



**UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE MARINGÁ**

PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Evaristo Alexandre Falcão

**UTILIZAÇÃO DA ESPECTROSCOPIA DE LENTE TÉRMICA E
DA CALORIMETRIA DE RELAXAÇÃO TÉRMICA PARA O
ESTUDO DE MATERIAIS ELETRO-ÓPTICOS EM FUNÇÃO DA
TEMPERATURA"**

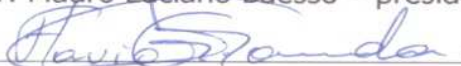
Este exemplar compreende a
redação final da Dissertação de
Mestrado defendida pelo aluno
Evaristo Alexandre Falcão

Maringá, 29 de novembro de 2002.

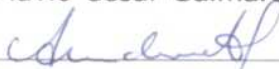
Banca Examinadora:



Prof. Dr. Mauro Luciano Baesso – presidente



Prof. Dr. Flávio Cesar Guimarães Gandra



Prof. Dr. Antonio Medina Neto

Maringá-PR., Novembro - 2002.



*UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE MARINGÁ*

Evaristo Alexandre Falcão

**Utilização da espectroscopia de lente térmica e da calorimetria
de relaxação térmica para o estudo de materiais eletro-ópticos
em função da temperatura**

Este exemplar compreende a redação final da
**dissertação defendida pelo aluno
Evaristo Alexandre Falcão**

Maringá, 29 de Novembro de 2002.

Comissão julgadora :

Prof. Dr. Mauro Luciano Baesso

Prof. Dr. Flávio César Guimarães Gandra

Prof. Dr. Antonio Medina Neto

Maringá - Março - 2001.

Evaristo Alexandre Falcão

**Utilização da espectroscopia de lente térmica e do método da calorimetria
de relaxação térmica para o estudo de materiais eletro-ópticos em função
da temperatura**

Orientador
Prof.: Dr. Mauro Luciano Baesso

Dissertação apresentada ao
Departamento de Física da
Universidade Estadual de Maringá
Para obtenção do título de Mestre em Física

Maringá, 29 de Novembro de 2002.

Dedicatória

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

Agradecimentos

A Deus, pela fé, paciência, entendimento e por tudo quanto têm feito por mim.

A minha esposa Andréia e minha filha Lorena, pelo apoio e paciência que tiveram.

Aos meus pais Manoel e Maria de Lourdes, 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 minha sogra Maria Ana, pela paciência.

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.

Ao Prof. Mauro Luciano Baesso, pela orientação, apoio, incentivo e paciência.

A Professora Valéria do departamento de Matemática, pelo incentivo no meu curso de graduação.

Ao Prof. Antonio Medina Neto, pela co-orientação.

Ao Prof. José Roberto Dias Pereira, pela co-orientação.

Aos Profs. Antonio Carlos Bento, Paulo Roberto Borba Pedreira, pela colaboração no laboratório

Ao Prof. José Marcos Sasaki, pelo fornecimento de amostras.

Ao doutorando Cláudio Marcos Rocha Remédios, pelo fornecimento de amostras.

Ao Prof. Ivair Aparecido dos Santos, pelo fornecimento de amostras.

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

Aos demais professores do Departamento de Física.

Aos funcionários da Oficina do DFI, pelo suporte técnico e colaboração.

A Akiko, pela colaboração durante o curso.

Aos colegas integrantes do Grupo de Estudos de Fenômenos Fototérmicos.

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



*UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE MARINGÁ*

Evaristo Alexandre Falcão

**Utilização da espectroscopia de lente térmica e da calorimetria
de relaxação térmica para o estudo de materiais eletro-ópticos
em função da temperatura**

Prof.: Dr. Mauro Luciano Baesso

Orientador

Dissertação apresentada ao
Departamento de Física da
Universidade Estadual de Maringá
Para obtenção do título de Mestre em Física

Maringá - Novembro - 2002.

Resumo

O objetivo do presente trabalho é utilizar a espectroscopia de lente térmica e a calorimetria de relaxação térmica para a determinação das propriedades ópticas e térmicas de monocristais e de um material cerâmico em função da temperatura. As medidas de lente térmica foram realizadas nas amostras de KDP (Fosfato di-hidrogênio de potássio) e PLZT 10/65/35 (Titanato zirconato de chumbo modificado com lantânio) para a obtenção da difusividade térmica e do parâmetro θ , que descreve a amplitude do sinal de lente térmica da amostra, em função da temperatura. Os experimentos foram realizados com a espectroscopia de lente térmica na configuração descasada tendo um laser de argônio em 514 nm como feixe de excitação, e um laser de He-Ne com comprimento de onda em 633nm como laser de prova. Para a amostra de KDP o intervalo de temperatura utilizado foi entre a temperatura ambiente até 201°C, enquanto para o PLZT o intervalo de temperatura foi entre 22 °C até 120 °C. Nas medidas com a técnica de calorimetria de relaxação térmica o intervalo de temperatura foi entre -187 °C e 225 °C para o KDP e entre -40 °C e 100 °C para o PLZT. Além destas duas amostras, foram realizados experimentos com a calorimetria de relaxação térmica para determinar o calor específico de um cristal de taurina no intervalo de temperatura entre -190 °C e 50 °C. Os resultados mostraram que as duas técnicas foram empregadas com sucesso para determinar as transições de fase das amostras estudadas. Este trabalho sugere que a espectroscopia de lente térmica pode ser empregada como um novo método quantitativo para o estudo das propriedades ópticas e térmicas de materiais eletro-ópticos em função da temperatura.

Abstract

The aim of this work is to apply thermal lens spectrometry and the thermal relaxation method to determine the thermo-optical properties of single crystals and ceramic materials as a function of temperature. The thermal lens measurements were performed in KDP (Phosphate di-hydrogen of potassium) and PLZT 10/65/35 (Lanthanum modified lead zirconate titanate) to obtain the thermal diffusivity and the parameter θ , which describes the amplitude of the thermal lens signal of the sample, as a function of temperature. The experiments were carried out with the mode mismatched thermal lens configuration, in which an argon laser at 514 nm was used as the excitation beam and a He-Ne laser at 632.8 nm was used as the probe beam. The temperature range adopted for the KDP sample was between 22 °C and 201 °C, while for PLZT the range was between 22 °C and 120 °C. For the measurements with the thermal relaxation method the temperature was varied between -187 °C e 225 °C for KDP and between -40 °C and 100 °C for PLZT. In addition to these two samples, experiments with thermal relaxation method were performed to measure the specific heat of a single crystal of taurina in the temperature range between -190 °C and 50 °C. The results showed that the two techniques were successfully employed to investigate the phase transitions of the studied samples. This work suggests that the thermal lens spectrometry can be applied as a new tool to determine the absolute value of the thermo-optical properties of electro-optical materials as a function of the temperature.

Conteúdo

1 Introdução	1
2 Objetivo	4
3 Modelo Teórico	
3.1 – Espectroscopia de Lente Térmica	5
3.1.1- Formação da Lente Térmica	7
3.1.2 - Modelo teórico para a Lente Térmica na configuração descasada	10
3.1.3 Determinação da intensidade do feixe de prova no detector	12
3.2 Calor específico	16
3.2.1 Calorimetria de relaxação térmica (CRT)	17
4 Experimental	
4.1 Espectroscopia de lente térmica	21
4.1.1 Determinação dos parâmetros geométricos do sistema	24
4.2 Montagem experimental para as medidas de calorimetria por relaxação térmica.	28

4.3 Amostras utilizadas	32
4.3.1 Cristais ferroelétricos	33
4.3.2 Fosfato di-hidrogênio de potássio (KDP)	33
4.3.3 Ácido 2-aminoetilsulfônico	34
4.3.4 Titanato Zirconato de Chumbo Modificado com Lantânio (PLZT)	35
5 Resultados e Discussão	36
5.1 Fosfato di-hidrogênio de potássio (KDP)	36
5.2 Titanato Zirconato de Chumbo Modificado com Lantânio (PLZT)	48
5.2 Ácido 2-aminoetilsulfônico (Taurina)	55
6 Conclusões	
6.1 Perspectiva de estudos futuros	58
Bibliografia	59

Capítulo 1

Introdução

O homem sempre procurou explicar e entender tudo o que acontece em sua volta. Esta constante busca pelo conhecimento acabou desencadeando uma grande revolução científica e tecnológica que transformou o modo de viver da sociedade contemporânea. A abordagem quântica para a estrutura da matéria é um dos exemplos desta transformação e uma de suas conseqüências importantes foi que a mesma tornou-se ponto de partida para o desenvolvimento do primeiro Laser nos anos 60[1]. Este novo dispositivo transformou-se rapidamente em uma ferramenta de trabalho importante para o estudo dos materiais.

Em 1964 um grupo de cientistas observou pela primeira vez o denominado “Efeito de Lente Térmica”(LT) [2,3]. Este efeito ocorre quando um laser de perfil de intensidade gaussiana atravessa um meio transparente e parte da energia absorvida pela amostra é convertida em calor. O conseqüente aumento de temperatura na região iluminada induz uma mudança no índice de refração que também terá um perfil espacial gaussiano de intensidade, semelhante a uma lente. Esta é a origem da denominação “efeito de lente térmica”. Gordon e seus colaboradores[2,3] observaram que este efeito poderia ser utilizado como um novo e sensível método de análise de meios transparentes, nascendo assim a técnica denominada de “Espectroscopia de Lente Térmica” (ELT). Uma das características importantes desta técnica é seu caráter remoto de não exigir contato físico entre a amostra e o sensor durante a realização dos experimentos. Isto permite que os experimentos possam ser realizados variando-se a

temperatura da amostra, uma vez que é possível introduzir um sistema de aquecimento para controlar a temperatura. Recentemente, nosso grupo utilizou pela primeira vez a ELT para estudos quantitativos em função da temperatura. O método foi empregado na avaliação da transição vítrea de vidros[4] e de polímeros[5] na investigação da transição de fase de cristais líquidos[6] e na avaliação da degradação de óleos vegetais comestíveis pela luz e temperatura [7].

A detecção do sinal de lente térmica depende das propriedades ópticas e térmicas da amostra analisada. O limite de detecção do sinal está relacionado com o coeficiente de absorção óptica, com a condutividade térmica e com o coeficiente de temperatura do índice de refração. A mínima variação de temperatura para se obter um sinal detectável é da ordem de 10^{-3} °C. Isto evidencia que esta técnica permite o estudo de transições de fase muito estreitas, uma vez que a perturbação induzida na amostra para a medida é muito baixa. Em cristais líquidos[6] já foi demonstrado, por nosso grupo, que a LT permite avaliar transições de fase que ocorrem em um intervalo de temperatura de aproximadamente 0,5 °C. Este tipo de estudo é difícil de ser realizado pelas técnicas de calorimetria convencionais.

