados na Fig. 5.17. Observa-se que as três curvas têm um crescimento com forma semelhante até atingirem as regiões próximas à T_g , passam por um aumento mais acentuado até atingirem máximos. Em seguida, decrescem e após passar pela condição de $(ds/dT)_{10}(T)$ nulo

Capítulo 5 - Resultados e discussão para os vidros teluretos

tornam-se negativos. Assim como para o comportamento de $(\theta/P_e)(T)$ os pontos de máximos e as inversões de sinal de positivas para negativas ocorrem em regiões diferentes para cada amostra, deslocando-se para temperaturas maiores quando a concentração de titânio aumenta.

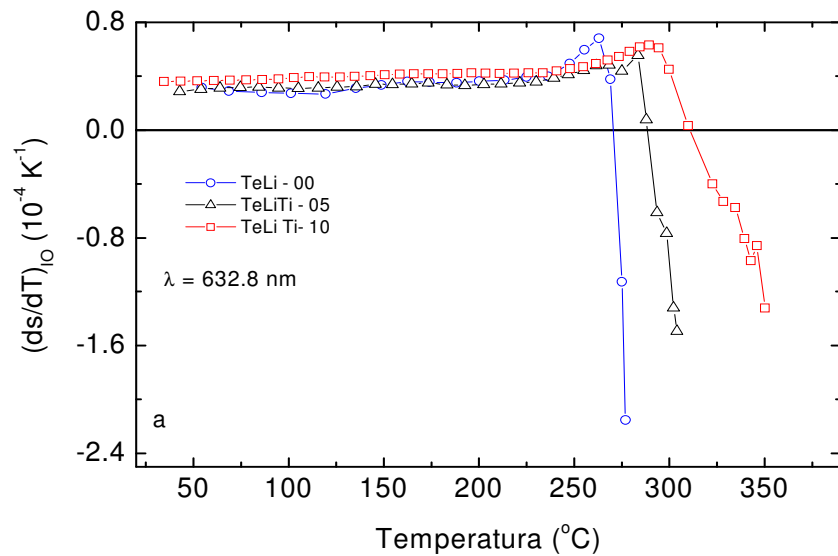


Fig. 5.17. Valores de $(ds/dT)_{IO}(T)$ para as amostras de TeLi-00, TeLiTi-05 e TeLiTi-10.

A partir dos valores de $(ds/dT)_{LT}(T)$ e de $(ds/dT)_{IO}(T)$, a Equação 5.2 foi utilizada, reescrita a seguir por conveniência, para calcular o comportamento do coeficiente de expansão térmica linear, α , em função da temperatura.

$$\left(\frac{ds}{dT}\right)_{IO} - \left(\frac{ds}{dT}\right)_{LT} = [1 + (1-n)v]\alpha$$

Capítulo 5 - Resultados e discussão para os vidros teluretos

Os valores de $\alpha(T)$ foram assim utilizados para calcular $dn/dT(T)$ a partir da equação 3.46. Para estes cálculos utilizou-se $\beta = 3\alpha$, uma vez que se trata de um material isotrópico. Os resultados para $dn/dT(T)$ estão mostrados na Fig. 5.18. Nota-se que os valores são negativos até próximo da região de T_g para em seguida apresentarem um mínimo local a partir do qual invertem a tendência e crescem até tornarem-se positivos. Este comportamento pode ocorrer em vidros nesta região e dependem da contribuição dos parâmetros ϕ e β sobre os valores de dn/dT . Estas inversões já foram observadas anteriormente em outros vidros [89].

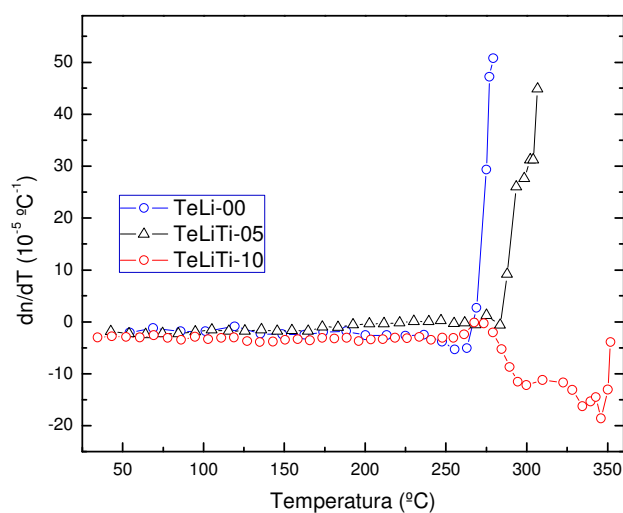


Fig. 5.18. Valores de $dn/dT(T)$ para as amostras TeLi-00, TeLiTi-05 e TeLiTi-10

Uma vez obtidos $dn/dT(T)$ e conhecendo-se $\alpha(T)$, a equação 5.3 foi utilizada para determinar o comportamento de $\beta(T)$ e de $\phi(T)$. Os resultados estão mostrados nas Figuras 5.19, 5.20 e 5.21.

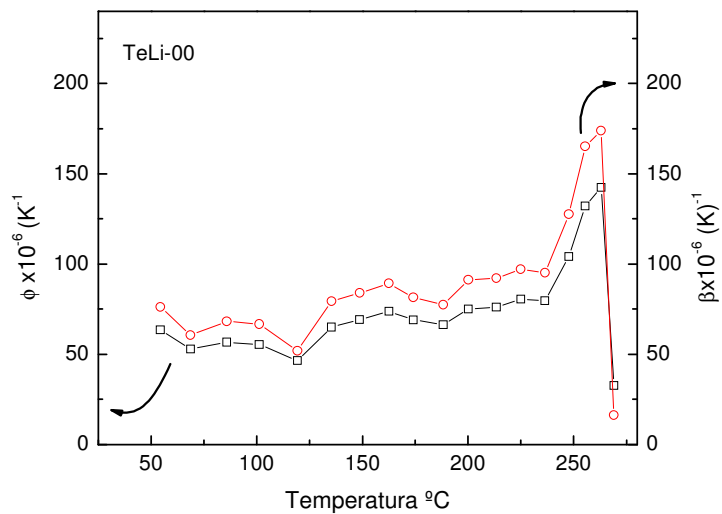


Fig. 5.19. Valores estimados dos coeficientes ϕ (T) e β (T) para a amostra TeLiTi-00.

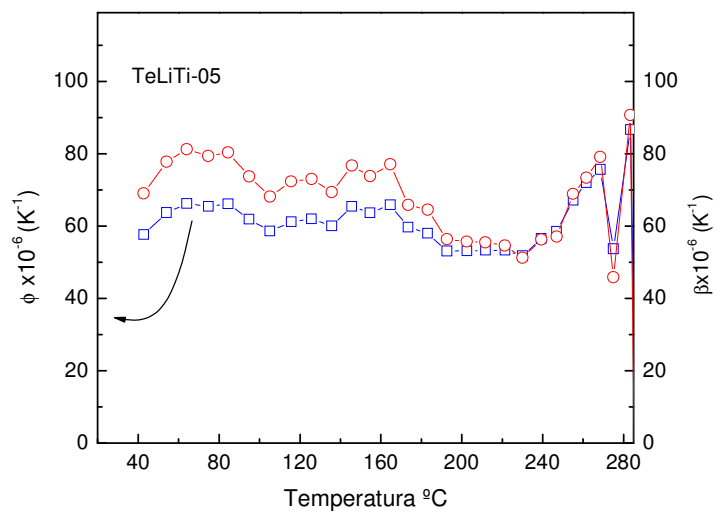


Fig. 5.20 Valores estimados dos coeficientes ϕ (T) e β (T) para a amostra TeLiTi-05.

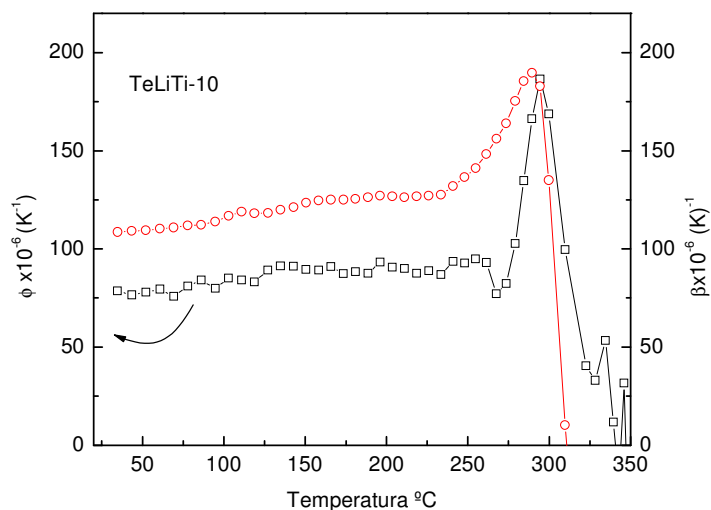


Fig. 5.21. Valores estimados dos coeficientes $\phi(T)$ e $\beta(T)$ para a amostra TeLiTi-10.

Pelo fato de que estes resultados foram obtidos a partir da combinação de vários parâmetros determinados por técnicas diferentes é preciso considerar que o desvio do valor absoluto pode ser grande. O que se pode observar é o significativo aumento destes parâmetros quando a temperatura se aproximou da região de T_g . Como mencionado anteriormente, é provável que este aumento em β seja causado pela mudança estrutural de TeO_4 trigonal bipiradal para TeO_3 trigonal piramidal que ocorre neste vidro à medida que a temperatura se aproxima de T_g . Desta forma, a grande variação em $\beta(T)$, da ordem de 50%, talvez comprove que o mecanismo dominante que governou o crescimento da difusividade térmica das amostras na região de T_g tenha sido o grande aumento no livre caminho.

Capítulo 5 - Resultados e discussão para os vidros teluretos

Finalmente, se utilizarmos a equação para $(ds/dT)_{IO}$, com os valores do índice de refração mostrados na Tabela 5.1 podemos escrever que

$$\left(\frac{ds}{dT}\right)_{IO}(T) \approx 1,5\phi(T) - 0,82\beta(T). \text{ Isto mostra que a variação nos valores de } \phi(T)$$

tem um peso maior sobre $(ds/dT)_{IO}(T)$ e assim explica o grande aumento deste parâmetro nas temperaturas anteriores à sua inversão de positivo para negativo. Em outras palavras, os dois parâmetros variam, como observado, mas a variação em ϕ com a temperatura tem peso maior sobre o comportamento de $(ds/dT)_{IO}(T)$.

Os resultados apresentados para os vidros teluretos demonstraram que combinar os parâmetros obtidos com a espectroscopia de lente térmica, a interferometria óptica e a calorimetria de relaxação térmica permite obter uma completa avaliação do comportamento óptico e térmico das amostras que é essencial para se obter informações que são relevantes em termos das aplicações tecnológicas, como por exemplo, a utilização destes materiais como meio ativo para laser de estado sólido. Em especial, estes parâmetros podem ser utilizados para se projetar novas formulações que sejam adequadas para sistemas ópticos sob operação em altas potências (de modo a diminuir ds/dT e aumentar k e aumentar o valor de T_g e T_x), nos quais as propriedades dos vidros podem influenciar o rendimento do sistema, e principalmente, devem evitar que ocorra a degradação dos mesmos por meio de processos de cristalização.

5.3 Cerâmica PLZT 10/65/35

Iniciaremos nossos estudos na amostra PLZT a partir das medidas das propriedades ópticas e térmicas na temperatura ambiente e em função da temperatura. Finalmente as medidas serão realizadas em temperatura ambiente com um campo elétrico externo aplicado.

5.3.1 Medidas das propriedades ópticas e térmicas da cerâmica PLZT 10/65/35 na temperatura ambiente

A Fig. 5.25 mostra uma curva típica do sinal de lente térmica para a amostra de PLZT 10/65/35 realizada na temperatura ambiente. A potência utilizada foi de 47 mW. O valor do parâmetro θ foi obtido a partir da equação (3.19), sendo $\theta = (-32,8 \pm 0,2) \times 10^{-3}$ rad, enquanto que o valor de t_c foi $t_c = (0,82 \pm 0,01) \times 10^{-3}$ ms. Da relação $t_c = (\omega_e^2 / 4D)$ o valor da difusividade térmica encontrado foi de $D = (7,0 \pm 0,7) \times 10^{-3}$ cm²/s. Sabendo-se a densidade $\rho = 7,9$ g/cm³ [12] e o calor específico obtido a partir da calorimetria de relaxação térmica como $c_p = (0,36 \pm 0,01)$ J/gK, a equação $D = \frac{k}{\rho c_p}$ foi utilizada para calcular o valor da condutividade térmica da amostra. O resultado obtido foi $k = (20 \pm 3) \times 10^{-3}$ W/cmK. Estes resultados são aproximadamente 30% maiores do que os valores obtidos por Altshuler e colaboradores [98] para a amostra de PLZT 11/65/35, ($k = 15 \times 10^{-3}$ W/cmK and $D = 5 \times 10^{-3}$ cm²/s). O que pode talvez, ser atribuído a

Capítulo 5 - Resultados e discussão para a cerâmica PLZT

diferença na concentração de lanthânio e o fato da configuração experimental ser menos precisa que a utilizada neste trabalho.

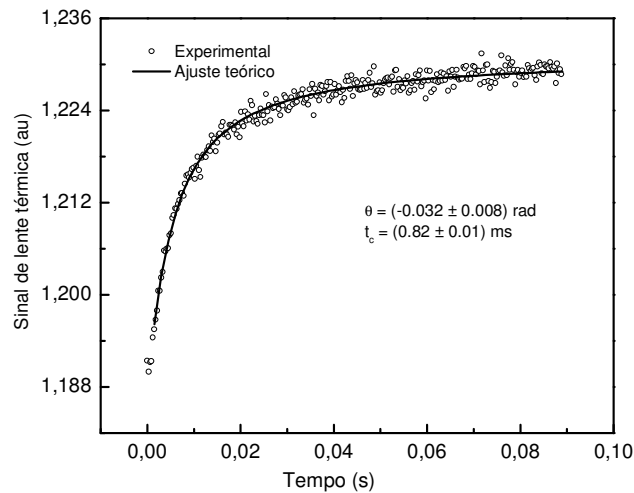


Fig. 5.25. Transiente de lente térmica para a amostra PLZT 10/65/35 com $P_e=47 \text{ mW}$.