É bem conhecido que os materiais cristalinos desempenham um papel importante no meio industrial e científico, especialmente quando são empregados no desenvolvimento de dispositivos ópticos. Entre esses cristais, o fosfato di-hidrogênio de potássio (KDP) tem sido largamente utilizado como dobrador de frequência com especial importância na área de lasers [8,9]. Por outro lado, os materiais cerâmicos são usados não apenas na indústria de construção civil, mas também na construção de dispositivos eletro-eletrônicos, e o estudo destes materiais vem crescendo dia a dia, pois alguns deles possuem propriedades interessantes do ponto de vista científico. Em especial, as cerâmicas transparentes, como é o caso do titanato zirconato de chumbo modificado com lantânio (PLZT), vêm conquistando lugar de destaque nas aplicações tecnológicas devido principalmente às suas propriedades ferroelétricas eletro-ópticas[10]. A taurina por sua vez tem seu papel de destaque nas áreas biológicas, sendo um dos aminoácidos mais importantes do nosso organismo. Atualmente esta substância vem sendo utilizada em diversos tipos de tratamento para cura de anomalias provocadas por sua deficiência no organismo[11]. Na forma cristalina ela é ainda considerada como sendo um cristal pouco conhecido, o que justifica seu estudo a partir de métodos físicos.

Considerando o potencial da espectroscopia de lente térmica para estudos em função da temperatura, já demonstrado em estudos de polímeros, cristais líquidos,

vidros ópticos e óleos vegetais, nossa hipótese neste trabalho é que este método possa ser empregado no estudo de monocristais eletro-ópticos em função da temperatura, especialmente nas regiões de temperatura em que as amostras passam por transições de fase.

Capítulo 2

Objetivo

O objetivo deste trabalho é utilizar a espectroscopia de lente térmica e a calorimetria de relaxação térmica para determinar as propriedades ópticas e térmicas de materiais eletro-ópticos em função da temperatura. Os materiais estudados foram: monocristais de KDP e taurina e a cerâmica transparente PLZT.

Os objetivos específicos são:

- Determinar a amplitude do sinal de lente térmica em função da temperatura, incluindo as regiões em que as transições de fase ocorrem, para o monocristal de KDP e a cerâmica PLZT;
- Determinar os valores da difusividade térmica destes dois materiais em função da temperatura;
- Determinar através do método de calorimetria de relaxação térmica o valor do calor específico em função da temperatura para os monocristais KDP e taurina e para a cerâmica PLZT;

Capítulo 3

3.1 – Espectroscopia de Lente Térmica

A descoberta do laser nos anos 60[1] induziu grandes mudanças no meio científico e impulsionou a descoberta de novas técnicas para o estudo dos materiais. Entre suas propriedades, a de maior destaque 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 analisado.

Em 1964, nos laboratórios da Bell Telephone, um grupo de pesquisadores observaram que ao introduzir amostras de corante dentro da cavidade de um laser de He-Ne, o referido laser apresentava uma variação de sua intensidade na escala de tempo de mili segundos. Eles notaram que o diâmetro do feixe de laser era menor no espelho do lado da amostra se comparado ao do lado oposto, figura (3.1), o que não ocorria quando a amostra era removida. O efeito gerado foi associado a uma lente, denominada então de “Efeito de Lente Térmica” (TL). Dentre estes pesquisadores estavam dois brasileiros, Rogério C. C. Leite e Sérgio P. S. Porto [2,3]. A figura (3.1) mostra a representação esquemática do experimento e a figura (3.2) o primeiro sinal de lente térmica observado[2,3].

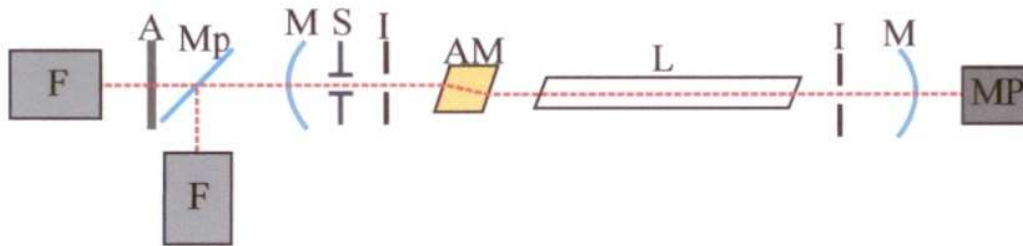


Figura 3.1: Primeira montagem experimental que permitiu a observação do efeito de lente térmica, onde: AM é a amostra, L tubo do laser, M são os espelhos, Mp espelho parcialmente refletor, F fotomultiplicador, A abertura, S obturador, I iris, MP monitor de potência.

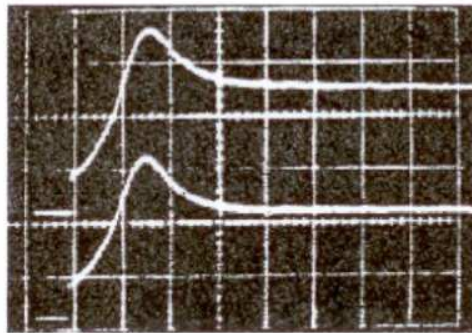


Figura 3.2: Primeiro sinal de lente térmica a partir do arranjo experimental da figura (3.1)

Na década de 70, os pesquisadores Whinnery e Hu [12], observaram o efeito de LT extracavidade. Nesta nova configuração a amostra é posicionada fora da cavidade do laser, como mostra a figura 3.3.

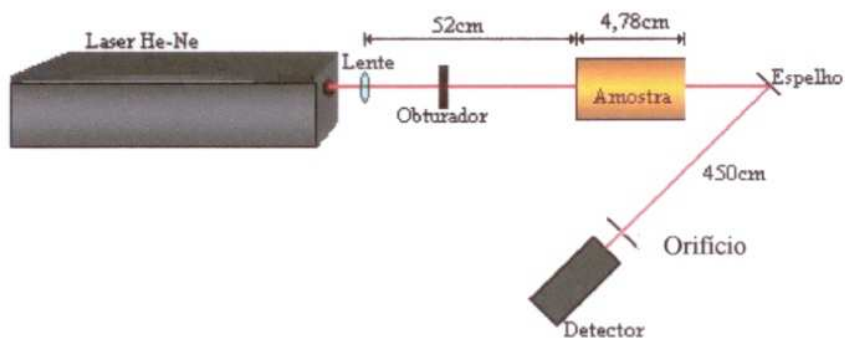


Figura 3.3 Configuração da primeira montagem para lente térmica extracavidade.

Desde então as configurações experimentais foram sendo modificadas, principalmente para melhorar a sensibilidade do método e a configuração considerada atualmente como a mais sensível é obtida a partir da utilização de dois feixes laser arranjados na forma descasada[12,13]. Neste arranjo, um laser é utilizado como laser de excitação para aquecer a amostra, enquanto o laser de prova com baixa intensidade é utilizado para detectar o efeito gerado pelo laser de excitação. Nesta configuração descasada o diâmetro do laser de prova na amostra é maior que o do laser de excitação. Esta é a configuração usada nos experimentos realizados neste trabalho.

3.1.1- 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 mostrado na figura abaixo.

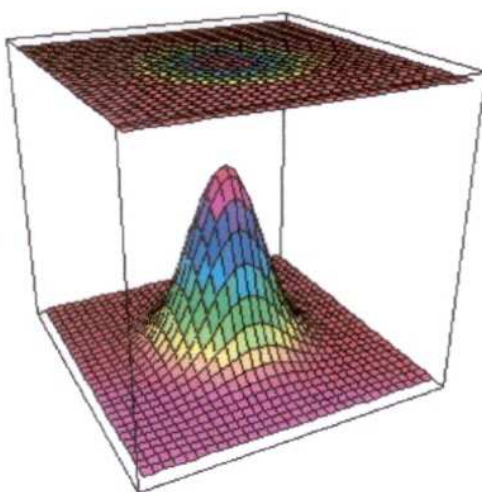


Figura 3.4: Desenho esquemático de um laser com perfil de intensidade gaussiana

Consideremos uma amostra transparente com um certo coeficiente de absorção óptica. Ao passar pela amostra este laser provoca um aquecimento local com perfil radial gaussiano, variando assim o caminho óptico da amostra. Ao incidir um laser de prova centralizado na região da lente gerada, o mesmo poderá divergir ou convergir dependendo da LT gerada ser convergente ou divergente, como mostra a figura (3.5), em que $\frac{ds}{dT}$ é o coeficiente de temperatura do caminho óptico na região iluminada

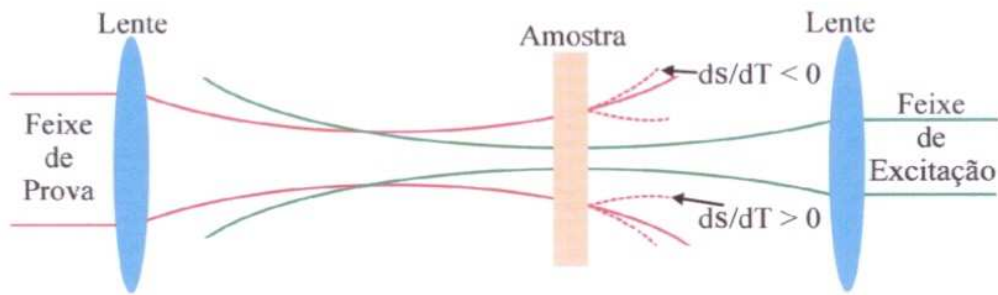


Figura 3.5: Simulação do efeito de lente térmica divergente ou convergente para a configuração descasada

O efeito de lente térmica pode ser observado em materiais sólidos, líquidos ou gasosos, mesmo quando estes são muito transparentes. Na maioria dos líquidos o índice de refração muda com a temperatura devido a uma diminuição na sua densidade na região iluminada [3]. Neste caso $\frac{ds}{dT}$ é negativo e a LT é divergente. Em sólidos, dependendo da composição da amostra, a LT poderá ser tanto convergente como divergente.

A figura (3.6-a) ilustra o caso de uma LT com sinal negativo, enquanto a figura (3.6-b) mostra o sinal positivo.

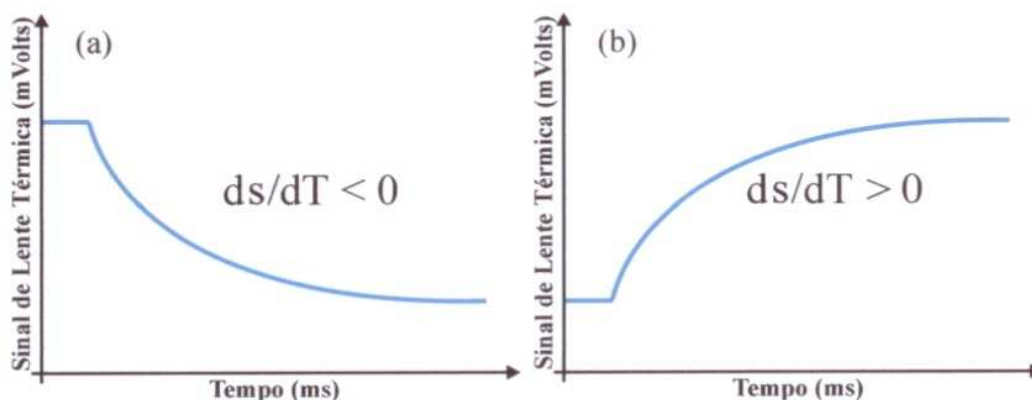


Figura 3.6: Transiente do sinal de LT: (a) LT divergente (b) LT convergente.

3.1.2 - 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 a difração de Fresnel, que pode ser observada durante as medidas é levada em conta no desenvolvimento do referido modelo. Para seu desenvolvimento, J. Shen e outros[14,15] consideraram a mudança de caminho óptico do feixe de prova induzida pelo feixe de excitação. Uma vez que diversas dissertações de nosso grupo[5,6,7] já apresentaram o referido modelo detalhadamente, neste trabalho só apresentaremos os pontos principais da teoria, de modo a permitir a análise dos dados experimentais.

Para tanto três passos básicos foram seguidos: determinação da variação da temperatura da amostra ($\Delta T (r, t)$); determinação da mudança do caminho óptico com a temperatura (ds/dT) e determinação da intensidade do campo elétrico resultante no detector, utilizando a teoria de difração de Fresnel.

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, conforme ilustra a figura (3.7) [15]

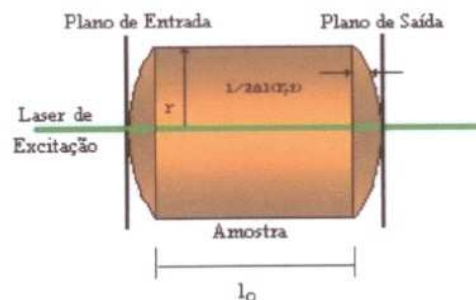


Figura 3.7: Mudança do caminho óptico após a formação da lente térmica.

O presente modelo considera a geometria do arranjo experimental conforme ilustra a figura (3.8). Nesta configuração a sensibilidade do experimento 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.

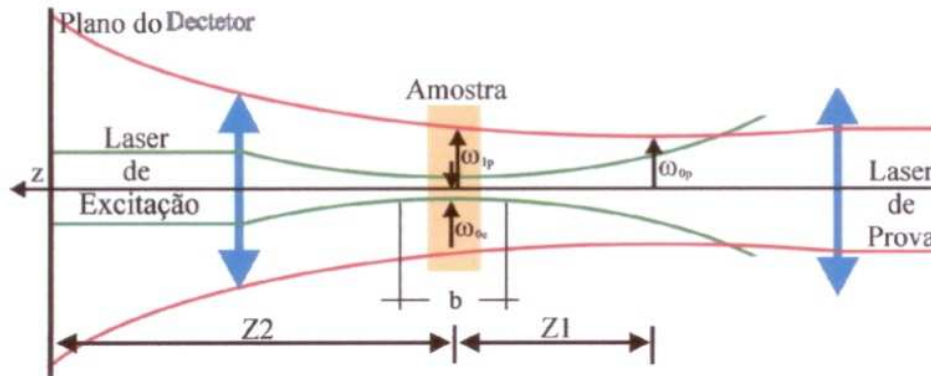


Figura 3.8: Configuração experimental para espectroscopia de lente térmica no modo descasado

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;
- A espessura da amostra deve ser menor que a distância confocal do laser de prova, que é dada pela equação (3.1)

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

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,

3.1.3 Determinação da intensidade do feixe de prova no detector

A medida do sinal de lente térmica é feita através da avaliação da variação temporal da intensidade do laser de prova no detector durante a 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[16].

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

em que P_p é a potência total do feixe de prova, R_{1p} é o raio de curvatura do mesmo na posição Z_1 , Z_1 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 [14,17]:

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

em que

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

Conforme mencionamos anteriormente, o tratamento utilizado para o feixe de prova que sai da amostra até atingir o detector é realizado utilizando-se a teoria de difração de Fresnel. No detector, a amplitude complexa do feixe de prova é escrita como[14]:

$$U_p(r, Z_1 + Z_2, t) = \frac{j2\pi}{\lambda_p Z_2} \exp\left(-j\frac{2\pi}{\lambda_p} Z_2\right) \int_0^\infty U_p(r, Z_1, t) \exp\left(-j\frac{\pi r^2}{\lambda_p Z_2}\right) r dr \quad (3.4)$$

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

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

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

teremos

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

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 $V \cong V'$

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

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

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

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

onde $\Phi \ll 1$. Logo temos a integral na forma:

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

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. Assim a diferença de fase do feixe de prova pode ser escrita como:

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

em que t_c é dado por

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

e θ é definido como:

$$\theta = - \frac{P_e A_e I_0}{k \lambda_p} \left(\frac{ds}{dT} \right)_p \quad (3.19)$$

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 $I(t) = |U_p(r, Z_1 + Z_2, t)|^2$,

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

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

Lembrando que:

$$m = \left(\frac{\omega_{1p}}{\omega_{0e}} \right)^2; V = \frac{Z_1}{Z_c}$$

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.

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. Desta forma, como realizamos medidas de calor específico nas amostras estudadas neste trabalho, passaremos a apresentar uma breve descrição do método utilizado para a determinação do calor específico em função da temperatura.

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 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 certa 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, que é o método utilizado para as medidas de calor específico deste trabalho.

3.2.1 Calorimetria de relaxação térmica (CRT)

Em 1972 Bachmam[18] e seus 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.

Considerando inicialmente o sistema substrato-amostra, fios de sustentação-reservatório térmico, em temperatura T_0 como mostrado na figura (3.9). Ao aplicarmos um pulso de calor no substrato através do feixe 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.

$$P = C \frac{d\Delta T}{dt} + k\Delta T \quad (3.21)$$

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.

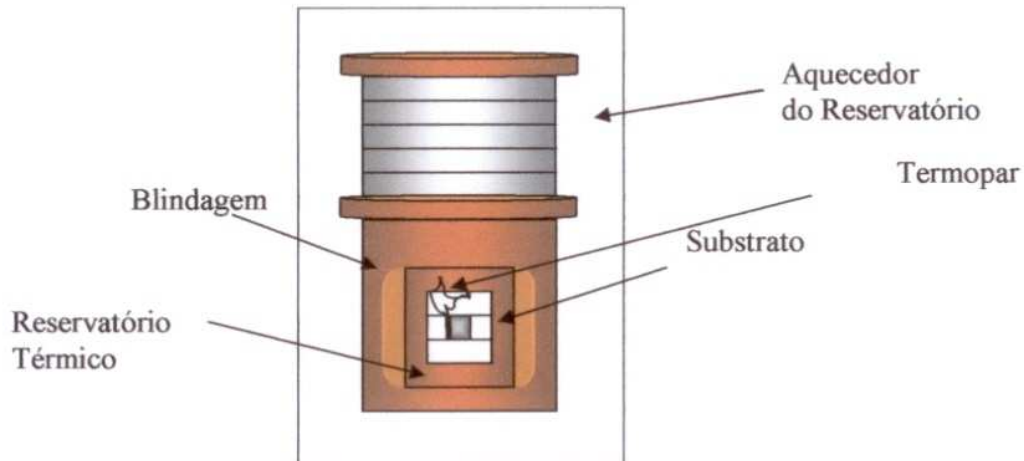


Figura (3.9): Montagem esquemática do reservatório térmico, substrato e sensores de temperatura.

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:

$$\Delta T = \Delta T_{\max} \left[1 - e^{-t/\tau} \right] \quad (3.22)$$

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 temos:

$$P = K\Delta T_{\max} \quad (3.23)$$

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

$$C \frac{d\Delta T}{dt} + K\Delta T = 0 \quad (3.24)$$

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:

$$\Delta T = \Delta T_{\max} e^{-t/\tau} \quad (3.25)$$

Na qual definimos o tempo de relaxação τ por:

$$\tau = \frac{C}{K} \quad (3.26)$$

A figura 3.10 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 da equação (3.25), podemos determinar o valor do tempo de relaxação(τ) e da variação da temperatura ΔT_{\max} , tanto para o substrato quanto para a sistema substrato-amostra. A capacidade térmica (C) do sistema com e sem amostra, que é dada por[19,20]

$$C = \tau K = \frac{\tau P}{\Delta T_{\max}} \quad (3.27)$$

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

$$c_{amostra} = \frac{C_{sistema} - C_{substrato}}{Massa_{amostra}} \quad (3.28)$$

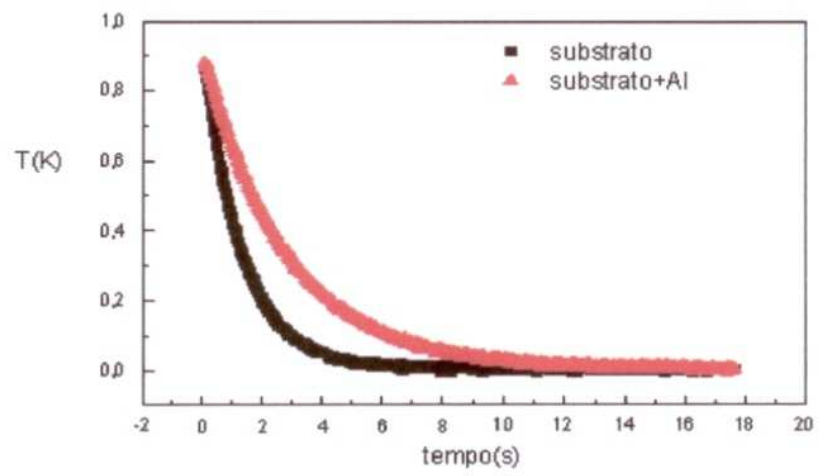


Figura (3.10): Transiente típico do decaimento da temperatura entre o sistema substrato-amostra e reservatório térmico.