A partir das medidas de interferometria óptica obteve-se $(ds/dT)_{10} = (8,5 \pm 0,3) \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$. Adotamos os valores de α e de n da cerâmica PLZT 9/65/35 ($\alpha = 5,4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [99] e $n = 2,5$ [96]) para estimar o dn/dT da nossa amostra. Isto foi feito a partir da equação (1.34). Obteve-se $dn/dT = (7,1 \pm 0,3) \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$. Para efeito de comparação, a Tabela 5.3 apresenta as propriedades ópticas e térmicas das amostras de PLZT medidas neste trabalho assim como dados obtidos da literatura para as composições 9/65/35 e 11/65/35. Um aspecto importante a ser considerado está relacionado ao grande valor tanto do $(ds/dT)_{10}$ como de dn/dT , se comparados aos dos vidros. Isto ocorre porque o índice de refração destas cerâmicas é muito alto, ou seja, aproximadamente 16 % maior que os vidros teluretos.

Tabela 5.3. Propriedades ópticas e térmicas do PLZT 10/65/35, na temperatura ambiente.

<i>Parâmetros</i>	<i>PLZT 10/65/35 Valores medidos neste trabalho</i>	<i>PLZT 9/65/35 Valores da literature</i>	<i>PLZT 11/65/35 Valores da literatura</i>
$\theta P_e (W^{-1})$	$-0,698 \pm 0.001$		
$\theta P_{e0} (W^{-1}cm^{-1})$	$-8,2 \pm 0.3$		
$t_c (ms)$	$(0,82 \pm 0.01)$		
$D (cm^2/s)$	** $(7,0 \pm 0.7) \times 10^{-3}$		5×10^{-3} [ref. 97]
$c_p (J/gK)$	$(0,36 \pm 0.01)$		
$k (W/cmK)$	** $(20 \pm 3) \times 10^{-3}$		15×10^{-3} [ref. 97]
$(dS/dT)_{10} (K^{-1})$	*** $(8,5 \pm 0.3) \times 10^{-5}$		
$dn/Dt (K^{-1})$	** $(7,1 \pm 0.3) \times 10^{-5}$		
N		2,5 [ref. 96]	
$\alpha (K^{-1})$		$5,4 \times 10^{-6}$ [ref. 98]	
$\rho (g/cm^3)$	*7,9 [ref. 12]		
* <i>Valores obtidos da literatura.</i>			
** <i>Valores calculados.</i>			
*** <i>Resultado obtido com o método de interferometria óptica.</i>			

5.3.2 Propriedades ópticas e térmicas do PLZT 10/65/35 em função da temperatura

As medidas foram realizadas na mesma configuração experimental utilizada nos experimentos dos vidros teluretos. O intervalo de temperatura foi entre 25 e 372 °C. É importante ressaltar que este experimento em função da temperatura foi muito difícil de ser realizado porque ocorria desalinhamento dos lasers, devido talvez a grande mudança no coeficiente de expansão térmica, que será discutido mais adiante. A Figura 5.26 mostra os resultados de $\theta/P_e(T)$ para uma sequência de medidas que foi realizada ajustando-se a temperatura

Capítulo 5 - Resultados e discussão para a cerâmica PLZT

manualmente. Neste caso é necessário obter a estabilização térmica do sistema antes de efetuar o disparo do laser. Esta curva foi obtida em um intervalo de tempo de aproximadamente 12 hs. A repetição apresentada na Fig. 5.27 foi feita a partir de uma rampa de temperatura de 1,5°C/min. Neste caso, foram realizados realinhamentos ao longo da rampa, conforme indicado na figura. Nos dois casos, nota-se que à medida que a temperatura da amostra é aumentada, o valor de θ/P_e torna-se mais negativo, até atingir um mínimo em 280 °C, a partir do qual volta a crescer novamente. O deslocamento do mínimo para temperatura maior na Fig. 5.27 talvez seja devido à menor taxa de aquecimento utilizada. A equação (3.19) mostra que o parâmetro θ/P_e depende de A_e (coeficiente de absorção), k (condutividade térmica) e $(ds/dT)_{LT}$. É muito difícil determinar os valores absolutos de A_e deste material porque o grau de espalhamento de luz é muito alto em razão provavelmente da presença de domínios ferroelétricos ou PbO nos contornos de grão na estrutura da cerâmica. Assim, somente os demais parâmetros serão analisados em termos das respectivas variações com o aquecimento.

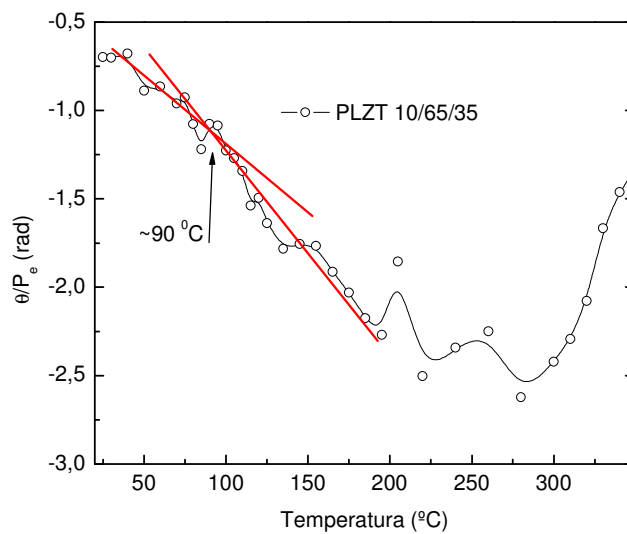


Fig. 5.26. Valores de $\theta/P_e(T)$ para a amostra de PLZT 10/65/35. O ajuste de temperatura foi manual.

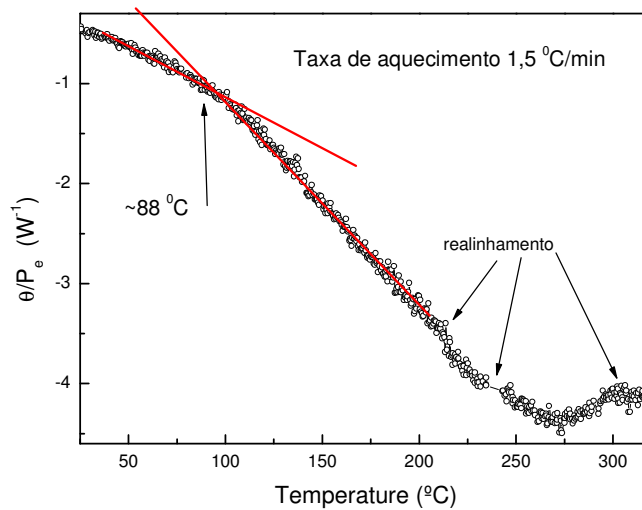


Fig. 5.27. Valores de $\theta/P_e(T)$ para a amostra de PLZT 10/65/35, obtidos a partir de uma rampa com taxa de aquecimento $1,5^\circ\text{C}/\text{min}$.

A Fig. 5.28 mostra os valores da difusividade térmica, $D(T)$. Estes dados são referentes às medidas com ajuste de temperatura manual,

Capítulo 5 - Resultados e discussão para a cerâmica PLZT

conforme as medidas mostradas na Fig. 5.26. Observa-se que à medida que a temperatura da amostra aumenta, até em torno de 300 °C, os valores de D diminuem aproximadamente 50% em relação ao da temperatura ambiente, fato este que está relacionado a diminuição no livre caminho médio dos fônons da rede. Nas temperaturas acima de 300 °C, $D(T)$ cresce com uma variação da ordem de 30%, o que está relacionado com o aumento do coeficiente de expansão térmica aumentando o livre caminho médio. O círculo na região de 90 °C indica uma região de que, embora não muito evidente, parece haver mudança no comportamento de $D(T)$, mudança de tendência também observada em $\theta/P_e(T)$ das Figuras 5.26 e 5.27.

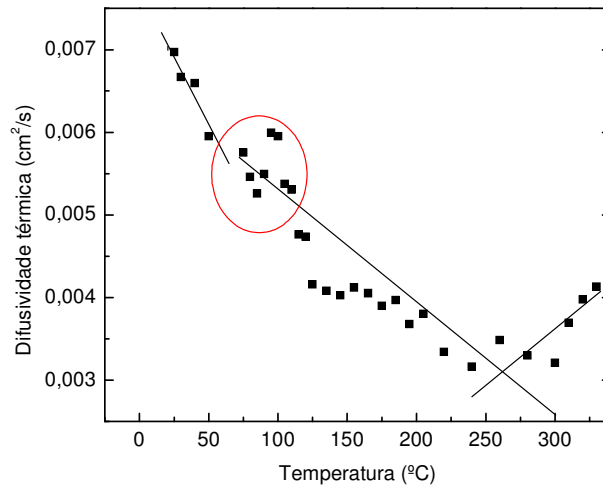


Fig. 5.28. Valores de $D(T)$ da amostra de PLZT 10/65/35. O ajuste de temperatura foi manual.

Para calcular os valores da condutividade térmica $k(T)$ é preciso conhecer o calor específico $c_p(T)$. As medidas foram realizadas no intervalo

Capítulo 5 - Resultados e discussão para a cerâmica PLZT

de temperatura entre 200 até 470 K, devido à limitações no sistema utilizado. As medidas para as temperaturas abaixo da ambiente foram realizadas no Instituto de Física da Unicamp, Pelo Prof. Flávio Gandra, em um equipamento comercial PPMS. Nota-se na Fig. 5.29 que à medida que a temperatura é aumentada, o valor do calor específico aumenta significativamente até aproximadamente 0 °C (temperatura em K), ilustrando o comportamento de $c_p(T)$ de um material de estrutura cristalina. Nas medidas acima da temperatura ambiente $c_p(T)$ cresce menos acentuadamente, e pode ser observado, que embora dentro da barra de erro, parece haver uma tendência de aumento em torno de 90 °C. O erro experimental neste caso foi de aproximadamente 3%. A partir de 100 °C os valores de c_p são praticamente constantes até a região de 300 °C.

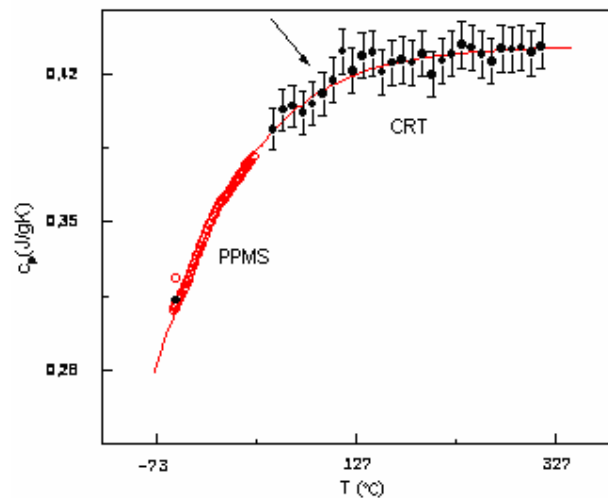


Fig. 5.29. Calor específico em função da temperatura para a amostra de PLZT 10/65/35, via equipamento comercial PPMS e via CRT.

Com os valores de $D(T)$ medidos a partir da LT e de $c_p(T)$ obtidos a partir da CRT é possível estimar a condutividade térmica $k(T)$ até 300 °C.

Capítulo 5 - Resultados e discussão para a cerâmica PLZT

A Fig. 5.30 mostra os resultados obtidos. A combinação de ruídos não permite inferir com segurança se há variação de tendência em torno de 100°C. O que se pode observar é que o comportamento de queda é parecido com uma exponencial, como o esperado para uma estrutura cristalina em baixa temperatura. Este comportamento é descrito pelo modelo de Debye que prevê que a diminuição de k com T que é governado pelo decréscimo do livre caminho médio dos fônons da rede [99].

Esta significativa variação em $k(T)$ é uma das responsáveis pelo grande aumento do sinal de lente térmica (θ/P) com a temperatura mostrado nas Figs. 5.26 e 5.27. Esta informação é essencial para a aplicação deste material porque por ter um valor muito baixo para k , aumenta possibilidade de carga térmica sob excitação laser, ou seja, o material retém uma quantidade maior de energia térmica. Trata-se de um limitador importante deste sistema, que certamente exigirá a utilização de trocador de calor para evitar o aumento de temperatura da cerâmica, evitando assim operar em temperaturas nas quais o valor de k é muito baixo.

Capítulo 5 - Resultados e discussão para a cerâmica PLZT

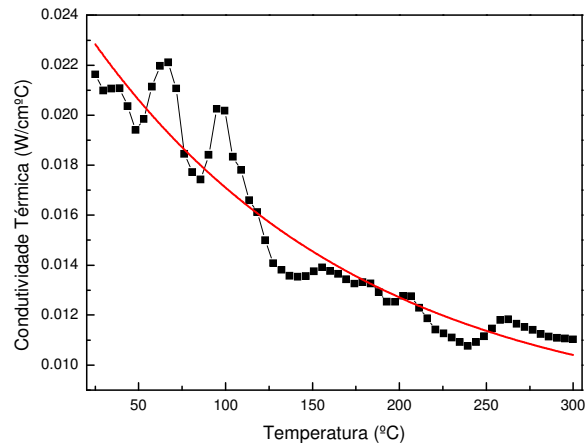


Fig. 5.30. Valores de $K(T)$ para a amostra de PLZT 10/65/35.

O próximo passo foi analisar as medidas de $(ds/dT)_{10}$, realizadas a partir da interferometria óptica. Os resultados estão mostrados na Fig. 5.31. Novamente como nas medidas anteriores há uma variação nos valores de $(ds/dT)_{10}$ medidos na região de temperatura em torno de 90-100 °C.

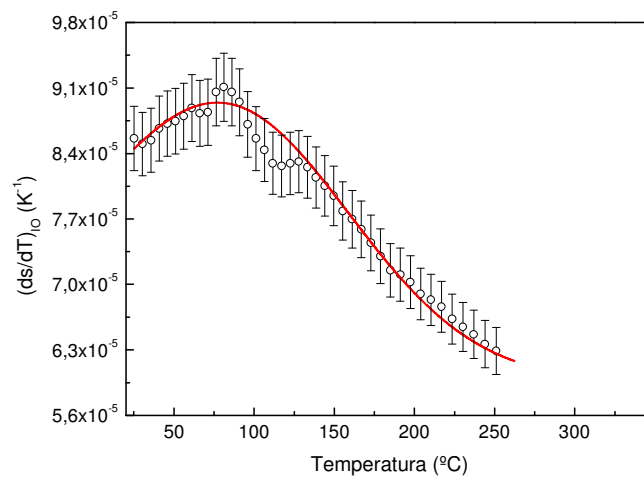


Fig. 5.31. Valores de $(ds/dT)_{10}(T)$ da amostra de PLZT 10/65/35.

Capítulo 5 - Resultados e discussão para a cerâmica PLZT

Na tentativa de confirmar e de identificar a origem das variações dos parâmetros medidos na região de 100°C obtivemos na literatura dados de índice de refração em função de T medidos por G. Burns e F.H. Docol [100]. Os referidos autores fizeram estas medidas para as amostras 9/65/35 e 9,5/65/35, conforme mostra a Fig. 5.32 [100]. A partir da digitalização dos dados de $n(T)$, derivamos a curva e obtivemos $dn/dT(T)$ para as duas amostras, mostrados na mesma figura.