Capítulo 4

Experimental

4.1 Espectroscopia de lente térmica

A figura (4.1) mostra o arranjo experimental utilizado nas medidas de lente térmica. LE é o laser de excitação; LP é o laser de prova; O é o obturador, L_1 e L_2 são lentes convergentes; M_i são os espelhos; UA é a unidade de aquecimento, CT é o controlador da unidade de aquecimento; F_1 e F_2 são fotodiodos, FL é o filtro posicionado na frente do detector; P é um orifício com aproximadamente 2mm; OD é o osciloscópio e PC é o microcomputador.

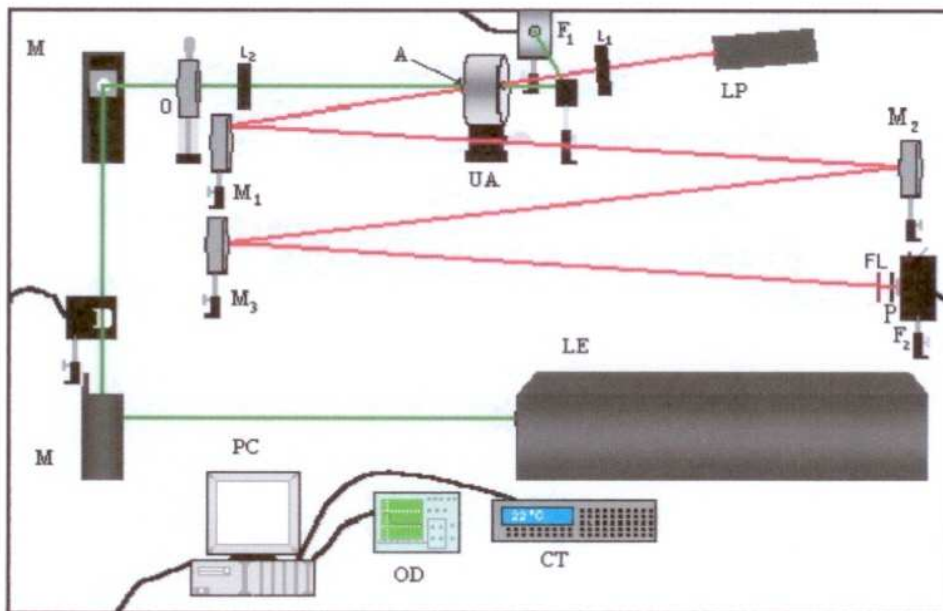


Figura 4.1: Configuração Experimental da LT.

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;
- Laser de He – Ne marca JDS Uniphase, com 2 mW de potência, empregado como laser de prova

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 150Ω . O osciloscópio utilizado foi da marca Hewlett-Packard (HP), modelo 54615B, 500Mhz, equipado com memória para 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 F_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 sempre a mesma unidade de aquecimento (forno de resistores cerâmicos), conforme mostrado na figura (4.2). O orifício para a passagem dos lasers tem diâmetro de 4 mm.

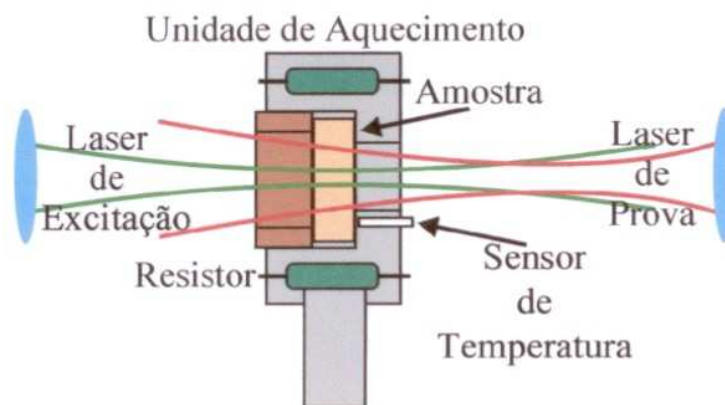


Figura 4.2: Representação da unidade de aquecimento.

O intervalo de temperatura de medida para a amostra de KDP foi entre 20°C e 210°C , enquanto para a amostra de PLZT este intervalo variou entre 20°C e 100°C . Transladores XY nas lentes L_1 e L_2 permitiram a obtenção do alinhamento dos dois feixes. A montagem experimental foi posicionada em uma mesa óptica, Melles Griot, de dimensões de $1,8\text{m} \times 2,0\text{m}$. Para que o laser pudesse atingir a amostra 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.

O laser de prova após passar pela amostra foi desviado pelos espelhos $M_1 - M_3$ para atingir o fotodiodo conectado ao sistema de aquisição de dados. O fotodiodo F_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 orifício circular com abertura de 2mm foi utilizado na frente do fotodiodo F_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 do laser de excitação e a aproximadamente 10cm da cintura do laser de prova, ou seja, próximo sua posição confocal, conforme mostra a figura (3.5). Em seguida devemos alinhar o centro do laser de prova de modo que este passe pelo orifício circular. Com a utilização do espelho M_5 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 procedimento é feito com a lente L_2 . Para verificar se o laser de excitação está devidamente alinhado devemos fazer a seguinte observação: caso a amostra apresente ds/dT negativo o sinal no fotodiodo irá diminuir, pois o sinal de lente térmica é divergente. Assim se o sinal aumentar significa que ds/dT 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 for positivo e minimizá-lo quando o mesmo for negativo. Este procedimento é feito com a lente L_2 . Obtido o alinhamento, o experimento no modo transiente poderá ser realizado automaticamente com o controle eletrônico do programa de aquisição.

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 μm de diâmetro é posicionado na frente de um fotodiodo, conforme mostra a figura (4.3). Deste modo podemos monitorar a intensidade do centro do feixe do laser em várias posições ao longo do eixo z .

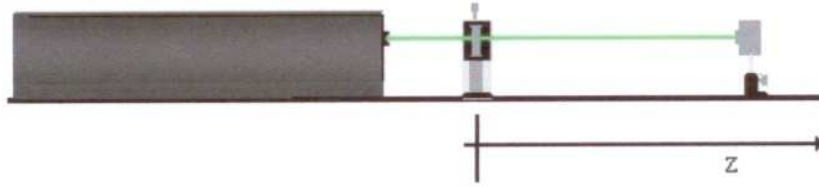


Figura 4.3: Arranjo experimental para determinação dos parâmetros geométricos, Z_c , Z_0 , m e V .

A intensidade gaussiana de um feixe laser no modo TEM_{00} (modo fundamental) ao longo do eixo Z pode ser expressa por [16]:

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

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:

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

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

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

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

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

Substituindo a equação 4.5 na equação 4.6 temos

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

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

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

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

λ é o comprimento de onda do laser. Assim, pode-se determinar ω_0 . Na figura 4.4 e 4.5 temos a distribuição de intensidade dos lasers de prova e de excitação, com os respectivos ajustes dos dados experimentais.

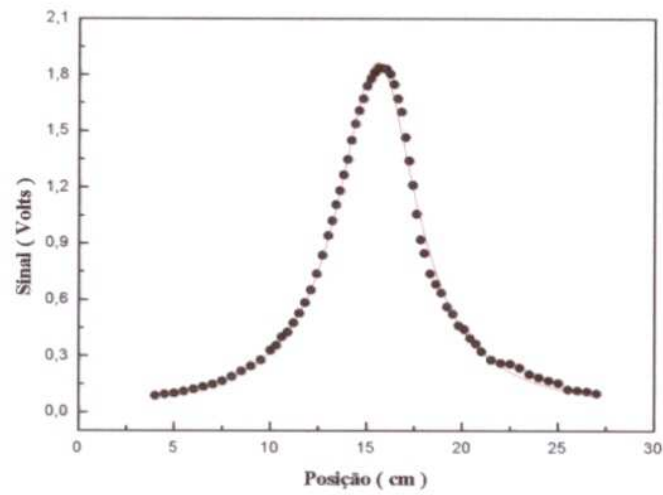


Figura 4.4: Perfil de intensidade do laser de HeNe.

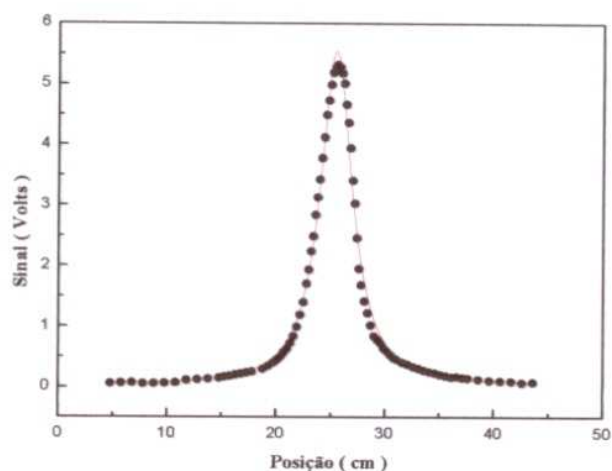


Figura 4.5: Perfil de intensidade do laser de argônio em 514.5 nm.

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.

Os valores encontrados foram: $\omega_{0e} = (50.58 \pm 0,02) \mu\text{m}$, $\omega_{1p} = (204.23 \pm 0,01) \mu\text{m}$, $Z_C = (2,84 \pm 0,01) \text{ cm}$, $Z_1 = (7,12 \pm 0,01) \text{ cm}$, $M = (16.30 \pm 0,01)$, $V = (2,50 \pm 0,01)$

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 representado na figura (4.6). Para minimizar as perdas por convecção uma segunda camisa de aço inox foi utilizada para proteger o sistema das correntes de ar, conforme representado na figura (4.7).

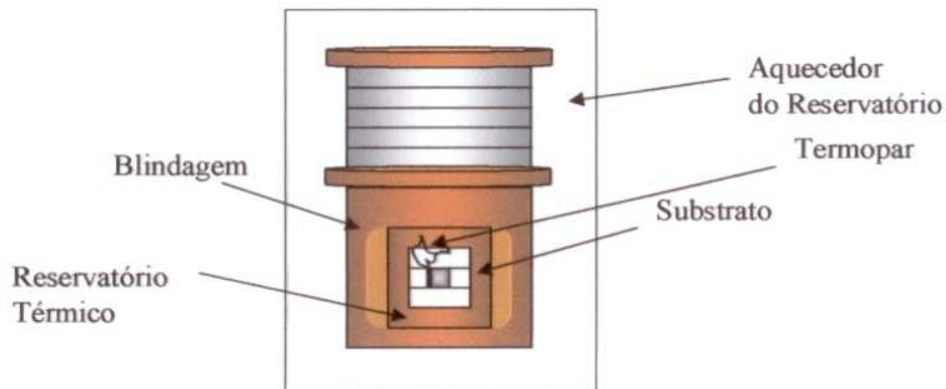


Figura 4.6: Representação esquemática do reservatório térmico



Figura 4.7: Representação externa do sistema de isolamento.