Pode ser notado que há também um máximo em $dn/dT(T)$, porém com a curva mais alargada do que a nossa, em aproximadamente 44 % na região em torno de 100°C.

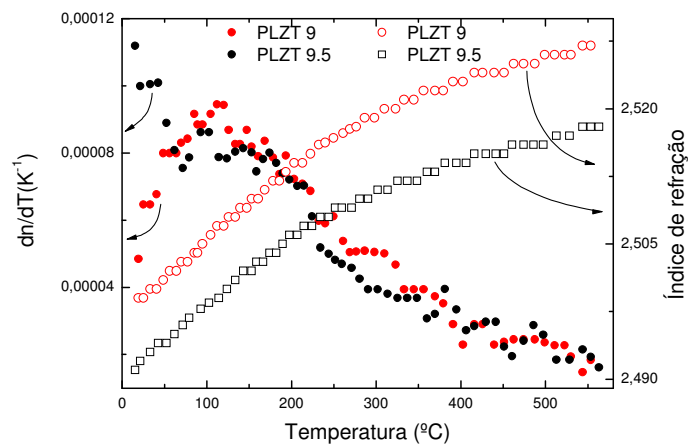


Fig. 5.32. Índice de refração em função da temperatura para a amostra de PLZT 9/65/35 e 9,5/65/35, obtidos da literatura [100]. A derivada, $dn/dT(T)$ foi feita neste trabalho.

Para melhor explorar os resultados apresentados e levando em consideração que nossa amostra seja a 10/65/35, utilizamos os valores de $dn/dT(T)$ da Fig. 5.32 e os valores de $(ds/dT)_{10}$ da Fig. 5.31 (utilizamos os dados da curva ajustada, em vermelho) para calcular o comportamento do

Capítulo 5 - Resultados e discussão para a cerâmica PLZT

coeficiente de expansão térmica $\alpha(T)$. Isto foi feito a partir das Equações 3.46 e 5.3. Na Fig. 5.33 têm-se os resultados estimados.

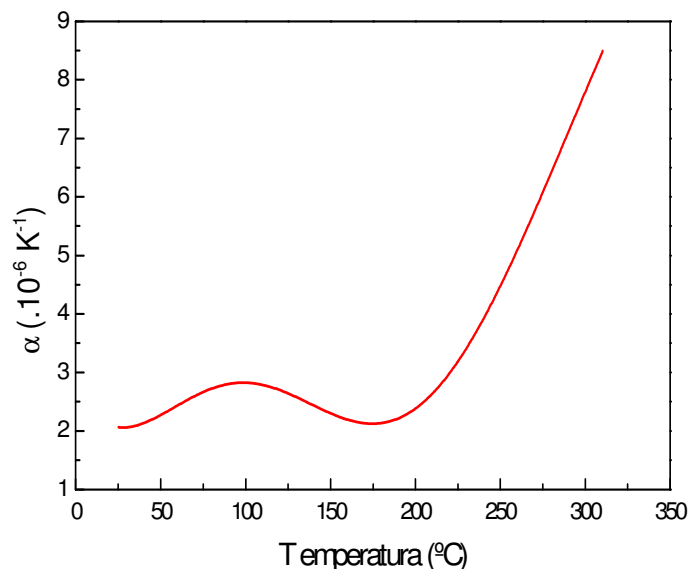


Fig. 5.33. Valores de $\alpha(T)$ calculados a partir dos dados de $(ds/dT)_{10}(T)$ e de $dn/dT(T)$ da referência [101].

Nota-se que há um aumento em $\alpha(T)$ na região de 100 °C, que em seguida diminui para crescer novamente na região de temperatura mais alta, acima de 200°C. Fizemos mais uma comparação deste resultado com os dados de “strain” em função da temperatura para a amostra do ferroelétrico PMN da referência [102], mostrados na Fig. 5.34, que foram determinados a partir do desvio do comportamento linear do índice de refração (ilustrado pela linha pontilhada) e dos coeficientes eletro-ópticos. Embora as curvas sejam deslocadas porque a temperatura de transição do PMN é mais baixa, pode ser notado que as forma das curvas são

semelhantes. Vale lembrar que a relação entre o “strain” e o α é dado pelo fator $(T-T_0)$.

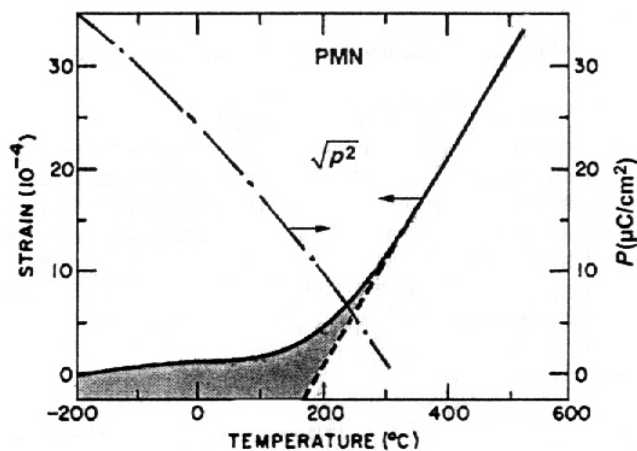


Fig. 5.34. Strain térmico para a amostra do ferroelétrico PMN ($\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$), extraído da Ref. [102, pág 279].

Portanto, os resultados mostrados até agora sugerem que há fortes evidências de que as técnicas empregadas neste trabalho mostram uma transição do PLZT 10/65/35 na região de 100°C que, também foi mostrada por outras técnicas na literatura [12, 103].

A natureza desta transição já é bem estudada na literatura e tem sido denominada de transição de fase difusa, que é típica dos ferroelétricos relaxores, e ocorre em uma ampla faixa de temperatura. Um dos efeitos desta mudança de fase é aumentar a constante dielétrica do material. De acordo com as medidas de Bobnar e colaboradores [103], a transição de fase difusa para a amostra do PLZT 9/65/35 ocorre em aproximadamente 97 °C para uma frequência de 100 KHz. Esta transição se deve ao alargamento difuso do pico da constante dielétrica ϵ' que é dependente da frequência [103] do campo utilizado na medida. A

Capítulo 5 - Resultados e discussão para a cerâmica PLZT

temperatura em que o máximo da constante dielétrica ocorre é denominada de T_m . Estudos anteriores mostraram que para a amostra de PLZT 10/65/35 a transição de fase difusa ocorre praticamente desde a temperatura ambiente e atinge um máximo em torno de 90 °C, para uma frequência de campo de 1 MHz [12]. Ou seja, os dados deste trabalho mostram claramente a transição T_m da amostra.

Finalmente, deslocaremos a discussão para os dados de $\theta/P_e(T)$ da lente térmica nas temperaturas mais altas, acima de 200°C. De acordo com a literatura para temperaturas maiores que T_m o material entra para um estado paraelétrico e quando as temperaturas são muito mais altas que T_m , os domínios passam por uma rápida flutuação térmica, condição na qual não existe mais um momento de dipolo bem definido [100]. Esta temperatura é chamada temperatura de Burns ou temperatura dipolar T_d . Para o caso de nossas medidas o parâmetro $\theta/P_e(T)$ apresenta um mínimo em torno de 280 °C, que é bem acima de T_m [12]. É provável que este mínimo seja uma evidência da ocorrência da temperatura T_d . O aumento em $\theta/P_e(T)$ a partir de 280 °C está relacionado com dn/dT que por sua vez está relacionado com a diferença $(\varphi-\beta)$, conforme discutido na seção (5.2.4.2). Considerando que a partir de T_d os momentos de dipolo não estão bem definidos, isto deve provocar uma queda na polarizabilidade eletrônica e um aumento no coeficiente de expansão térmica, como observado na Fig. 5.33. Este comportamento concorda com os dados para a amostra de PMN [101] de que a expansão térmica aumenta consideravelmente a partir de 200 °C [101]. Assim se a polarização

Capítulo 5 - Resultados e discussão para a cerâmica PLZT

diminui e a expansão térmica aumenta, isto implica em um aumento no parâmetro $(ds/dT)_{LT}$ que explicaria o crescimento de $\theta/P_e(T)$ nas temperaturas acima de T_d , conforme observado na Fig. 5.26 e 5.27.

Portanto, a partir dos resultados obtidos das medidas de lente térmica combinados com os resultados dos experimentos de calor específico juntamente com a interferometria óptica permitiram a determinação quantitativa das propriedades ópticas e térmicas da cerâmica PLZT 10/65/35 em função da temperatura, ao longo das transições T_m e T_d da amostra. Mostrando que os resultados das medidas térmicas e ópticas estão de acordo com os resultados obtidos a partir de medidas dilétricas, ou seja, apresentam boa concordância com os resultados obtidos por Bobnar e colaboradores [103], Santos e colaboradores [12] e com os resultados obtidos por Burns e Dacol [100], permitindo assim uma análise completa das propriedades físicas dos materiais ferroelétricos. O que pode contribuir para um melhor entendimento do comportamento destas cerâmicas em termos das aplicações pretendidas.

5.3.3 Medidas das propriedades térmicas e ópticas em função do campo aplicado

5.3.3.1 Medidas de lente térmica em função do campo elétrico aplicado

A Fig. 5.35 mostra quatro transientes de lente térmica para diferentes valores de campo elétrico aplicado: 0 KV/m, 360KV/m, 480 KV/m e 680 kV/m, respectivamente. Observa-se que à medida que se aumenta o campo elétrico na amostra, o sinal de lente térmica diminui de amplitude até passar de positivo para negativo. Isto indica que o parâmetro $(ds/dT)_{LT}$ passa de positivo para negativo. De acordo com a equação (5.1) esta inversão está relacionada ao comportamento de dn/dT , como veremos mais adiante.

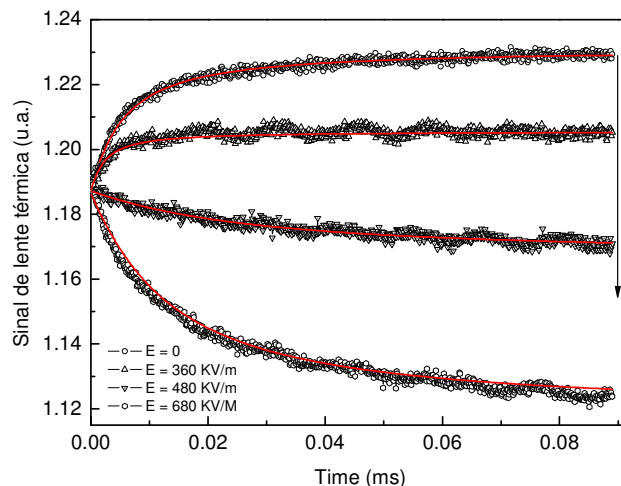


Fig. 5.35. Transientes de lente térmica para diferentes valores de E na amostra PLZT 10/65/35.

Entre os desafios enfrentados para a realização destes experimentos destacamos a dificuldade de aplicação de campo elétrico elevado que em inúmeras vezes induzia rompimento da constante diétrica do ar com conseqüente faiscamento. Além disso, foi necessário procurar condições especiais de potência para o laser de excitação assim como curtos intervalos de tempo para a indução do transiente. Isto deve ser feito para minimizar os efeitos fotorefrativos que ocorrem em regime de alta potência do feixe. Este fenômeno se refere à mudança do índice de refração da amostra devido ao deslocamento de cargas induzido pelo laser e se manifesta como uma oscilação ao longo do transiente. Conseguimos minimizar este efeito a partir de medidas com o transiente até 30ms, e escolhendo baixa potência para o laser de excitação. Com este procedimento os ajustes puderam ser realizados a partir da equação 3.20 que descreve a evolução temporal da lente térmica, conforme segue.

5.3.3.2 Medidas do parâmetro θ em função do campo elétrico

É necessário considerar que a ação do campo elétrico externo na cerâmica PLZT induz anisotropia óptica, com o eixo óptico definido pela direção do campo. Para o campo aplicado perpendicularmente ao plano de polarização do laser de excitação e de prova, significa que a maior contribuição para a lente térmica é proveniente da variação do índice de refração ordinário doravante chamado de n_{\perp} e conseqüentemente o

Capítulo 5 - Resultados e discussão para a cerâmica PLZT

parâmetro θ pode ser entendido como θ_{\perp} . Para o campo aplicado na direção paralela ao plano de polarização dos lasers, a maior contribuição vem da variação do índice de refração extraordinário doravante chamado n_{\parallel} e conseqüentemente temos θ_{\parallel} .

Na Fig. 5.36 (curva em vermelho) têm-se os resultados obtidos para o campo aplicado perpendicular ao plano de polarização do laser. Nota-se que o parâmetro θ_{\perp} diminui de um valor inicial de $(-1,71 \pm 0,01) \text{ W}^{-1}$, em campo zero, para um valor de $(-1,77 \pm 0,01) \text{ W}^{-1}$, em campo de 80 KV/m. Após este valor de campo o parâmetro θ_{\perp} aumenta até atingir um máximo de $(-1,58 \pm 0,01) \text{ W}^{-1}$ em 1280KV/m. Ao contrário, a variação do parâmetro θ_{\parallel}/P_e (curva em preto) é bem mais significativa, comprovando que a técnica é muito sensível para detectar a anisotropia induzida pelo campo elétrico aplicado.

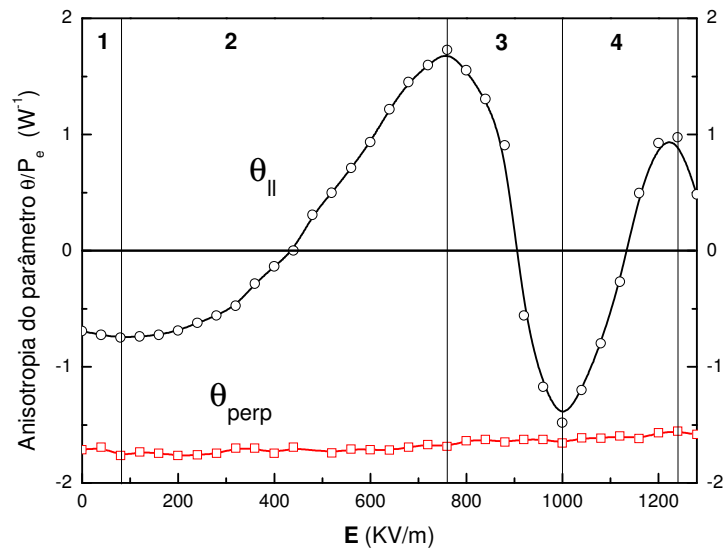


Fig. 5.36. Parâmetro θ/P_e em função do campo elétrico, para as medidas com o campo aplicado perpendicular ao plano de polarização do laser (dados em vermelho) e paralelo (dados em preto).