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 uma aquisição de uma curva de transiente a uma temperatura conhecida, para o substrato com uma amostra padrão e depois para o 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 conhecida, 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 (3.27).

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 230 °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 potência variável até 10 mW, marca Choerent, 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, modelo 2182. Este por sua vez é controlado pelo microcomputador. Quando o feixe do laser de diodo 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 permitiram a obtenção do calor específico do material.

Para as medidas de calor específico em baixa temperatura o sistema é praticamente o mesmo, com a diferença de que o calorímetro foi acoplado a um criostato, como mostra a figura (4.8). A temperatura do reservatório é controlada pelo controlador Lake Shore e o sistema montado pode operar no intervalo de temperatura entre nitrogênio líquido até ambiente.

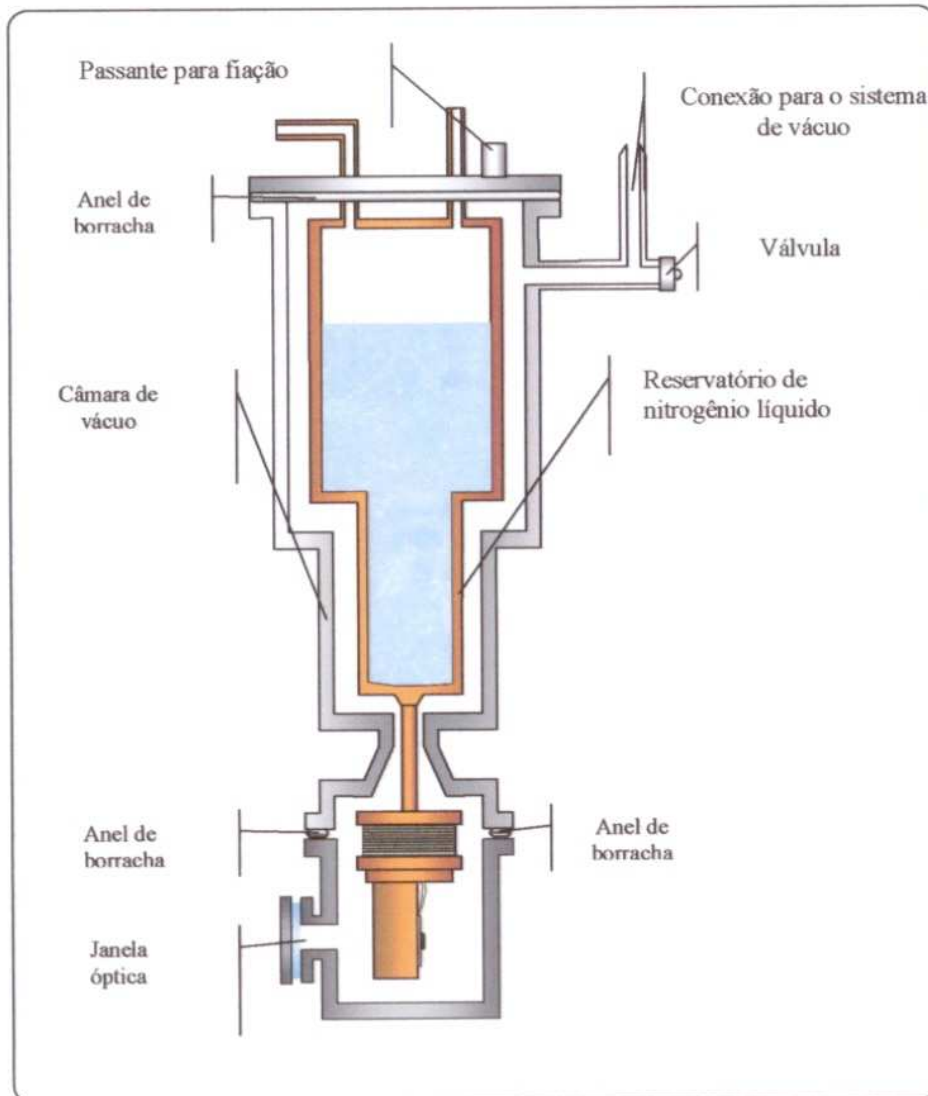


Figura 4.8: Representação esquemática do criostato para os experimentos de calor específico em baixa temperatura.

A figura (4.9) 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, enquanto para baixas temperaturas o reservatório térmico foi posicionado dentro do criostato.

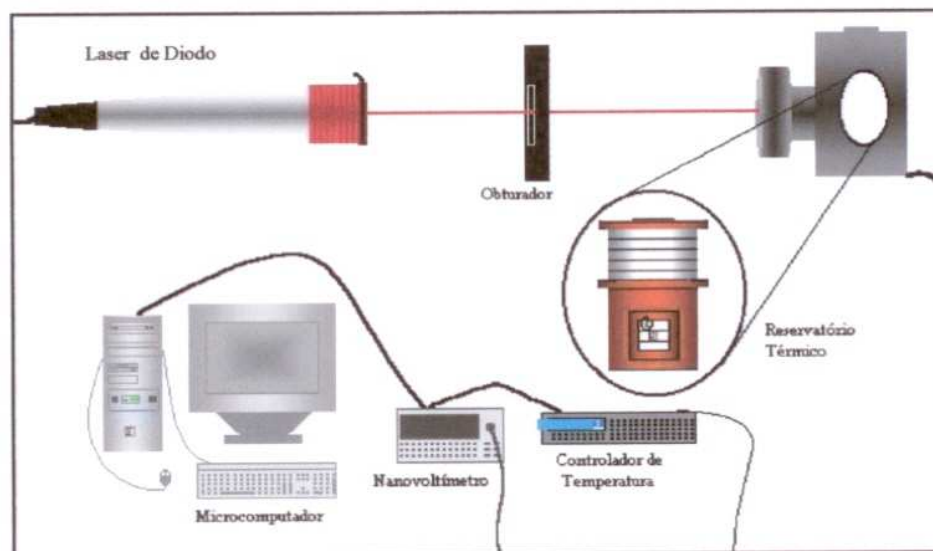


Figura 4.9: Representação esquemática da configuração experimental para as medidas de calor específico.

4.3 Amostras utilizadas

As amostras utilizadas para a realização dos experimentos foram dois diferentes monocristais e um material cerâmico transparente. São elas: 1)-Fosfato di-hidrogênio de potássio (KDP) ou KH_2PO_4 , o qual é um cristal ferroelétrico com temperatura de Curie, T_c , em torno de $-150\text{ }^\circ\text{C}$ [21]; 2)- Taurina (ácido 2-aminoetilfulfônico) que é um cristal orgânico que possui uma transição de fase de primeira ordem em torno de $-20\text{ }^\circ\text{C}$ [22]; 3)- Titanato Zirconato de Chumbo Modificado com Lantânio (PLZT) que é um material cerâmico transparente que possui uma transição ferroelétrica, induzida por campo elétrico, com T_c em torno de $-10\text{ }^\circ\text{C}$ [23] e uma transição larga com um máximo em torno de $77\text{ }^\circ\text{C}$ [24].

4.3.1 Cristais ferroelétricos

Um cristal ferroelétrico é aquele que exibe um momento de dipolo elétrico. No estado ferroelétrico o centro das cargas positivas não coincide com o centro das cargas negativas[21]. Em alguns cristais, o momento de dipolo ferroelétrico não muda com a aplicação de um campo elétrico que seja de menor intensidade do que o campo crítico que produz colapso elétrico do cristal. Nestes cristais observamos uma variação do momento de dipolo, e a estes damos o nome de cristais “piroelétricos”, para os cristais em que a direção do momento espontâneo pode ser alterada chamamos de cristais “ferroelétricos”. A ferroeletricidade em geral desaparece acima da temperatura de transição ou ponto de Curie, T_C . Acima dessa temperatura o cristal passa para o estado paraelétrico. Na temperatura de Curie o cristal muda do estado polarizado a baixa temperatura para o estado não polarizado a alta temperatura. Todos os cristais ferroelétricos são piezoelétricos, mas a recíproca não é verdadeira. Esta última propriedade implica que ao aplicarmos uma tensão mecânica, estes cristais produzem corrente elétrica e, reciprocamente, se aplicarmos um campo elétrico, uma tensão mecânica será induzida no cristal [21].

A teoria de Landau prevê que um cristal ferroelétrico com transição de fase de primeira ordem, do estado ferroelétrico para o estado paraelétrico, se distingue por uma variação descontínua da polarização de saturação na temperatura de transição.

4.3.2 Fosfato di-hidrogênio de potássio (KDP)

As amostras de KDP foram fornecidas pelo prof. Dr. J. M. Sasaki do Instituto de Física da Universidade Federal do Ceará [22,25]. Este cristal tem propriedades ópticas importantes, como, por exemplo, a de ser utilizado como dispositivo gerador de harmônicos de ordem superior ao ser submetido à radiação laser [8,9]. A figura (4.8) mostra alguns cristais de KDP. A composição química deste cristal é $\text{KH}_2 - \text{PO}_4$, com estrutura tetragonal, densidade de $(2,333 \pm 0,001) \text{ g/cm}^3$ e índice de refração de $n_0 = 1,4938$, em temperatura ambiente. Este cristal é transparente à radiação eletromagnética no intervalo de comprimento de onda entre 200 nm e 1500 nm.

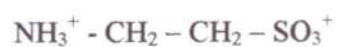


Figura 4.8: Amostra de KDP

Para a realização das medidas de lente térmica foi usada uma amostra com 3,73mm de espessura. A orientação cristalográfica escolhida foi com o eixo *c* na direção de propagação dos dois lasers. Para a realização das medidas de calor específico utilizamos uma amostra com massa igual a 54,97 mg

4.3.3 Ácido 2-aminoetilsulfônico (Taurina)

A amostra de taurina é um monocristal orgânico com forma estrutural monoclínica, amostra esta que também foi fornecida pelo Prof. Dr. J. M. Sasaki. Em sua forma orgânica a taurina possui várias funções no corpo humano e pode ser encontrada na retina, no fígado, nos rins, no coração e no leite. Sua fórmula química é a seguinte



Os cristais fornecidos são pequenos e muito espalhadores de luz. Isto inviabilizou as medidas de lente térmica. Portanto, neste caso somente medidas de calor específico foram realizadas. A massa da amostra utilizada foi de $m = 18,5$ mg.