A figura foi dividida em quatro regiões para as quais há mudança de tendência do parâmetro $\theta_{||}/P_e$. Inicialmente há uma pequena diminuição do valor inicial de $(-0,69 \pm 0,01) \text{ W}^{-1}$ a campo zero até atingir um mínimo de $(-0,75 \pm 0,01) \text{ W}^{-1}$ em 80 KV/m, região 1. Se observarmos as medidas em vermelho elas também apresentam uma tendência de um valor mínimo para θ_{\perp}/P_e em 80 KV/m. Para o caso em que o campo é aplicado paralelamente ao plano de polarização dos lasers e à medida que o campo elétrico aumenta de intensidade, o parâmetro $\theta_{||}/P_e$ cresce até passar pelo zero em 440 KV/m. Em seguida torna-se positivo o que implica que a lente térmica passa de convergente para divergente, conforme ilustrado nos transientes da Fig. 5.35. Após esta inversão ocorre

Capítulo 5 - Resultados e discussão para a cerâmica PLZT

um aumento significativo em $\theta_{||}/P_e$, que atinge um valor de $(1,73 \pm 0,01)$ KV/m para um valor de campo aplicado igual a 760 KV/m. Quando o campo elétrico passa para valores maiores do que 760 KV/m novamente o valor de $\theta_{||}$ volta a diminuir apresentando outra inversão, agora passando de positivo para negativo e a lente térmica vai de divergente para convergente. O valor de $\theta_{||}/P_e$ diminui até um mínimo de $(-1,48 \pm 0,01)$ KV/m em 1000 KV/m. Nota-se que a variação neste intervalo de 760 KV/m a 1000 KV/m (região 3) é maior do que aquela observada no intervalo de 0 KV/m à 80KV/m (região 1). Para o intervalo compreendido entre 1000KV/m até 1240 KV/m (região 4) o valor $\theta_{||}/P_e$ volta a diminuir, até inverter o sinal atingindo um máximo de 0.97 em 1240 KV/m.

A análise do comportamento do parâmetro $\theta_{||}/P_e$ deve ser feita a partir dos parâmetros A_e (coeficiente de absorção óptica), k (condutividade térmica) e $(ds/dT)_{LT}$ (coeficiente térmico do caminho óptico). Destes parâmetros, o único que pode mudar de sinal é $(ds/dT)_{LT}$. Como vimos anteriormente, $(ds/dT)_{LT}$ é proporcional ao dn/dT que por sua vez depende da combinação entre os coeficientes de polarizabilidade eletrônica e de expansão térmica da amostra, ou seja, de $(\phi - \beta)$. Em outras palavras, o comportamento dos coeficientes ϕ e β governa $(ds/dT)_{LT}$.

Na literatura tem-se reportado que a polarização no corpo cerâmico não ocorre de uma só vez, mas sim primeiramente próximo à superfície dos grãos onde os domínios estão nucleados [104] e para aqueles domínios nos quais as direções estão próximas a direção do campo elétrico aplicado, até um ângulo máximo de 50° [104]. Para auxiliar na

Capítulo 5 - Resultados e discussão para a cerâmica PLZT

análise mostramos na Fig. 5.37 os dados de “Strain” desta amostra medidos por [12]. Nota-se que há uma pequena diminuição em seus valores de $0,17 \times 10^{-4}$ para $0,14 \times 10^{-4}$ em 54 KV/m. A partir deste campo observa-se um aumento muito grande até atingir um máximo de $1,03 \times 10^{-4}$ em 450 KV/m. Os dois resultados tanto para a lente térmica como para o “Strain” mostram diminuição na região de baixo campo. É provável que a polarização inicial das camadas mais externas dos domínios ferroelétricos e daqueles domínios com ângulos próximos à direção do campo elétrico aplicado possa contribuir para que haja maior aumento no parâmetro ϕ em relação a β , de modo a resultar em variações no parâmetro θ_{\parallel}/P_e na direção de maior valor para $(ds/dT)_{LT}$.

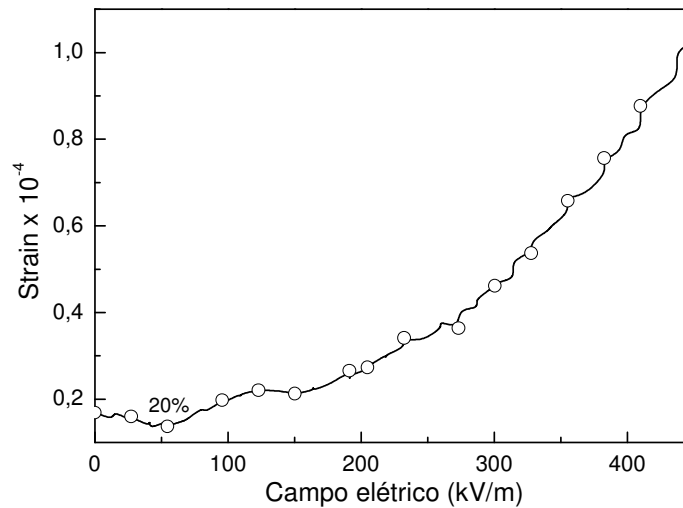


Fig. 5.37. Strain em função do campo elétrico aplicado [12].

Capítulo 5 - Resultados e discussão para a cerâmica PLZT

A partir de 80KV/m o aumento nos valores de $\theta_{||}/P_e$ possam estar relacionados ao fato de que na região 2 o coeficiente β tem grande variação resultando assim em inversão no sinal de $(ds/dT)_{LT}$ até atingir um máximo em torno de 780 KV/m. Isto pode ser melhor entendido se considerarmos que o domínio do coeficiente de expansão térmica, em relação à polarizabilidade eletrônica, nesta região 2 parece ter relação com o fato de que até estes valores de campo a cerâmica está no estado ergódico relaxor com baixa interação entre os domínios ferroelétricos. Assim, a contribuição da variação da polarizabilidade eletrônica sobre o parâmetro $(ds/dT)_{LT}$ seria menor que a do parâmetro β .

Em torno de 760 KV/m, o material passa pela transição de fase de ergódico relaxor para um estado ferroelétrico [103]. Com a ocorrência de interação dos domínios ferroelétricos é provável que haja maior influência do parâmetro ϕ sobre $\theta_{||}/P_e$ de modo a diminuir seu valor até mudar de sinal e atingir um valor mínimo, região 3. Esta diminuição se dá porque, como foi dito anteriormente, a polarizabilidade eletrônica tem uma maior contribuição na diferença $(\phi - \beta)$. Para a região 4, $\theta_{||}/P_e$ volta a aumentar até novamente inverter o sinal, indicando um domínio do coeficiente de expansão térmica β . Estas trocas tendem a ocorrer até todos os domínios estarem totalmente alinhados com a direção do campo elétrico aplicado e a amostra atingir uma saturação no coeficiente β . Nossos dados não permitem afirmar com segurança, mas o fato de a mudança na região 4 de $\theta_{||}/P_e$ variar na direção em que o coeficiente de expansão térmica domina

em relação à polarizabilidade, sugere que estes valores altos de campo elétrico possam estar induzindo rompimento dos domínios no corpo da cerâmica com subsequente crescimento no grau de polarização. Estes resultados sugerem que novos estudos precisam ser realizados para melhor esclarecer o observado.

5.3.3.3 Difusividade térmica em função do campo aplicado

A Fig. 5.38 mostra o comportamento da difusividade térmica paralela e perpendicular em função do campo elétrico aplicado. Nota-se que os valores variaram apenas para a orientação paralela ao campo aplicado.

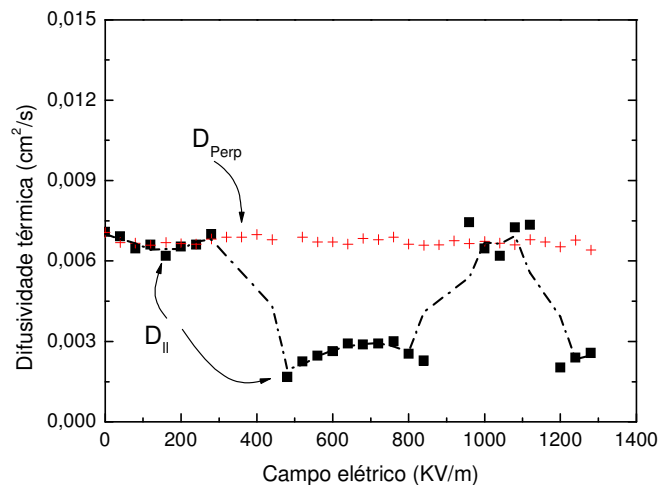


Fig.5.38. Difusividade térmica em função do campo elétrico aplicado na amostra, nas direções com campo aplicado paralelo ($D_{||}$) e perpendicular (D_{\perp}) ao plano de polarização do laser de excitação.

Capítulo 5 - Resultados e discussão para a cerâmica PLZT

A difusividade térmica permanece praticamente constante nas regiões em que a lente térmica é convergente, ou seja quando o coeficiente ϕ domina e $(ds/dT)_{LT}$ é positivo e ao contrário, quando o coeficiente de expansão térmica β domina e a lente térmica é divergente, a difusividade térmica decresce para um valor da ordem de $3,0 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$. Para as medidas em que o campo elétrico foi aplicado perpendicular ao plano de polarização do laser de excitação, a difusividade térmica apresentou uma tendência de queda, não mostrando as mesmas variações observadas para o campo elétrico aplicado na direção paralela.

A Fig. 5.39 mostra a razão entre os valores da condutividade térmica para as duas direções de aplicação do campo elétrico. Isto pode ser feito porque o calor específico e a densidade não são anisotrópicos, ou seja:

$$\frac{k_{\parallel}}{k_{\perp}} = \frac{D_{\parallel} \rho c_p}{D_{\perp} \rho c_p} = \frac{D_{\parallel}}{D_{\perp}} \quad (5.7)$$

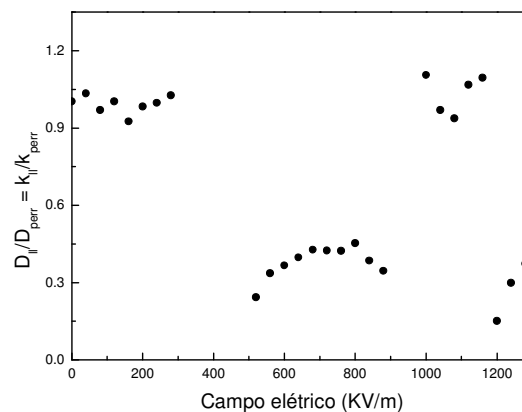


Fig. 5.39. Razão entre a difusividade térmica e/ou condutividade térmica em função do campo elétrico aplicado, paralelo e perpendicular ao plano de polarização dos lasers.

Capítulo 5 - Resultados e discussão para a cerâmica PLZT

Os valores dos parâmetros nas regiões próximas às inversões da lente térmica de positiva para negativa são difíceis de serem ajustados assim como ocorreu para os vidros teluretos. A mudança na forma do transiente impede que a equação teórica seja utilizada.

Finalmente, os resultados obtidos demonstraram que a lente térmica permitiu a detecção da anisotropia das propriedades ópticas e térmicas em função do campo elétrico aplicado e a observação de mudança de comportamento da lente de convergente para divergente é uma informação que poderá ser muito útil em termos das aplicações destas cerâmicas na área de opto-eletrônica, uma vez que dependendo do regime de campo externo e da polarização, podem-se obter mudanças significativas no caminho óptico do feixe, definindo assim as condições de propagação do mesmo.

CAPÍTULO 6

6 Conclusões e perspectivas de trabalhos futuros

Em conclusão, a partir da utilização da Espectroscopia de Lente Térmica, da Interferometria Óptica e da Calorimetria de Relaxação Térmica foi possível realizar uma avaliação quantitativa das propriedades ópticas e térmicas dos vidros teluretos dopados com TiO_2 e da cerâmica ferroelétrica PLZT 10/65/35. As medidas em função da temperatura com as três técnicas permitiram obter informações relevantes sobre a natureza das transições, vítreas para o caso dos vidros e de fase para a cerâmica.

As medidas realizadas em função do campo elétrico aplicado na amostra de PLZT 10/65/35 forneceram o comportamento anisotrópico das propriedades ópticas e térmicas de forma quantitativa, além da observação de inversões na forma da lente térmica de convergente para divergente à medida que se aumentava o campo elétrico aplicado. Fato este atribuído à grande influência do regime de campo sobre o coeficiente de expansão térmica e a polarizabilidade eletrônica da amostra. Até onde sabemos esta é a primeira vez que a lente térmica é aplicada de forma quantitativa para se determinar as propriedades ópticas e térmicas em função do campo elétrico aplicado.

Como perspectiva de estudo futuro identificamos a necessidade de desenvolvimento de um modelo teórico para a lente térmica que seja derivado de modo a contemplar a anisotropia das propriedades térmicas já

Capítulo 6 - Conclusões e perspectivas de trabalhos futuros.

na solução da equação de difusão do calor. Isto pode facilitar os experimentos nas condições em que a amostra torna-se anisotrópica. E também extender estes estudos para outras composições de PLZT e também para outras cerâmicas ferroelétricas.

Capítulo 7

7 Referências bibliográficas:

- [1] Fuxi Gan, Laser Materials, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., Singapore (1995).
- [2] W. Koechner, Solid State Laser engineering, Springer Series in Optical Sciences Vol. 1, edited by D.L. MacAdam, 4th ed. (Springer, Berlin, 1996).
- [3] Maimam, T.H., Nature, 187 493 (1960).
- [4] M. L Baesso, A. C. Bento A. A. Andrade, T. Catunda, J. A. Sampaio, S. Gama, J. Non Cryst. Solids 219, 165 (1997).
- [5] A. K. Yakhkind, J. Am. Ceram. Soc. 49 (1966) 670.
- [6] H. Burger, W. Vogel and V. Kozhukharov, Infrared Phys. 25 (1985) 395.
- [7] M. H. Shaaban, A.A. Ali, M.K. El-Nimr, Mat. Chem. and Phys. 96, 433 (2006).
- [8] R. El- Mallawany, Mat. Chem. and Phys 53, 93 (1998).
- [9] H. Mori, H. Matsuno, H. Sakata, J. Non Cryst. Solids 276, 78 (2000).
- [10] B. Ferreira, E. Fargin, B. Guillaume, G. Le Flem, V. Rodrigues, M. Couzi, T. Buffeteau, L. Canioni, L. Sarger, G. Martinelli, Y. Quiquempois, H. Zeghalache, L. Carpentier, J. N. Crystal. Sol. 332, 207 (2003)
- [11] A. S. S. de Camargo, É. R. Botero, L. A. O. Nunes, M. H. Lente, I. A. Santos, É. R. M. Andreeta, D. Garcia, J. A. Eiras, Cerâmica 50, 368 (2004)
- [12] I.A. Santos, C. Endo, A. L. Zanin, M. H. Lente, J. A. Eiras, D. Garcia, Materials Research 4, 291 (2001).
- [13] I. A. Santos, A. L. Zanin, M. H. Lente, S. B. Assis, R. Favaretto, D. Garcia, J. A. Eiras, Cerâmica 49, 92 (2003).
- [14] Y. Zhang, A.L. Ding 1, P.S. Qiu, X. Y. He, X. S. Zheng, H. R. Zeng, Q. R. Yin, M. S. and Engineering B99, 360 (2003).

Capítulo 7 - Referências bibliográficas

- [15] M. H. Lente, A. L. Zanin, S. B. I. A. Santos, J. A. Eiras, D. Garcia, J. Eur. Ceram. Society 24 (6), 1529 (2004).
- [16] K. Nagata, H. Schmitt, K. Stathakis and H. E. Müser, Cer. International 3 (2), 53 (1977).
- [17] J. A. Sampaio, S. Gama, M. L. Baesso, T. Catunda, J. N. Cryst. Solids 351, 1594 (2005).
- [18] J. A. Sampaio, S. M. Lima, T. Catunda, A. N. Medina, A. C. Bento, M. L. Baesso, Journal of Non-Crystalline Solids 304, 315 (2002).
- [19] S. M. Lima, A. Steimacher, A. N. Medina, M. L. Baesso, M. N. Petrovich, H. N. Rutt and D. W. Hewak, J. OF Non-Cryst. Solids 348, 108 (2004)
- [20] A. S. S. Camargo, J. F. Possatto, L. A. O. Nunes E. R. Botero, E. R.M. Andreetta, D. Garcia, J. A. Eiras. Sol. State Com. 137, 1 (2006).
- [21] M. D. Ivey, V. W. Bolie, IEEE Trans. On Ultras. Ferroel. And Freq. Control 38, 579 (1991)
- [22] M. J. F. Digomet, Rare Earth Doped Fiber Lasers and Amplifiers, Marcel Dekker, New York, 1993.
- [23] E. Pelicon, 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. of N. Cryst. Solids 304, 244 (2002).
- [24] J. R. D. Pereira, A. M. Mansanares, A. J. Palangana, M. L. Baesso, A. A. Barbosa, and P. R. G. Fernandes, Physical Review E 64, 062701 (2001).
- [25] J. R. D. Pereira, A. M. Mansanares, A. J. Palangana, M. L. Baesso, Phys. Rev. E 64, 012701 (2001)
- [26] S. M. Lima, J. A. Sampaio, T. Catunda, A. C. Bento, L. C. M. Miranda, M. L. Baesso, J. of Non-Cryst. Solids 273 (1-3), 215 (2000).
- [27] 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, Review Of Scientific Instruments 74 (1), 291 (2003).
- [28] 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, V. Anjos, Physical Review B 71 (21), 214202 (2005).

Capítulo 7 - Referências bibliográficas

- [29] M. L. Baesso, E. Pelisson, J.H. Rohling, A.N. Medina, A.C. Bento, L.C.M. Miranda, S.M. Lima, J.A. Sampaio, T. Catunda, *Analytical Sciences* 17, S106 (2001).
- [30] Ting Chem, Shou-Joug Shei, J.F. Scott, *Phys. Review B* 43, 615 (1991).
- [31] Shou-Joug Shei, Paul D. Beale, Ting Chem, J.F. Scott, *Ferroelectrics* 123, 1 (1991).
- [32] J. H. Rohling, A. N. Medina, A. C. Bento, J. R. D. Pereira, A. F. Rubira, M. L. Baesso, L. C. M. Miranda, *J. of Phys. D* 34 (3), 407 (2001)
- [33] J. H. Rohling, A. N. Medina, J. R. D. Pereira, A. F. Rubira, A. C. Bento, L. C. M. Miranda, M. L. Baesso, *Analytical Sciences* 17, S103 (2001)
- [34] 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, *Journal Of Applied Physics* 89 (4), 2220 (2001).
- [35] P.R.B. Pedreira , L. Hirsch, J. R. D. Pereira, A. N. Medina, A. C. Bento, M. L. Baesso, *Rev. of Sci. Instr.* 74 (1), 808 (2003)
- [36] P. R. B. Pedreira, L.R. Hirsch, J.R.D. Pereira, A.N. Medina, A.C. Bento, M.L. Baesso, M.C.E. Rollemberg and M. Franko, *Chem. Phys. Letters* 396 (4-6), 221 (2004).
- [37] T. A. S. Albuquerque, Pedreira, A.N. Medina, J.R.D. Pereira, A.C. Bento, M.L. Baesso *Rev. of Sci. Instr.* 74 (1): 694 (2003)
- [38] T. A. S. Albuquerque, “Aplicação da espectroscopia de lente térmica na investigação das propriedades ópticas e térmicas de óleos vegetais comestíveis”, Dissertação apresentada ao Departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá, para obtenção do título de Mestre em Ciências (2002).
- [39] A.S. Fontes, A.C. Bento, L.C.M. Miranda, M.L. Baesso, *Anal. Sciences*, 17 (Iss. SI), S526 (2001)
- [40] 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, V. Anjos, *Phys. Review B* 71 (21), 214202 (2005).
- [41] S.M. Lima, J. A. Sampaio, T. Catunda, *J. of Non-Cryst. Solids* 284, 274 (2001.)

Capítulo 7 - Referências bibliográficas

- [42] A. Steimacher, “Determinação de propriedades termo-ópticas de vidros e cristais utilizados como meio ativo para lasers de estado-sólido utilizando técnicas de interferometria óptica”, Dissertação apresentada ao Departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá (2002).
- [43] 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. Of Non-Cryst. Solids* 348, 240 (2004).
- [44] T. Izutani, H. Toratani, *J. Non-Cryst. Solids* 40, 611 (1980).
- [45] C. Z. Tan, J. Arndt, *Physica B* 229, 217 (1997).
- [46] R. M. Waxler, G.W. Cleek, *J. Res.* 77A, 755 (1973).
- [47] A.M. Caldeira Filho, “Estudo do calor específico em materiais sólidos através da técnica de relaxação térmica”, Monografia apresentada ao Departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá (2002).
- [48] A. N. Medina, A.M.F. Caldeira, A.C. Bento, M.L. Baesso, J.A. Sampaio, T. Catunda, F.C.G. Gandra, *J. N. Cryst. Solids* 304 (1-3): 299 (2002).
- [49] R. El- Mallawany, *Mat. Chem. and Phys* 53, 93 (1998)
- [50] J. A. Sampaio, “Preparação e Caracterização de vidros Aluminocilicato de Cálcio com baixa Concentração de Sílica Dopados com Nd_2O_3 ”, Tese apresentada ao Instituto de Física de São Carlos (USP), para obtenção do título de Doutor em Ciências, 2001”.
- [51] R. C. de Oliveira, “Síntese e caracterização dos vidros teluretos do sistema $(20-x)\text{Li}_2\text{O}-80\text{TeO}_2-x\text{TiO}_2$ ”, Dissertação apresentada como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre pelo programa de Pós-Graduação em Ciências dos Materiais da Universidade Estadual Paulista.
- [52] B. Ferreira, E. Fargin, B. Guillaume, G. Le Flem, V. Rodrigues, M. Couzi, T. Buffeteau, L. Canioni, L. Sarger, G. Martinelli, Y. Quiquempois, H. Zeghalache, L. Carpentier, *J. Nom. Cris. Sol.* 332, 207 (2003)
- [53] Yet-Ming Chiang, Dumbar Birnie III, Wdadvid Kingery, *Physical Ceramics, Principles for Ceramics Science and Engeneering*, Jhon Wiley & Sens (1997).
- [54] C. S. Lynch, *Acta Mater.* 44 4137 (1996)
- [55] H. Jiang, Y.K. Zou, Q. Chen, K.K. Li, R. Zhang, and Y. Wang *Proc. of SPIE* 5644, 380 (2005).

Capítulo 7 - Referências bibliográficas

- [56] K. Sambasiva Rao, Ki Hyun Yoon; Journal Of Materials Science 38 391 (2003).
- [57] G. C. Baldwin, An Introduction to Nonlinear Optics Plenum Press: New York (1969).
- [58] W. F. Smith, Princípios de Ciência e Engenharia dos Materiais, Mc Graw Hill, Portugal (1998.)
- [59] J. Montanha Neto, Efeito Kerr eletro-Óptico em Líquidos, Tese apresentada ao Instituto de Física Gleb Wataghin para Obtenção do Título de Mestre em Ciências Físicas.
- [60] Y. R. Shen, the Principles of Nonlinear Optics Wiley Interscience: New York (1984).
- [61] G. C. Baldwin, An Introduction Non Linear Optics Plenum Press, New York (1969).
- [62] N. F. Borrlei, and W. H. Dumbaugh, Proceedings of Spie Vol 843 – Infrared Optical Materials And Fibers V (1987).
- [63] 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).
- [64]
- [65] R. C. C. Leite, R. S. Moore, and J. R. Whinery, Appl. Phys. Lett. 5, 141 (1964)
- [66] J. P. Gordon, R. C. C. Leite, R. S. Moore, S. P. S. Porto and J. R. Whinnery, J. Appl. Phys. 38, 3 (1965).
- [67] D. J. Solimini, J. Appl. Phys. 12, 3314 (1966).
- [68] F. R. Grabiner, D. R. Siebert and G. W. Flynn, Chem. Phys. Lett. 17, 189 (1972).
- [69] C. Hu and J. R. Whinery, Appl. Opt. 12 (1), 72 (1973),
- [70] J. Shen, R.D Lowe, R.D. Snook, Chem. Phys. 165 385 (1992). M.L. Baesso, J. Shen, R.D. Snook, J. Appl. Phys 3238 (1994).
- [71] E. A. Falcão, A. Steimacher, A.N. Medina, J.R.D. Pereira, A.C. Bento, M.L. Baesso, C.M.R. Remédios and J.M. Sasaki, J. Phys. IV France 125, 391 (2005).
- [72] J. Shen J. Shen, R.D Lowe, R.D. Snook, Chem. Phys. 165 385 (1992)

Capítulo 7 - Referências bibliográficas

- [73] M. L. Baesso, J. Shen, R.D. Snook, *J. Appl. Phys* 75 (8) 3738 (1994).]
- [74] J.H. Rohling, “Lente Térmica Diferencial: um Novo Método Para a Análise da Transição Vítrea de Polímeros”, Dissertação de Mestrado apresentada ao Departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá (2001).
- [75] J. R. D. Pereira, “Espectroscopia de Lente Térmica aplicada ao estudo de Cristais Líquidos”, Dissertação de Mestrado apresentada ao IFGW-Unicamp (1997).
- [76] A. E. Sigman, “Introduction to Lasers and Masers”, 2nd Ed., McGraw-Hill, New York, (1971).
- [77] J. M. Harris and N.J. Dovichi, *Ann. Chem.* 52(6) 695 (1980).
- [78] S. J. Sheldon, L.V. Knight, and J.M. Thorne, *Applied Optics* 21 1663 (1982).
- [79] M. L. Baesso, J. Shen, R.D. Snook, *J. Appl. Phys* 75 (8), 3732 (1994).
- [80] R. Bachmann, F.J. Disalvo Jr, T.H. Geballe, R.L. Greene, R.E. Howard, C.N. King, H.C. Kirsch, K.N. Lee, R.E. Schwall, H.U. Thomas, R.B. Zubeck, *Ver. Inc. Instrum.* 43 205 (1972).
- [81] M. SPARKS, *Jornal of Applied Physics*, Vol. 42, pp. 12. (1971).
- [82] C. A. Klein, *Optical Engeneering*, Vol 29, 4. pp. 343-350, (1990)
- [83] M. Petrovich, A. K. Mairaj, D. W. Hewak, *Proc. Int. Congr. Glass*, Vol. 2. Extended Abstracts, pp. 951-952. (2001).
- [84] M. BORN, E. WOLF, *Principles of Optics*. Pergamon Oxford, Cambridge. (1984).
- [85] H. Nasu, O Matsushita, K. Kamiya, H. Kobayashi, and K. Kubodera, *J. Non-Cryst. Solids* 124 (1990) 275.
- [86] R. F. Cuevas, L. C. Barbosa, A. N. de Paula, Y. Liu, V. C. S. Reynoso, O. L. Alves, N. Aranha, and C. L. César, *J. Non-Cryst. Solids* 191 (1995) 107
- [87] V. Rajendran, N. Palanivelu, B. K. Chaudhuri, K. Goswami, *J. Non Cryst. Soids* 320, 195 (2003).
- [88] S. M. Lima et. al., *Phys. Rev. B* 60(22), 15173 (1999).

Capítulo 7 - Referências bibliográficas

- [89] L. Prod'homme, Physics And Chemistry Of Glasses, Vol. 1, 4. Pp. 119-122 (1960)
- [90] T. Komatsu and T. Noguchi, J. Am. Ceram. Soc. 80, 1327 (1997)
- [91]] C. A. Angell, J. Non. Cryst. Solids 13, 131 (1991).
- [92] D. Zhu, C. S. Ray, W. Zhou, D. E Day, J. Nom. Cris. Sol. 319, 247 (2003).
- [93] Y. Kowada, K. Habu, H. Adachi, M. Tatsumisago, T. Minami, Chem. Expr. 17, 965 (1992).
- [94] M. Tatsumisago, T. Minami, Y. Kowada, H. Adachi, Phys. Chem. Glasses 35, 89 (1994)
- [95] T. Komatsu, T. Noguchi, Y. Benino, J. Nom. Cryst. Solids 222, 206 (1997)
- [96] K. Hirabayashi, J. Light. Technology 23, 1393 (2005).
- [97] G. B. Altshuler, V.S. Ermolayev, V. YU Hramov, V. Zalus, G. Liberts, Ferroelectrics 69, 67 (1986).
- [98] B. Tunaboylu, C.S. Ozkan, K. Ata, K. Ring, S. Esener, Mat. Sc. Semic. Proc. 5, 199 (2003).
- [99] C. Kittel, "Introdução à Física do Estado sólido", Editora Guanabara Dois, Rio de Janeiro-RJ (1978).
- [100] G. Burns, F.H. Dacol, Phys. Rev. B 28, 2527 (1983).
- [101] H. Ehrenreich, F. Spapen, Solid State Physics 56 (Advances in research and applications), Academic Press (2001).
- [102] E. Cross, Ferroelectrics 76, 241 (1987).
- [103] V. Bobnar, Z. Kutnjak, R. Pic, A. Levstik, Phys. Rev. B 60, 6420 (1999).
- [104] M. H. Lente, J.A. Eiras, J. Appl. Physics 92 (4), 2112 (2002).