4.3.4 Titanato Zirconato de Chumbo Modificado com Lantânio (PLZT)

Esta amostra foi fornecida pelo Grupo de Cerâmicas Ferroelétricas do Departamento de Física da Universidade Federal de São Carlos, pelo agora docente do Departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá, Prof. Dr. Ivair Aparecido dos Santos. A fórmula química para a obtenção da cerâmica é: $\text{Pb}_{0,90}\text{La}_{0,10}(\text{Zr}_{0,65}\text{Ti}_{0,35})_{0,98}\text{O}_3$. Esta cerâmica é denominada de PLZT 10/65/35. Trata-se de uma cerâmica transparente na região do visível e que apresenta uma transição ferroelétrica com T_c em torno de -10 °C sob a ação de campo elétrico e uma transição larga, que é a chamada transição de fase difusa com um máximo em torno de 77 °C. Trata-se de um material que já é largamente empregado como dispositivo eletro-óptico.

As medidas de calor específico foram realizadas em uma amostra com massa de aproximadamente 110 mg. As medidas de lente térmica foram realizadas em uma amostra com 1mm de espessura e aproximadamente 4x3 mm de largura, temos abaixo uma foto ilustrativa de uma amostra de PLZT do tipo x/65/35



Figura 4.9: Foto ilustrativa de uma amostra de PLZT do tipo x/65/35, uma das mais estudadas para fins eletro-ópticos.

Capítulo 5

Resultados e discussão

Uma vez que o objetivo principal deste trabalho foi avaliar as propriedades ópticas e térmicas de três materiais diferentes, utilizando a espectroscopia de lente térmica e a calorimetria de relaxação térmica, optamos por apresentar os resultados obtidos para cada material separadamente, na seguinte ordem: KDP, PLZT e Taurina.

5.1 Fosfato di-hidrogênio de potássio (KDP)

O fenômeno da ferroeletricidade em cristais que possuem ligações hidrogênio geralmente é gerado pelo movimento dos prótons da rede cristalina. A transição de ferroelétrica para paraelétrica devido à agitação térmica é associada à ordem individual dos íons. O fosfato di-hidrogênio de potássio (KH_2PO_4), mais conhecido como KDP, é um cristal que apresenta a característica de ferroeletricidade e por conseqüência a propriedade de piezoeletricidade[21].

Iniciaremos a apresentação dos resultados a partir dos experimentos de calor específico. A figura (5.1a) mostra um exemplo da curva do transiente de subida do sinal durante o processo de aquecimento do sistema amostra-suporte devido à absorção da luz laser, enquanto que a figura (5.1b) mostra a curva do transiente de descida durante o processo de relaxação que ocorre após a interrupção da iluminação. Estas curvas foram obtidas com a amostra estabilizada na temperatura de 22 °C, em torno da temperatura

ambiente. A potência do laser de diodo na amostra foi 6,14mW. Esta potência obedeceu ao critério de induzir no sistema uma variação de temperatura que fosse menor do que o intervalo de temperatura entre duas medidas consecutivas, que para esta amostra foi de aproximadamente 0,5 °C. O ajuste teórico dos dados experimentais a partir das equações (3.22) e (3.25) forneceu os seguintes valores: $\tau = (3.11 \pm 0.03)s$, $\Delta V = (5.81 \pm 0.03)mV$ e $\Delta T = (0.145 \pm 0.001)^\circ C$.

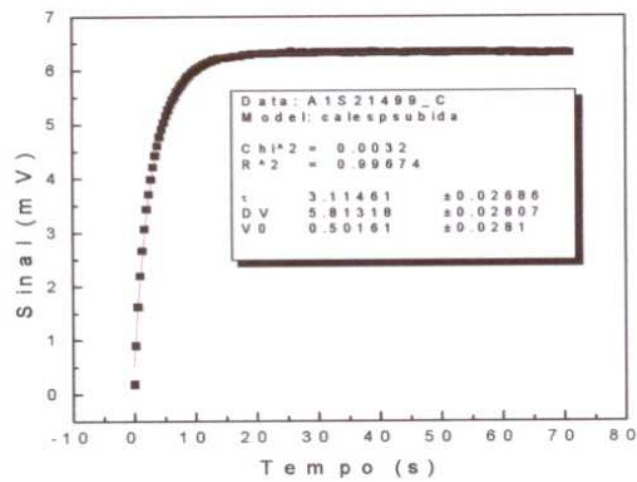


Figura 5.1(a). Transiente do aumento de temperatura no sistema amostra-suporte quando se incide o laser no substrato.

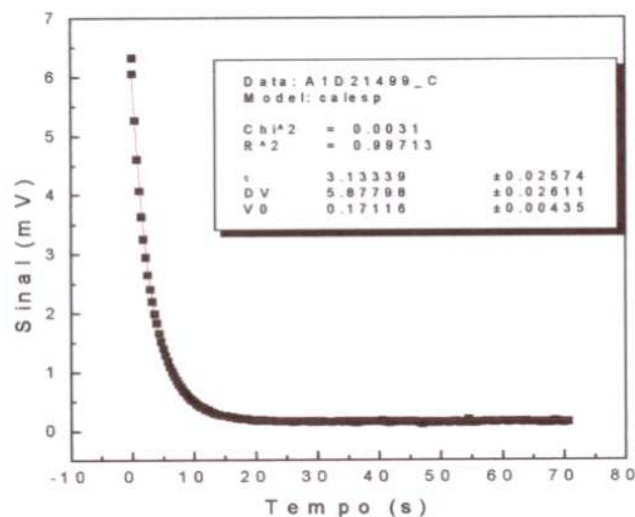


Figura 5.1(b). Relaxação do sistema amostra-suporte após a interrupção da incidência do laser.

O procedimento adotado para avaliar o erro experimental do parâmetro ΔT levou em conta o fato de que a sensibilidade do termopar utilizado é da ordem de $40 \mu V/^\circ C$, enquanto que o desvio na leitura do nanovoltímetro possui uma resolução de $40 nV$. Desta forma, observamos que o erro na leitura do termopar foi estimado em 0,5% do valor do sinal ΔV medido, e, portanto, podemos atribuir esta porcentagem ao erro do valor de ΔT . O erro no valor do parâmetro τ foi adotado como sendo aquele fornecido pelo programa de ajuste, que para este caso é da ordem de 1%. Para a determinação do valor do calor específico é necessário determinar a potência do laser que atinge o substrato. Para este procedimento usamos uma amostra padrão. Neste caso a potência obtida tem um desvio de aproximadamente 1,5 %. Portanto, o desvio final do valor do calor específico é da ordem de 3% e foi adotado em todos os nossos resultados como sendo o erro da medida para este parâmetro. A partir destes parâmetros, o valor encontrado para o calor específico nesta temperatura foi $C_p = 1,23 \pm 0,04 J/g^\circ C$

Para as medidas em função da temperatura foi adotado o mesmo procedimento. A figura (5.2) mostra os resultados obtidos para o calor específico na região de temperatura entre $-190\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $220\text{ }^{\circ}\text{C}$.

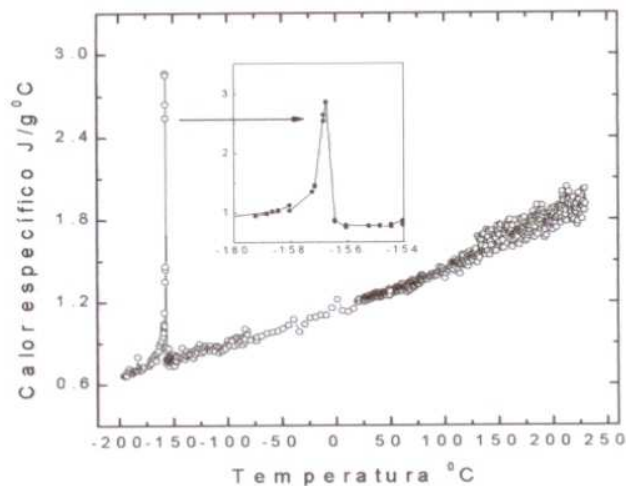


Figura 5.2: Calor específico do KDP em função da temperatura.

Observa-se na figura 5.2 uma variação de aproximadamente 5 vezes no valor do calor específico, quando a temperatura da amostra passou pela região em torno de $-157\text{ }^{\circ}\text{C}$. No detalhe da figura, vê-se que a largura total da transição é de aproximadamente $2,0\text{ }^{\circ}\text{C}$, enquanto que a largura a meia altura é em torno de $0,5\text{ }^{\circ}\text{C}$. É bem conhecido na literatura que $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$ é a temperatura de Curie deste cristal[21,26,27], em que o KDP passa da fase ferroelétrica para a fase paraelétrica. No entanto, se fosse apenas uma transição de ferroelétrica para paraelétrica, a mesma deveria ser de segunda ordem. Isto não ocorre para este material porque esta transição vem acompanhada de uma transição estrutural em que o cristal passa da simetria orto-rômbica para a tetragonal. Esta é a razão pela qual a transição em $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$ é considerada como sendo de primeira ordem. Ressaltamos que inúmeros estudos já foram realizados neste cristal nessa região de temperatura, inclusive medidas de

calor específico em função do campo elétrico aplicado[28]. Nossos experimentos nesta região tiveram dois objetivos principais: o primeiro foi verificar a qualidade da amostra fornecida, o que nos pareceu ser muito boa, uma vez que a transição é muito estreita e semelhante à descrita na literatura; o segundo foi caracterizar o sistema de medida adotado, que também de acordo com os resultados apresentados funcionou adequadamente. Com estes dois objetivos cumpridos satisfatoriamente, passamos para a fase em que as medidas foram realizadas em outras regiões de temperatura. Ressaltamos que o deslocamento de aproximadamente 7 °C, observado na medida de C_p , deve-se provavelmente ao fato de nosso sensor de temperatura não ser devidamente calibrado.