Anexos



Available online at www.sciencedirect.com



Journal of Non-Crystalline Solids 352 (2006) 3603–3607

JOURNAL OF
NON-CRYSTALLINE SOLIDS

www.elsevier.com/locate/jnoncrsol

Thermo-optical characterization of tellurite glasses by thermal lens, thermal relaxation calorimetry and interferometric methods

S.M. Lima ^{a,*}, W.F. Falco ^a, E.S. Bannwart ^a, L.H.C. Andrade ^a, R.C. de Oliveira ^b,
J.C.S. Moraes ^b, K. Yukimitu ^b, E.B. Araújo ^b, E.A. Falcão ^c, A. Steimacher ^c,
N.G.C. Astrath ^c, A.C. Bento ^c, A.N. Medina ^c, M.L. Baesso ^c

^a Grupo de Espectroscopia Óptica e Fototérmica, Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul, CP 351, Dourados, MS, Brazil

^b Grupo de Vidros e Cerâmicas, Universidade Estadual Paulista, CP 31, Ilha Solteira, SP, Brazil

^c Departamento de Física, Universidade Estadual de Maringá, Av. Colombo 5790, 87020-900, Maringá, PR, Brazil

Available online 24 July 2006

Abstract

In this work the thermal lens, thermal relaxation calorimetry and interferometric methods are applied to investigate the thermo-optical properties of tellurite glasses (in mol%: 80TeO₂–20 Li₂O(TeLi), 80TeO₂–15Li₂O–5TiO₂ (TeLiTi-5) and 80TeO₂–10Li₂O–10TiO₂ (TeLiTi-10)). Thermal diffusivity, thermal conductivity, specific heat and the temperature coefficients of refractive index, optical path length, thermal expansion and electronic polarizability were determined. The use of three independent methods was useful for a complete characterization of the studied tellurite glasses. In addition, our results showed that the thermal expansion coefficient and the temperature coefficient of the optical path length (ds/dT) were significantly modified with the introduction of titanium, which may be relevant for the application of these glasses in the photonic area.

© 2006 Elsevier B.V. All rights reserved.

PACS: 65.60.+a; 78.20.Nv; 42.70.Ce

Keywords: Tellurites; Thermal properties; Thermal conductivity

1. Introduction

Tellurite glasses are of scientific and technological interest because of their low melting temperature, good transmission in the visible and infrared spectral regions (up to 7 μm), high refractive index, high dielectric constant and large third-order non-linear susceptibility. This material can be used for third harmonic generation (or optical Kerr effect) [1–8] what is essential for super high speed optical switch or shutters [8]. In addition, tellurite glasses are promising for telecommunication as has been shown for Er³⁺-doped fiber amplifiers developed with this material [9]. The introduction of titanium in the base composition

of tellurites (TeO₂-based) is known to induce considerable changes in their stability since the crystallization and glass transition temperatures are strongly affected [10]. Therefore, the optical, thermal and mechanical properties are also expected to be changed with the titanium incorporation, what can influence the glass characteristics in terms of photonic applications.

The thermo-optical properties are among the most important characteristics determining the figures of merit of optical glasses. Among them, the thermal diffusivity (D) is known to be strongly dependent upon the composition and microstructural variables as well as processing conditions [11,12]; the temperature coefficient of the optical path length change (ds/dT) (which depends on the thermal expansion and electronic polarizability coefficients) describes the thermally induced distortion of a laser beam after its passing through the sample [11]; and the specific

* Corresponding author. Tel.: +55 67 3411 9174; fax: +55 67 3411 9173.
E-mail address: smlima@pesquisador.cnpq.br (S.M. Lima).

heat (C_p) provides information about the glasses structure, phonon energy and heat diffusion coefficients [13]. It is well known that the construction of optical devices requires materials with high values for D in order to obtain efficient thermalization processes and minimum ds/dT to avoid the formation of thermal lens effect. These characteristics are essential when the excitation is performed with high power lasers.

The absolute determination of the thermo-optical properties demands the measurement of a wide range of physical parameters and due to that a combination of several techniques is necessary. Therefore, in this work we used the thermal lens (TL), thermal relaxation calorimetry (TRC) and optical interferometric (OI) methods to determine D , ds/dT and C_p of the following tellurite glasses (mol%): 80TeO₂-20 Li₂O (TeLi), 80TeO₂-15Li₂O-5TiO₂ (TeLiTi-5) and 80TeO₂-10Li₂O-10TiO₂ (TeLiTi-10). The measured data will be used to calculate the thermal conductivity (K), the temperature coefficient of the refractive index (dn/dT), the linear thermal expansion coefficient (α) and the temperature coefficient of the electronic polarizability (ϕ).

2. Experimental

2.1. Thermal lens method

The experimental setup for the thermal lens measurements was the two beams mode mismatched configuration, in which an Ar⁺ laser at 514 nm was used to excite the sample and a HeNe laser at 632.8 nm was adopted as the probe beam. More details about this configuration can be found elsewhere [12,14,15]. The radius of both probe beam (w_p) and pump beam (w_{oe}) at the sample position was found to be $(20.0 \pm 0.2) \times 10^{-3}$ cm and $(4.80 \pm 0.05) \times 10^{-3}$ cm, respectively. These parameters were measured by maximizing the transmitted laser beam signal in a 25 μ m pinhole placed in front of a power meter, for several z positions along the laser direction. In this procedure, a Gaussian curve is obtained, which gives, by the fit, both the beam focal and confocal positions and consequently their radius. The errors were obtained by fitting the experimental curve.

The thermally induced phase shift of the probe beam, θ , after its passing through the thermal lens and the characteristic thermal lens time constant, t_c , are the physical quantities that can be measured with this technique. These parameters are related to the thermo-optical properties by the following relations [12,14–16]:

$$\theta = -\frac{PA_e L}{\lambda_p K} \frac{ds}{dT} \quad (1)$$

and

$$t_c = \frac{w_{oe}^2}{4D} \quad (2)$$

In which, P (W) is the excitation beam power, A_e (cm^{-1}) is the optical absorption coefficient of the sample at the exci-

tation beam wavelength, L (cm) is the sample thickness, K ($WK^{-1} cm^{-1}$) is the thermal conductivity and λ_p (cm) is the probe beam wavelength. ds/dT (K^{-1}) can be written in terms of dn/dT (K^{-1}) as [15]:

$$\frac{ds}{dT} = \Delta_\alpha + \frac{dn}{dT}; \quad \Delta_\alpha = (n-1)(1+\nu)\alpha. \quad (3)$$

In which ν is the Poisson's ratio and n is the refractive index.

2.2. Interferometric method

Recently, Steimacher et al. [17] presented an optical interferometric method to measure the temperature coefficient of the optical path length change (ds/dT), here called as $(ds/dT)_{OI}$. This parameter is different from ds/dT determined by TL method given in Eq. (1) (here called as $(ds/dT)_{TL}$) because in the interferometric method the sample is heated uniformly. The set up is built with the sample acting as a Fabry-Perot interferometer in which the multiple-beam interference fringes can be produced. By heating the sample the optical path length changes and consequently a shift in the fringes pattern is induced, what can be detected by the photodiode. The signal is measured by a nanovoltmeter (Keithley, mod. 2182) and stored in a microcomputer for further analysis. The experimental setup and the theory for this method are described in reference 17. The definition for $(ds/dT)_{OI}$ measured by this technique is given by

$$\left(\frac{dS}{dT}\right)_{OI} = \frac{1}{L} \left(\frac{ds}{dT}\right)_{TL} = n\alpha + \frac{dn}{dT} = \frac{\lambda}{2L} \frac{dm}{dT}. \quad (4)$$

In which λ is the laser beam wavelength and dm/dT is the temperature coefficient of the fringes order.

2.3. Thermal relaxation method

In the thermal relaxation method, the system comprises a sample holder (or substrate), a temperature sensor and the sample. The sample is supported by wires which are attached to a thermal reservoir. A thermal link between the system and the thermal bath is also provided by these wires, as well as the gas of the surrounding atmosphere and the thermal radiation. This thermal link brings the whole system to a thermal equilibrium at a temperature T_0 . When a constant power, P , is supplied to the substrate, part of this energy is transferred to the reservoir via the thermal links and the heat balance equation is given by [13]:

$$P = C \frac{d(\Delta T)}{dt} + K_{eff} \Delta T \quad (5)$$

in which C is the system heat capacity, ΔT is the temperature difference between the system and the thermal bath and K_{eff} is the effective thermal conductance. This input heat results in an exponential increase of the temperature difference

$$\Delta T = \Delta T_{\max} [1 - \exp(-t/\tau)] \quad (6)$$

with $\Delta T_{\max} = P/K_{\text{eff}}$ is the final temperature difference in the steady state and $\tau = C/K_{\text{eff}}$ is the external relaxation time. When the laser power is turned off, the system temperature decays exponentially to T_0 following the equation:

$$\Delta T = \Delta T_{\max} \exp(-t/\tau). \quad (7)$$

By monitoring the time dependence of the increased or decreased temperatures, the final temperature difference and the relaxation time are determined. The heat capacity of the sample is then obtained subtracting the substrate heat capacity, which is previously determined.

3. Results

The optical absorption coefficient was measured through the relation $P = P_0(1 - R)^2 \exp(-A_e L)$, in which P and P_0 are the transmitted and incident laser power, respectively, and $R = [(n - 1)/(n + 1)]^2$ is the reflectance. The refractive index values were previously determined in references 10 and 18, while A_e was found to be constant, $A_e = (0.7 \pm 0.1) \text{ cm}^{-1}$, for all samples. The A_e error was calculated by averaging three measurements performed in different regions of each sample. Both, L and n are listed in Table 1.

Fig. 1 shows the TL transient signal for the TeLi glass with excitation power of 81 mW. The solid line represent the theoretical fit curve [12,14–16], providing $\theta = -(0.0508 \pm 0.0002) \text{ rad}$ and $t_c = (2.12 \pm 0.01) \text{ ms}$. In order to obtain D , t_c was used in Eq. (1), giving $D = (2.7 \pm 0.1) \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. This procedure was repeated for the three studied samples and the results are summarized in Table 1.

In order to calculate $(ds/dT)_{\text{TL}}$ from θ values it is necessary to know the thermal conductivity (K) and the specific heat (C_p). The values of C_p were measured using the TRC. In this measurement the thermal relaxation curves are obtained for the set having the sample (TeLiTi-5) + the holder (heat capacity $C_h = 25.82 \text{ mJ K}^{-1}$) and for the holder, as shown in Fig. 2. The delivered power at the substrate was, $P_d = 2.82 \text{ mW}$. The experimental data was fitted by $\Delta T = \Delta T_{\max} \exp(-t/\tau)$ [13], giving $\Delta T_{\max} = (0.478 \pm 0.001) \text{ K}$ and $\tau = (8.60 \pm 0.05) \text{ s}$. The fit correlation coefficient was $R = 0.999$. Since the heat capacity is given by $C = P_d \tau / \Delta T$ [13], $C_{s+h} = (48.4 \pm 0.7) \text{ mJ K}^{-1}$ was obtained for the set composed of the sample (s) and the holder (h). Then, the specific heat was found to be $C_p = (0.47 \pm$

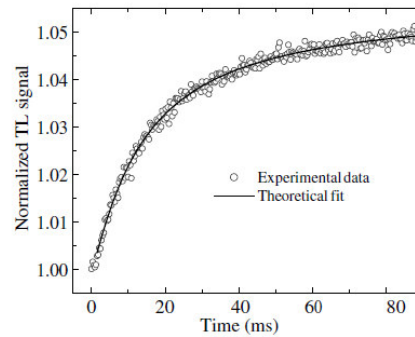


Fig. 1. TL Transient signal for TeLi glass. The excitation power was 81 mW at 514 nm. The solid line is the theoretical curve for the probe beam time dependent signal predicted by the time resolved TL model, as described in Refs. [11,13,15].

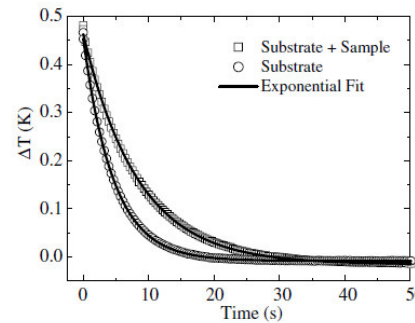


Fig. 2. Thermal relaxation curves for the sample (TeLiTi-5 glass) + the substrate and for the substrate. The lines indicate the curve fitting.

$0.02) \text{ Jg}^{-1} \text{ K}^{-1}$, calculated from $C_p = (C_{s+h} - C_h)/m$ [13]. This procedure was repeated four times for each sample and the deviation error was about $\pm 5\%$. Table 1 shows the obtained results for C_p values measured in this work. Knowing C_p and using $\rho = 4.825 \text{ gcm}^{-3}$ [18] for tellurite glasses, the values of K were calculated by the relation $K = \rho C_p D$. The results are listed in Table 1.

Next, it is possible to calculate the temperature coefficient of the optical path length change, $(ds/dT)_{\text{TL}}$, with the TL data. By substituting the corresponding values of

Table 1

Values of the sample thickness, L , TL signal normalized by the absorption power, $\theta/P A_e L$, thermal diffusivity, D , specific heat, C_p , thermal conductivity, K , and the temperature coefficient of the optical path length change, ds/dT , for TeLi, TeLiTi-5 and TeLiTi-10

Sample	L (cm)	n	$\theta/P A_e L$ (W^{-1})	D ($10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$)	C_p ($\text{Jg}^{-1} \text{ K}^{-1}$)	K ($10^{-3} \text{ W K}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)	ds/dT (10^{-5} K^{-1})
TeLi	0.0350 ± 0.0005	2.1	26 ± 1	2.7 ± 0.1	0.49 ± 0.02	6.4 ± 0.5	1.1 ± 0.2
TeLiTi-5	0.0415 ± 0.0005	2.2	27 ± 1	3.0 ± 0.1	0.47 ± 0.02	6.8 ± 0.5	1.2 ± 0.2
TeLiTi-10	0.0468 ± 0.0005	2.2	34 ± 1	2.9 ± 0.1	0.46 ± 0.01	6.5 ± 0.5	1.4 ± 0.2

The refractive index, n , values were retrieved from the literature [10,18].

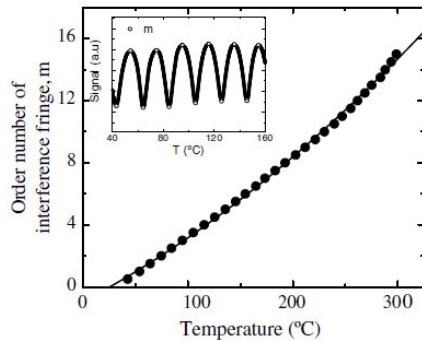


Fig. 3. Fringes number, m , versus the temperature for the TeLiTi-5 glass. The inset shows the interferogram as a function of the sample heating.

θ/PA_eL and K (listed in Table 1) and $\lambda_p = 632.8$ nm in Eq. (1), $(ds/dT)_{TL}$ values as a function of TiO_2 concentration were calculated, as shown in Table 1.

The inset of Fig. 3 shows an example (for TeLiTi-5 glass) of the shift in the interference fringes obtained in the interferometric measurements. The maxima and the minima in the temperature scan can be determined to find the temperature behavior of the order number of the interference fringe, m (shown in Fig. 3). As can be seen, m values does not exhibit a linear dependence with temperature and due to that a second order polynomial function was used to fit the experimental data, shown by the solid line, with correlation coefficient $R = 0.999$. A linear increase with temperature of dm/dT , and consequently of $(ds/dT)_{OI}$, i.e., $(ds/dT)_{OI}(T)$ was observed. This procedure was repeated for the three compositions studied in this work and the results of $(ds/dT)_{OI}$ at room temperature are shown in Table 2.

4. Discussion

The transient signal for tellurite glasses ($ds/dT > 0$) is similar to that observed for chalcogenide and aluminate glasses [15], but is the opposite to that for the fluoride glass family. The increase of D and the decrease of C_p with TiO_2 concentration were observed to be smaller than 10%. The thermal conductivity was almost constant for these samples, around $6.6 \times 10^{-3} \text{ WK}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, and it is relevant to observe that the value is about 43% of that for aluminosil-

icate glasses ($15.5 \times 10^{-3} \text{ WK}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) [15] and $\sim 50\%$ higher than that of chalcogenide glass ($4.3 \times 10^{-3} \text{ WK}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) [15]. It is well known that in many applications it is desirable to have a material with large values for the thermal diffusivity and conductivity in order to avoid the thermal loading during the excitation processes. Therefore, our results show that among those glasses with low melting temperatures, tellurite is advantageous since its thermal conductivity is significantly higher.

Combining the results obtained for $(ds/dT)_{TL}$ in the TL measurements with those from interferometric data $(dS/dT)_{OI}$ it is possible to estimate the linear thermal expansion coefficient, α . To do that, we subtracted Eq. (3) from Eq. (4), given:

$$\left(\frac{dS}{dT}\right)_{OI} - \left(\frac{ds}{dT}\right)_{TL} = [1 + (1 - n)v]\alpha. \quad (8)$$

By using $v = 0.26$ as a typical value for tellurite glasses [19], the values of n and $(ds/dT)_{TL}$ from Table 1 and $(dS/dT)_{OI}$ from Table 2, α values were calculated as shown in Table 2. The value of $2.4 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ for TeLi glass is in good agreement with that of $2.2 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ previously reported [18]. The obtained values are much higher than those of conventional oxide glasses, such as silicates and aluminosilicates [20].

Knowing α values, Δ_x results from Table 2 were used in Eq. (3) in order to calculate dn/dT . Another form to find dn/dT is using the α values with $(dS/dT)_{OI}$ and n in Eq. (4). The results are shown in Table 2. We note that while $(ds/dT)_{TL}$ are positive, dn/dT results are negative. In order to understand the signal of dn/dT and $(ds/dT)_{TL}$ we can use the expression [15,21]:

$$\frac{dn}{dT} = f(n)(\varphi - 3\alpha); \quad f(n) = \frac{(n^2 - 1)(n^2 + 2)}{6n^2}. \quad (9)$$

In which φ is the temperature coefficient of the electronic polarizability. Once $f(n)$ is always positive, if (3α) is higher than φ , then dn/dT is negative and vice versa. Then, for tellurite system our results indicate that $(3\alpha) > \varphi$ and consequently $dn/dT < 0$. An interesting feature of tellurite is that Δ_x (always positive) is higher than dn/dT , so $(ds/dT)_{TL}$ is positive as can be seen in Eq. (3). This combination between $(ds/dT)_{TL}$ and dn/dT signals for tellurite was not observed in other systems such as aluminosilicate and chalcogenide glasses which have both parameters with positive values, and also in fluoride glasses which have negative $(ds/dT)_{TL}$ and dn/dT [22].

Table 2

Values of the temperature coefficient of the optical path length change, dS/dT , measured by interferometric method for TeLi, TeLiTi-5 and TeLiTi-10

Sample	dS/dT (10^{-5} K^{-1})	α (10^{-5} K^{-1})	Δ_x (10^{-5} K^{-1})	dn/dT (10^{-5} K^{-1})	$f(n)$	φ (10^{-5} K^{-1})
TeLi	2.80 ± 0.06	2.4 ± 0.5	3.3	-2.2 ± 0.6	1.73	6 ± 2
TeLiTi-5	3.00 ± 0.06	2.6 ± 0.5	3.9	-2.7 ± 0.6	1.99	6 ± 2
TeLiTi-10	3.60 ± 0.06	3.2 ± 0.5	4.8	-3.4 ± 0.6	1.99	8 ± 2

The α values were estimated by Eq. (8), and $\Delta_x = (n - 1)(1 + v)\alpha$ is the photoelastic term, which is calculated by using $v = 0.26$ from Ref. [19]. dn/dT values were calculated by using Eqs. (3) or (4) and φ is determined by Eq. (9).

By combining the experimental methods described in this paper it was also possible to estimate φ value for tellurite glasses through Eq. (9), which is shown in Table 2. The results in Table 2 reveals the occurrence of strong variations in the values of dn/dT and $(dS/dT)_{OI}$ as the TiO_2 concentration is increased. Our data show that these behaviors are dominated by the changes in the samples thermal expansion coefficient taking place with the incorporation of titanium in the glass. This observation combined with the previously reported improvement in the thermal stability of these TiO_2 -tellurite glasses may be relevant for future applications of this material, especially those related to the photonic area, in which the light propagation efficiency is directly related to the sample thermo-optical properties.

5. Conclusion

The thermal lens combined with thermal relaxation calorimetry and an interferometric method allowed determining the thermo-optical properties of tellurite glasses with the compositions in mol%: $80TeO_2-20Li_2O(TeLi)$, $80TeO_2-15Li_2O-5TiO_2(TeLiTi-5)$ and $80TeO_2-10Li_2O-10TiO_2(TeLiTi-10)$. No considerable difference could be observed in the thermal diffusivity, specific heat and thermal conductivity when TiO_2 was added in the glass matrix. However, the thermal expansion coefficient and the temperature coefficient of the optical path length (dS/dT) were significantly modified with the introduction of titanium, which may be relevant for the application of these glasses in the photonic area. Finally, our results showed that the use of three independent methods is a useful procedure to perform a complete characterization of the thermo-optical properties of glasses.

Acknowledgements

We are thankful to the Brazilian Agencies CNPq, CAPES, FINEP and Fundação Araucária for the financial support of this work. The authors S.M. Lima, W.F. Falco, E.S. Bannwart, and L.H.C. Andrade would like to thanks

the ‘Pró-Reitoria de Pesquisa e Pós-graduação’ of ‘Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul’ by the partial financial support.

References

- [1] S.K. Lee, M. Tatsumisago, T. Minami, *Phys. Chem. Glasses* 35 (1994) 226.
- [2] T. Komatsu, T. Noguchi, *J. Am. Ceram. Soc.* 80 (1997) 1327.
- [3] T. Komatsu, T. Noguchi, Y. Benino, *J. Non-Cryst. Solids* 222 (1997) 206.
- [4] K. Putz, P.F. Green, *J. Non-Cryst. Solids* 337 (2004) 254.
- [5] A.K. Yakhkind, *J. Am. Ceram. Soc.* 49 (1966) 670.
- [6] R. El-Mallawany, *J. Appl. Phys.* 72 (1992) 1774.
- [7] C.Y. Zahra, A.M. Zahra, *J. Non-Cryst. Solids* 190 (1995) 251.
- [8] S.H. Kim, T. Yoko, S. Sakka, *J. Am. Ceram. Soc.* 76 (1993) 2486.
- [9] M. Yamada, A. Mori, K. Kobayashi, H. Ono, T. Kanamori, K. Oikawa, Y. Nishida, Y. Ohishi, *IEEE Photon. Technol. Lett.* 10 (1998) 1244.
- [10] H. Nasu, O. Matsushita, K. Kamiya, H. Kobayashi, K. Kubodera, *J. Non-Cryst. Solids* 124 (1990) 275.
- [11] L.R. Touloukian, R.W. Powell, Y.C. Ho, M.C. Nicalasu (Eds.), *Therm. Diffus.*, Plenum, New York, 1973.
- [12] M.L. Baesso, J. Shen, R.D. Snook, *J. Appl. Phys.* 75 (1994) 3732.
- [13] A.N. Medina, A.M.F. Caldeira, A.C. Bento, M.L. Baesso, J.A. Sampaio, T. Catunda, F.G. Gandra, *J. Non-Cryst. Solids* 304 (2002) 299.
- [14] S.M. Lima, T. Catunda, R. Lebullenger, A.C. Hernandez, M.L. Baesso, A.C. Bento, L.C.M. Miranda, *Phys. Rev. B* 60 (1999) 15173.
- [15] S.M. Lima, J.A. Sampaio, T. Catunda, A.C. Bento, L.C.M. Miranda, M.L. Baesso, *J. Non-Cryst. Solids* 273 (2000) 215.
- [16] J. Shen, M.L. Baesso, R.D. Snook, *J. Appl. Phys.* 75 (1994) 3738.
- [17] 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 (2004) 240.
- [18] R.F. Cuevas, L.C. Barbosa, A.N. de Paula, Y. Liu, V.C.S. Reynoso, O.L. Alves, N. Aranha, C.L. César, *J. Non-Cryst. Solids* 191 (1995) 107.
- [19] V. Rajendran, N. Palanivelu, B.K. Chaudhuri, K. Goswami, *J. Non-Cryst. Solids* 320 (2003) 195.
- [20] J.A. Sampaio, PhD thesis, Universidade de São Paulo, USP, São Carlos, Brazil, 2001.
- [21] L. Prod'homme, *Phys. Chem. Glasses* 1 (1960) 119.
- [22] A.A. Andrade, T. Catunda, I. Bodnar, J. Mura, M.L. Baesso, *Rev. Scient. Instrum.* 74 (2003) 877.

Thermo Optical Properties of Transparent PLZT 10/65/35 Ceramics

E. A. FALCÃO,^{1,*} J. R. D. PEREIRA,¹ I. A. SANTOS,¹
A. R. NUNES,¹ A. N. MEDINA,¹ A. C. BENTO,¹ M. L. BAESSO,¹
D. GARCIA,² AND J. A. EIRAS²

¹Departamento de Física, Universidade Estadual de Maringá, Av. Colombo 5790,
Maringá, PR.-Brazil 87020-900

²Departamento de Física, Universidade Federal de São Carlos, Rod. Washington
Luiz, Km 235 São Carlos- SP. -Brazil 13565-905, Universidade Federal de São
Carlos, Brazil

In this work thermal lens spectrometry, thermal relaxation calorimetry and optical interferometry were employed to determine the thermo-optical properties of transparent PLZT 10/65/35 ceramics. The thermal diffusivity, the specific heat and the temperature coefficient of the optical path length change were determined. These parameters are important to obtain the figure of merit of this material in terms of its application as optical components used under high power laser excitation.

Keywords PLZT; optical properties

Introduction

Lanthanum-modified lead zirconate titanate ceramics $\text{Pb}_{0.90}\text{La}_{0.10}(\text{Zr}_{0.65}\text{Ti}_{0.35})_{0.9975}\text{O}_3$ or simply PLZT (10/65/35) is a transparent ferroelectric ceramics (TFC) that presents high optical transmittance, ranging from 0.37 up to $6.5 \mu\text{m}$ [1]. This PLZT ceramic is a perovskite ferroelectric material with excellent functional properties such as pyroelectricity and piezoelectricity. In addition, this material presents high electrooptic effects. These properties have stimulated the electronic industry interest for the construction of dynamical and volatile memory component, transducers, sensors and many other active and passive devices [2]. In general the ferroelectric oxides have the general formula of ABO_3 , with A = mono or divalent ions and B = tri to pentavalent ions. The difference between A and B is the chosen cation sizes. The incorporation of lanthanum into PZT ceramic structure enhances the densification rates, leading to pore-free homogeneous microstructures [3] of PLZT. The most important transformation of these materials is the change from cubic to tetragonal symmetries, which results in the formation of permanent electrical dipoles.

The thermo optical properties such as thermal diffusivity (D), thermal conductivity (K), specific heat (c_p) and the temperature coefficient of the optical path length change (ds/dT)

Paper originally presented at IMF-11, Iguassu Falls, Brazil, September 5–9, 2005; received for publication in final form March 10, 2006.

*Corresponding author. E-mail: evaristo@dfi.uem.br

are important parameters to evaluate the figure of merit of optical materials. These physical quantities provide information about the thermalization time and beam propagation distortion. Therefore, they are crucial in the evaluation of materials used in hostile environments such as the cavity of high power laser beams. It is well known that the thermal processes involved in optical devices are related to the nonradiative conversion of the absorbed energy that occurs when a laser beam passes through an optical material. The thermal lens effect (TL) is one of those processes which affect the beam quality and propagation. Then, the minimization of the thermal lens effect is essential in terms of optimization of the device performance. On the other hand, the thermal lens effect can be used as an important tool to obtain the thermo optical parameters of a given material, providing the absolute values of the temperature coefficient of optical length change and the thermal diffusivity. By using the mode mismatched configuration, characterized by the use of two laser beams arranged to have different spot sizes in the sample, this method has been shown to be very sensitive to evaluate the thermo optical properties of optical materials [4–9]. Therefore, considering the growing interest in the studies of transparent ceramics due to the potential of application of this materials as optical components, the fact that their thermo optical properties is not available in the literature and the ability of the thermal lens technique to determine these parameters, the aim of this work is to apply thermal lens spectrometry to determine the thermo-optical properties of PLZT 10/65/35. Thermal relaxation calorimetry and optical interferometry were used as complementary methods to measure the specific heat and ds/dT , respectively.

Background of the Techniques

The thermal lens experiments were performed in the mode-mismatched configuration at room temperature. The thermal lens effect (TL) is created when an excitation laser beam passes through the sample and the absorbed energy is converted into heat, changing the optical path length and therefore producing a lenslike optical element within the sample. The propagation of a probe beam laser through the TL results in either a defocusing ($ds/dT < 0$) or focusing ($ds/dT > 0$) of the beam center, depending on the temperature coefficient of the thermal expansion and electronic polarizability of the sample. The theoretical model for the thermal lens in the mode mismatched configuration was developed before by Shen at all [4–6]. This model takes into account the spherical aberration of the thermal lens and provides the probe beam phase shift induced by the thermal lens which is related to the sample thermo optical parameters. The thermal lens signal response time is given by $t_c = \omega_e^2/4D$, in which ω_e is the excitation beam radius at the sample, $D = K/\rho c_p$, with ρ as the mass density and K as the thermal conductivity. The analytical expression to describe the probe beam intensity variation at the detector $I(t)$ caused by the thermal lens effect is given by [4–6].