Os estudos realizados na região de temperatura entre ambiente e 220 °C tiveram dois focos principais:

- No primeiro, a motivação foi relacionada ao fato de que os cristais da família KDP apresentam coeficientes eletro-ópticos extremamente altos que permitem que os mesmos possam ser empregados como moduladores de luz. Por serem transparentes no ultravioleta e visível, acima de $\lambda = 176$ nm, e ainda por apresentarem baixa não-linearidade óptica no coeficiente de temperatura do índice de refração e da polarizabilidade eletrônica, e por gerarem baixo efeito de lente térmica quando um feixe de laser de alta potência incide na amostra, esses cristais são empregados com muita eficiência para a geração de 3° e 5° harmônicos. Em lasers de alta potência e alta taxa de repetição, da ordem de pico-segundos, tais como os de Nd:YAG e Nd:YLF esses cristais são empregados como dobradores de frequência. Uma das limitações do sistema óptico projetado é a geração do efeito de lente térmica neste cristal que pode provocar desvios na direção de propagação do feixe laser obtido. Desta forma, os experimentos de lente térmica neste intervalo de temperatura podem fornecer informações importantes sobre a eficiência de operação destes cristais em sistemas ópticos.
- No segundo foco procuramos explorar o fato de que estes cristais apresentam várias transições estruturais acompanhadas de perda de massa quando a temperatura da amostra é aumentada. Nesta direção, as medidas de

lente térmica e de calor específico podem contribuir para uma melhor avaliação das propriedades físicas do referido cristal.

Retornando aos resultados obtidos para o calor específico, apresentados na figura 5.2 pode-se observar que fora da transição seus valores aumentam com o aumento da temperatura, até aproximadamente 110 °C. Este resultado é concordante com a teoria de Debye, que prevê que para materiais cristalinos o calor específico deve aumentar em função da temperatura. Podemos observar nos dados experimentais que na região de temperatura em torno de 110 °C o valor do calor específico apresenta um ruído mais intenso. Isto é uma indicação de que a amostra perde massa nesta região de temperatura. Ao perder massa haverá evaporação de componentes da amostra no sistema, provocando uma variação na potência do laser incidente no substrato. Como o cálculo do valor do calor específico depende da potência de luz incidente, resulta que o valor obtido sofre flutuações. Esta hipótese é reforçada se considerarmos que Vyazovkin e outros [26] em estudos anteriores utilizando medidas de dilatação térmica, observaram que este cristal apresenta uma redução em suas dimensões, o que foi atribuído a perda de massa quando o mesmo é submetido a variações de temperatura na região de aproximadamente 120 °C. Para ilustração apresentamos os dados dos referidos autores na figura 5.3. A partir de medidas de termogravimetria(TGA) realizadas por Ortiz e outros, mostrados na figura 5.4a, a perda de massa só é observada na região em torno de 166 °C, evidenciada pela derivada da curva de TGA mostrada na figura 5.4b[29]. Na figura 5.4c observa-se que os autores não obtiveram evidência de qualquer mudança na curva de DSC(calorimetria de varredura diferencial) até a temperatura de aproximadamente 180 °C. Como a medida de DSC é semelhante à de calor específico, nossos resultados mostram uma pequena variação na massa da amostra, provocada pela evaporação dos componentes da mesma. Este resultado concorda com o observado nas medidas de dilatometria mencionadas anteriormente.

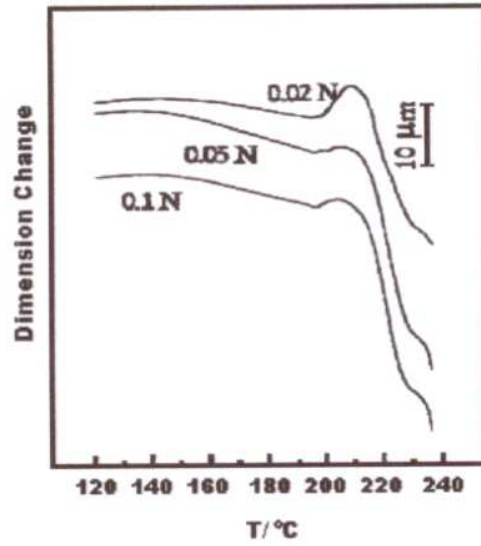


Figura 5.3: Dilatação térmica da amostra de KDP, extraído da referência [27].

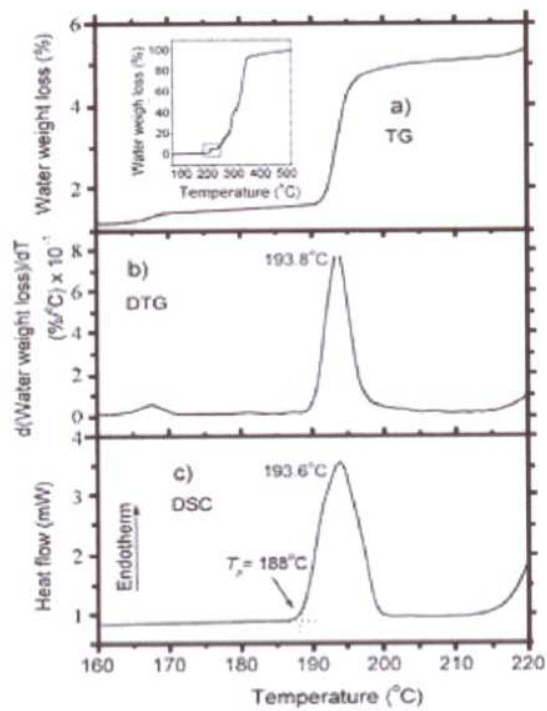


Figura 5.4: Propriedades térmicas da amostra de KDP, extraído da referência [29]

Finalmente, passaremos a analisar os resultados do calor específico na região de temperatura acima de 160 °C. A tentativa é verificar se, apesar da variação da potência do laser na região associada à perda de massa da amostra é possível observar as transições de fase previstas para esta região que são claramente mostradas nos resultados de dilatométrica, TGA e DSC apresentadas na figuras 5.3 e 5.4, reproduzidas a partir das referências [27] e [29].

A figura (5.5) mostra com maior detalhe a medida de calor específico para a região de temperatura entre 160 °C e 230 °C. Observa-se que em aproximadamente 175 °C e 192 °C ocorre um decréscimo no valor do calor específico indicando a possível ocorrência da transição prevista na literatura [27,29] (mostrada nas figuras 5.3 e 5.4). Pode-se observar na figura 5.3, que a derivada da medida de TGA, mostra uma anomalia no gráfico que ocorre em aproximadamente 168 °C e outra em aproximadamente 194 °C, regiões de temperatura que são próximas às regiões em que ocorrem as mudanças no valor do calor específico, isto indica que as medidas de calor específico estão indicando estas transições. De acordo com Grünberg e outros [30,31], na região de temperatura compreendida entre 180 °C e 190 °C, podem ocorrer duas transições: uma associada ao grupamento PO_4 (temperatura de transição T_1) e outra proveniente do hidrogênio ligado (temperatura de transição T_p). Eles sugeriram que a transição T_p deveria ser acompanhada por uma mudança na simetria cristalina de tetragonal para monoclinica [21], que ocorreria na região compreendida entre 200 °C e 220 °C. Os dados de dilatométrica da figura 5.3 mostram uma anomalia na curva, a qual Vyazovikin e outros [27] atribuíram a uma transição polimórfica. Podemos observar na figura 5.5 que em aproximadamente 220 °C o valor do calor específico diminui, sugerindo a ocorrência da transição polimórfica observada por Vyazovikin. Conforme comentado anteriormente, devido a evaporação de componentes do material, a potência do laser que chega ao substrato sofre variação, gerando um ruído da ordem de 10%, o que não nos permite fazer uma avaliação mais precisa. O que podemos dizer, é que existe uma indicação destas transições comentadas. As medidas de calor específico em um futuro próximo serão realizadas com a amostra em vácuo, na tentativa de minimizar este ruído e se fazer uma avaliação mais precisa. Em outras palavras, nossos resultados de calor específico para o cristal de KDP mostraram um ruído mais intenso na região de 110 °C, que foi atribuído à perda de massa do material. As possíveis transições em torno de 175 °C e

193 °C, conforme mostrado nas figuras 5.3 e 5.4, também mostram a transição em torno de 220 °C, prevista na literatura [27].

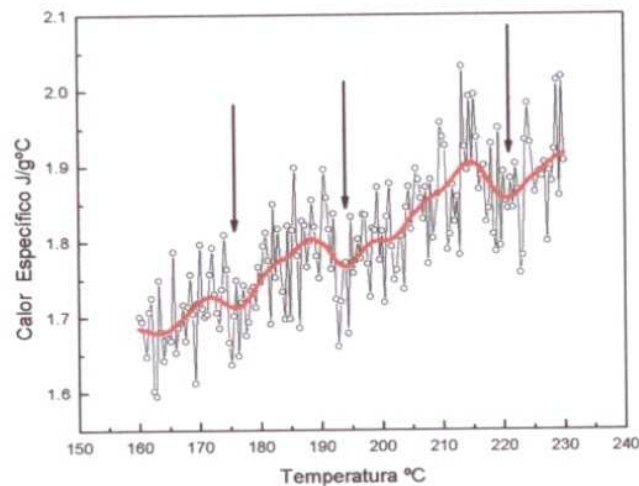


Figura 5.5: Calor específico do KDP em função da temperatura.

Conforme mencionado anteriormente, realizar experimentos de lente térmica neste cristal de KDP já seria importante se pretendêssemos apenas avaliar a resposta do referido cristal mediante a incidência de um laser de alta potência e quantificar o efeito de lente térmica na temperatura ambiente. Trata-se de um material extremamente transparente, que torna difícil induzir a LT. Mesmo com a alta sensibilidade do arranjo experimental adotado em nossas medidas foi necessário utilizar uma potência de 1 W para o laser de excitação, focalizado com uma lente de 25 cm de distância focal. Nestas condições obtivemos uma lente térmica que induziu uma variação na intensidade do laser de prova da ordem de 2%. A figura (5.6) mostra o transiente obtido neste cristal de KDP na temperatura de 60,2 °C. A curva em vermelho foi obtida a partir do ajuste teórico utilizando-se a equação (3.20). Os valores obtidos foram: $\theta = (0.019 \pm 0.001)$ e $t_c = (0.0026 \pm 0.0001)$ ms. O valor da difusividade térmica usando a equação (1.10) foi $D = (8.20 \pm 0.41) 10^{-3} \text{ cm}^2 / \text{s}$

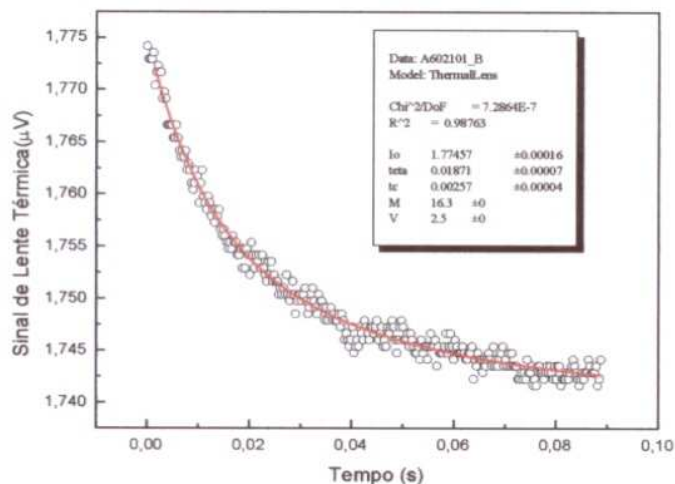


Figura 5.6: Transiente do sinal de lente térmica na amostra de KDP a 60,2 °C.