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

In which

$$\theta = -\frac{P_e A_e l_0}{K \lambda_p} \left(\frac{ds}{dT} \right)_p ; V = \frac{Z_1}{Z_c} \text{ and } m = \left(\frac{\omega_p}{\omega_e} \right)^2 \quad (2)$$

Here, $I(0)$ is the initial value of $I(t)$, θ is approximately the thermally induced phase shift of the probe beam after its passing through the sample, P_e is the excitation beam power, A_e is the optical absorption coefficient of the sample at the excitation beam wavelength, l_0 is the sample thickness, λ_p is the probe beam wavelength, Z_c is the confocal distance of the probe beam, Z_1 is the distance from the probe beam waist to the sample and ω_p is the probe beam spot size at the sample. By performing the curve fitting of equation 1 to the thermal lens experimental data, the values of the thermal diffusivity and the parameter θ can be obtained.

The TL measurements was carried out using an Ar⁺ laser at 514.5 nm as excitation beam and a He-Ne laser as probe beam at 632.8 nm. The exposure of the sample to the excitation beam was controlled by a shutter. The output of fast probe photodiodes was coupled to a digital scope, which was triggered by a second photodiode. Data were transferred to a PC computer and stored for further analysis. The sample was put at the waist of the excitation beam, where the power density is maximum, and in the confocal position of the probe beam. The pump beam power was (47 ± 1) mW and the geometric parameters of the used set up were: $m = (17.2 \pm 0.1)$, $V = (2.5 \pm 0.1)$ and $\omega_e = (48.5 \pm 0.5)\mu\text{m}$.

The optical interferometric measurements we performed as described before [10]. This technique gives the temperature coefficient of the optical path length change $(dS/dT)_{10}$. The difference between ds/dT measured by thermal lens technique and $(dS/dT)_{10}$ is that the latter is obtained by heating the sample homogeneously, while in the thermal lens measurements the sample heating occurs in the beam pass way, as a heat source line. Therefore, $(dS/dT)_{10}$ can be written as [10]:

$$\left(\frac{dS}{dT}\right)_{10} = \left(\frac{dn}{dT}\right) + n\alpha \quad (3)$$

In which α is the linear thermal expansion coefficient and dn/dT is the temperature coefficient of refractive index.

The thermal relaxation method was used to determine the specific heat and the experimental setup was described elsewhere [7]. The estimated error bars for c_p in this measurements is smaller than 2%.

Undoped $\text{Pb}_{0.91}\text{La}_{0.9}(\text{Zr}_{0.65}\text{Ti}_{0.35})_{0.9975}\text{O}_3$ ceramic powder was obtained through the conventional solid-state reaction method [3]. Stoichiometric amounts of high-purity powders of litharge PbO (~99.91%), ZrO_2 (99.9%), rutile TiO_2 (99.91%), and La_2O_3 (99.99%) (Sigma Aldrich) were first mixed in a ball-mill for 3 h, using distilled water and ZrO_2 cylinders as grinding media. Lead oxide volatilization above 890°C is prejudicial to the stoichiometry maintenance of PLZT during the high-temperature calcinations and sintering steps. Since the substitution of Pb^{2+} by La^{3+} in the $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ perovskite lattice generally results in lead vacancies, and our batch formula assumes only Zr, Ti vacancies, some extra amount of PbO is expected for the final product. For this reason, no PbO excess was added to the PLZT powder. After drying, the mixed powder was calcined in air at 900°C for 3 h to form the desired perovskite phase. After calcinations, the powder was remilled for 10 h to reduce the particle size. The particle distribution showed 80% of particles with equivalent diameter smaller than 1 μm . Acrylic binders (~3 wt%) were added to the PLZT powders, which were then granuled with 60-mesh sieve. Sample disks (13 mm diameter and 10 mm thickness) were uniaxially and isostatically cold pressed. The pellets were uniaxially hot pressed at 1250 °C for 3 h, under 5 MPa, in O₂ atmosphere. For thermal lens

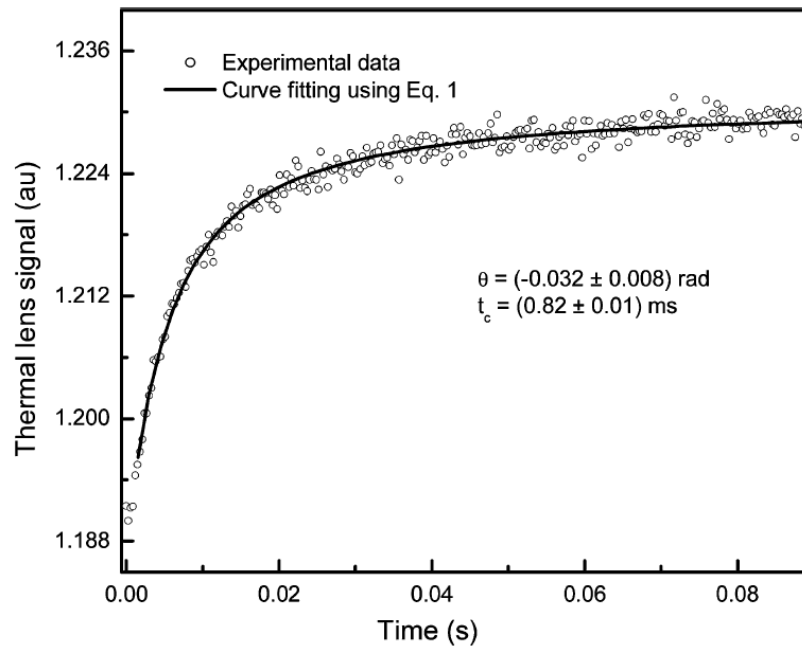


Figure 1. Thermal lens transient for PLZT 10/65/35. $P_e = 47$ mW.

and interferometric measurements the sample was cut and optical polished to have 0.0855 cm thick.

Results and Discussion

Figure 1 shows a typical TL transient for the PLZT sample. The curve fitting using Equation 1 provided $\theta = (-32.8 \pm 0.2) \times 10^{-3}$ rad and $t_c = (0.82 \pm 0.01) \times 10^{-3}$ ms. From the relation $t_c = (\omega_e^2/4D)$ the thermal diffusivity value was found to be $D = (7.0 \pm 0.7) \times 10^{-3}$ cm²/s. Using the mass density as $\rho = 7.9$ g/cm³ [3] and the specific heat obtained with the thermal relaxation method as $c_p = (0.36 \pm 0.01)$ J/gK the relation $D = \frac{K}{\rho c_p}$ allowed us to calculate the thermal conductivity of the sample as $K = (20 \pm 3) \times 10^{-3}$ W/cmK. These results are about 30% higher than those measured by Altshuler et al [11] ($K = 15 \times 10^{-3}$ W/cmK and $D = 5 \times 10^{-3}$ cm²/s). These higher values for the thermal properties measured in this work may be associated to the higher densification level of our sample.

The interferometric measurements provided the value of $(dS/dT)_{l_0} = (8.5 \pm 0.3) \times 10^{-5}$ K⁻¹. Taking this value and using $l_0 = (0.855 \pm 0.005)$ mm, $\alpha = 5.4 \times 10^{-6}$ K⁻¹ [12] and $n = 2.5$ [13], Equation 3 allows to calculate dn/dT which was found to be 7.1×10^{-5} K⁻¹. For comparison, Table 1 summarizes the thermo optical properties of PLZT samples measured in this work and also additional data obtained in the literature.

The results showed in Table 1 reveals some important characteristics related to the PLZT ceramics that must be taken into account when this material is chosen as optical components. First, the thermal conductivity value of 20 mW/cmK is much higher than those of oxide glasses (the maximum values for K reported in glasses is of the order of 15 mW/cmK [14] measured in aluminosilicates) indicating that this material may be efficient to avoid

Table 1
Thermal and optical parameters of PLZT 10/65/35

Parameters	PLZT 10/65/35		
	Measurements values at room temperature	PLZT 9/65/35 Literature values	PLZT 11/65/35 Literature values
$\theta/P_e(W^{-1})$	-0.698 ± 0.001		
$\theta/P_e l_0 (W^{-1} cm^{-1})$	-8.2 ± 0.3		
$t_c(ms)$	(0.82 ± 0.01)		
$D (cm^2/s)$	** $(7.0 \pm 0.7) \times 10^{-3}$		5×10^{-3}
$C (J/gK)$	(0.36 ± 0.01)		
$K (W/cmK)$	** $(20 \pm 3) \times 10^{-3}$		15×10^{-3}
$(dS/dT)_{T_0} (K^{-1})$	*** $(8.5 \pm 0.3) \times 10^{-5}$		
$dn/dT (K^{-1})$	** $(7.1 \pm 0.3) \times 10^{-5}$		
n		2.5	
$\alpha(K^{-1})$		5.4×10^{-6}	
$\rho(g/cm^{-3})$	*7.9		

*Values obtained from literature.

**Estimated values.

***Result obtained with the interferometric method.

thermal loading when operating under high power laser excitation. A second and relevant characteristic is the fact that despite the low value of the thermal expansion coefficient, of the order of $10^{-6} K^{-1}$, the PLZT ceramic showed a $(dS/dT)_{T_0}$ value of about $10^{-4} K^{-1}$. The Lorens and Lorentz relation for dn/dT can be used to explain this result, as follows:

$$\frac{dn}{dT} = \frac{(n^2 - 1)(n^2 + 2)}{6n}(\phi - \beta) \quad (4)$$

In which ϕ and β are the temperature coefficient of the electronic polazibility and volumetric thermal expansion, respectively. In equation 5, ϕ and β are counteracting factors defining dn/dT values. Therefore, $(dS/dT)_{T_0}$ of our PLZT sample is dominated by the temperature coefficient of the electronic polarizability, which is responsible for the increase in the optical path length with temperature, resulting in a positive $(dS/dT)_{T_0}$. This result can also be used to explain the behavior of ds/dT measured by thermal lens method. The focusing process during the thermal lens formation is also dominated by the higher value of the sample temperature coefficient of the electronic polarizability, of the order of $4 \times 10^{-5} K^{-1}$, as compared to the volumetric thermal expansion coefficient ($\sim 1.6 \times 10^{-5} K^{-1}$). In other words, the high and positive value of ds/dT highlight the strong variation in the electronic polirizability as the sample temperature is increased.

Conclusion

In conclusion, the mode mismatched thermal lens technique was employed to obtain the thermal diffusivity and the thermal lens amplitude of PLZT transparent ceramic at room temperature. The thermal relaxation calorimetry and optical interferometry were used as complementary methods to determine the specific heat and the temperature coefficient of the optical path length change. The results showed that the thermal conductivity of this

material is higher than those of oxide glasses and that the temperature coefficient of the electronic polarizability is much higher than the thermal expansion coefficient. Our measurements showed the ability of the three methods to measure the thermo optical properties of transparent ceramics, suggesting the adopted procedure as an important route to study this promising optical material.

References

1. H. Kammer, Electrooptics in educational physics: Basic demonstration-experiments with a TFC-device. *Ferroelectric* **131**, 307 (1992).
2. R. Rai and S. Sharma, Structural and dielectric properties of Sb-doped PLZT ceramics. *Cer. Intern.* **30**, 1295 (2004).
3. I. A. Santos, C. Endo, A. L. Zanin, M. H. Lente, J. A. Eiras, D. Garcia, Hot-pressed transparent PLZT ceramics from low cost chemical processing. *Mat. Res. Rev. Bras. Mat.* **4**, 291 (2001).
4. M. L. Baesso, J. Shen, and R. D. Snook, Mode-mismatched thermal lens determination of temperature coefficient of optical path length in soda lime glass at different wavelengths. *J. Appl. Phys.* **75**, 3732–3737 (1994).
5. J. Shen, R.D. Lowe, and R. D. Snook, A model for cw laser induced mode-mismatched dual-beam thermal lens spectrometry. *Chem. Phys.* **165**, 385 (1992).
6. J. Shen, M. L. Baesso, and R. D. Snook, 3-dimensional model for cw laser-induced mode-mismatched dual-beam thermal lens spectrometry and time-resolved measurements of thin-film samples. *J. Appl. Phys.* **75**, 3738 (1994).
7. A. N. Medina, A. M. F. Caldeira, A. C. Bento, M. L. Baesso, J. A. Sampaio, T. Catunda, and F. G. Gandra, Thermal relaxation method to determine the specific heat of optical glasses. *J. Non-Cryst. Solids* **304**, 299 (2002).
8. E. A. Falcão, A. Steimacher, A. N. Medina, J. R. D. Pereira, A. C. Bento, M. L. Baesso, C. M. R. Remédios, and J. M. Sasaki, Temperatura dependence of the termo-optical properties of KDP single crystal measured by thermal relaxation and thermal lens methods, *J. Physique IV* **125**, 391 (2005).
9. J. F. Scott, K. R. Sheih, Shou-Jong, Furer, and N. A. Clark, Anisotropic thermal lens effect in ferroelectric $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ at Tc. *Phys. Rev. B* **41**, 9330 (1990).
10. 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. Wewak, The temperature coefficient of the optical path length as a function of the temperature in different optical glasses. *J. of Non-Cryst. Solids* **348**, 240 (2004).
11. G. B. Altshuler, V. S. Ermolayev, and V. YU. Hramov, Self-Focusing and Self-Deflection of laser beams in transparent PLZT Ceramics. *Ferroelectrics* **69**, 67 (1986).
12. B. Tunaboylu, C. S. Ozkan, K. Ata, K. Ring, and S. Esener, Phase transformation and paired-plate precipitate formation in $\text{Pb}_{0.91}\text{La}_{0.09}\text{Zr}_{0.65}\text{Ti}_{0.35}\text{O}_3$ films grown on sapphire substrates. *Mat. Sc. Semic. Proc.* **5**, 199 (2003).
13. K. Hirabayashi, PLZT electrooptic ceramic photonic devices for surface-normal operation in trenches cut across arrays of optical fiber. *J. Lightwave Tech.* **23**, 1393 (2005).
14. M. L. Baesso, A. C. Bento, A. R. Duarte, A. M. Neto, L. C. M. Miranda, J. A. Sampaio, T. Catunda, S. Gama, and F. C. G. Gandra, Nd_2O_3 doped low silica calcium aluminosilicate glasses: Thermomechanical properties. *J. Appl. Phys.* **85**, 8112 (1999).

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)