Este procedimento foi repetido para todas as medidas realizadas em função da temperatura, no intervalo entre a temperatura ambiente até 207 °C. As figuras (5.7 e 5.8) mostram o comportamento do parâmetro θ normalizado pela potência, θ/P_e , em função da temperatura. A figura (5.9) mostra o resultado da difusividade térmica no mesmo intervalo de temperatura.

Podemos observar na figura 5.7 que o parâmetro θ/P_e aumenta de aproximadamente 0,016 para 0,024 quando a temperatura da amostra é variada de 20 °C até em torno de 90 °C. A partir desta região, o valor deste parâmetro passa a aumentar mais rapidamente, variando de 0,024 em 100 °C para 0,033 em 120 °C. Esta maior taxa de aumento do sinal de LT ocorre na região imediatamente anterior ao início do processo de perda de massa, mostrado nos dados de calor específico. A partir da equação para θ ($\theta = -\frac{PAL}{\lambda k} \frac{ds}{dT}$) nota-

se que o parâmetro θ depende de vários parâmetros tais como do coeficiente de absorção óptica, da condutividade térmica, da espessura e de ds/dT da amostra. Embora fosse necessário determinar os valores desses quatro parâmetros relacionados com θ em função da temperatura para se fazer uma análise mais rigorosa do comportamento da curva de θ/P_e , podemos fazer algumas suposições que podem auxiliar na análise dos resultados da figura

5.7. A condutividade térmica da amostra, que é escrita como $K = D\rho C_p$, deve aumentar com o aumento da temperatura uma vez que se trata de um monocristal. Como K é inversamente proporcional a θ/P_e e o coeficiente de absorção óptica é praticamente constante nesta região, é provável que o aumento de θ/P_e não possa ser atribuído a estas duas propriedades. Restaria avaliar a influência do parâmetro ds/dT . A variação do caminho óptico com a temperatura pode ser escrita da seguinte forma [5]

$$\frac{ds}{dT} \propto (\varphi - \beta) \quad (5.1)$$

em que φ e β são respectivamente o coeficiente de temperatura da polarizabilidade eletrônica e da expansão térmica da amostra. Observa-se que a diferença $(\varphi - \beta)$ define o comportamento de ds/dT . Desta forma, como ds/dT desta amostra é negativo, observa-se que o aumento significativo no coeficiente de expansão térmica pode contribuir para aumentar o valor (em módulo) de ds/dT , e conseqüentemente do parâmetro θ . Assim, a mudança de comportamento de θ/P_e na região acima de 100 °C indica que deve ocorrer um aumento significativo do coeficiente de expansão térmica da amostra nesta região.

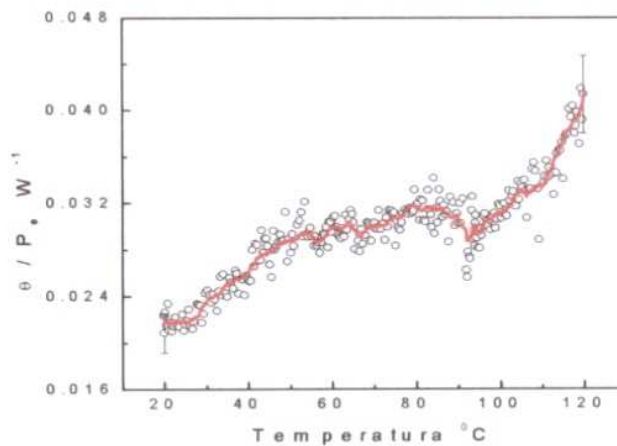


Figura 5.7: θ/P_e em função da temperatura para a amostra de KDP

Na região de temperatura entre 130 °C e 190 °C, conforme mostra a figura 5.8, vê-se que o comportamento do parâmetro θ/P_e diminui com o aumento da temperatura. É nesta região que a amostra perde massa e conseqüentemente, diminuiu sua espessura, o que pode diminuir a amplitude do sinal de LT. Podemos observar que em 175 °C e 193 °C temos uma mudança na queda do parâmetro θ/P_e que confirma os resultados observados na medida de calor específico. Na região de temperatura acima de 190 °C, observa-se que ocorre um aumento abrupto nos valores de θ/P_e . Lembramos que foi nesta região de temperatura, em torno de 193 °C, que nossas medidas de calor específico, e de TGA e DSC da literatura mostraram que a amostra passa por uma transição de fase estrutural de tetragonal para monoclinica. Portanto, os resultados da LT também evidenciam a ocorrência desta transição estrutural na amostra. A diminuição da amplitude do sinal de lente térmica para as temperaturas acima de 203 °C pode ser atribuída à mudança da amostra para a fase policristalina, fazendo com que a mesma passe a espalhar a luz do laser de excitação, e conseqüentemente impedindo a geração do sinal de lente térmica.

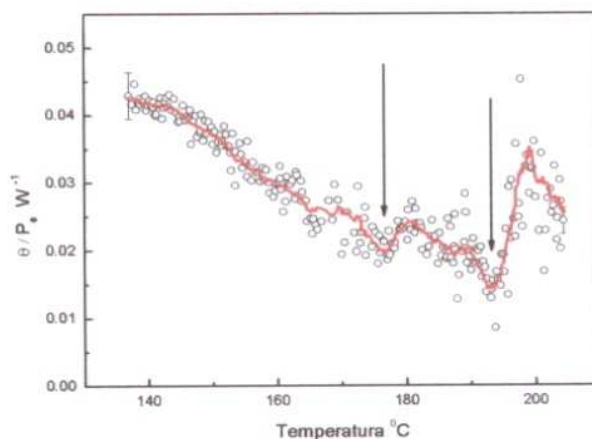


Figura 5.8: θ/P_e em função da temperatura para a amostra de KDP

Na figura 5.9 está apresentado o comportamento da difusividade térmica da amostra de KDP em função da temperatura. Os resultados apresentaram um desvio de aproximadamente 20 % e dentro desta flutuação não foi possível observar as transições de

fase evidenciadas nas medidas de C_p e de θ/P_e . Portanto, a combinação dos resultados de LT e de calor específico permitiu uma avaliação do comportamento das propriedades ópticas e térmicas da amostra no intervalo de temperatura entre $-150\text{ }^\circ\text{C}$ e $203\text{ }^\circ\text{C}$.

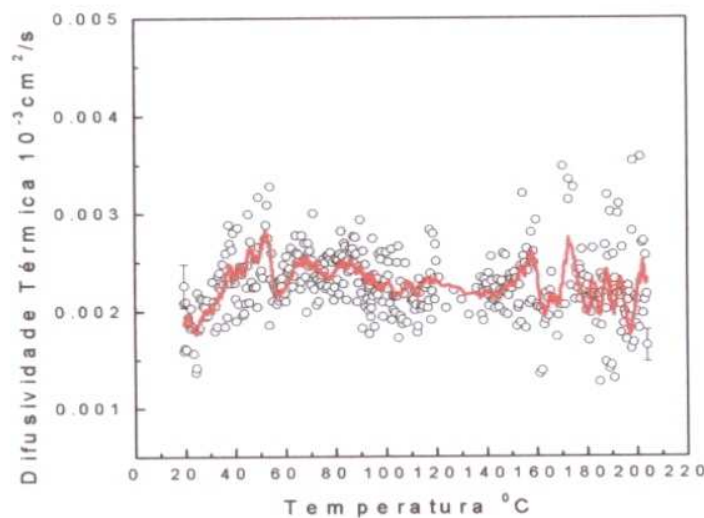


Figura 5.9: Difusividade térmica em função da temperatura para a amostra de KDP.

Até onde sabemos, para a região acima da temperatura ambiente, tanto os resultados de C_p quanto os de LT são originais e os nossos resultados podem auxiliar na avaliação da resposta destes cristais em termos de suas propriedades eletro-ópticas.

5.2 Titanato Zirconato de Chumbo Modificado com Lantânio (PLZT)

O titanato zirconato de chumbo, conhecido como PLZT, pode ser obtido na forma transparente e caracteriza-se por apresentar propriedades eletro-ópticas muito úteis para aplicação industrial[32]. Entre as aplicações temos que este material é usado como modulador de luz, como memória óptica, e como mostradores[33]. Quando dopado com lantânio, passa a apresentar alta densidade no corpo cerâmico, homogeneidade óptica, baixa absorção e baixo espalhamento de luz. Nesta nova formulação esta cerâmica passa a ser

denominada de PLZT. A adição de lantânio aumenta a estabilidade da fase antiferroelétrica, aumenta a estabilidade da fase tetragonal em contrapartida à fase romboédrica, e ainda diminui a temperatura de Curie da fase ferroelétrica [32]. As amostras de PLZT mais estudadas, para aplicações ópticas, são aquelas que possuem concentração do tipo $x/65/35$, em que x corresponde à porcentagem de La, 65 a porcentagem de Zr e 35 a porcentagem de Ti. Outra característica importante do PLZT (8/65/35 à 12/65/35), é que ele possui um comportamento “relaxor”[34,35], que significa que o material apresenta mudanças intensas nas propriedades dielétricas com a temperatura em função da frequência da medida. Estes materiais podem ser polarizados a partir da aplicação de campo elétrico estático externo, formando uma estrutura de nano-domínios ferroelétricos. Estes materiais ditos “relaxores” apresentam a denominada transição de fase difusa, que pode se estender em um amplo intervalo de temperatura, fazendo com que possam ser empregados em várias aplicações tecnológicas. As curvas de permissividade dielétrica apresentam resposta linear com considerável dispersão com a frequência de medida, isto dentro do intervalo de temperatura da TFD (transição de fase difusa) sendo que este tipo de transição ocorre em estruturas iônicas desordenadas[37].

Tanto para as medidas de lente térmica quanto para as medidas de calor específico, foi usado uma amostra de PLZT com a seguinte estequiometria: 10/65/35, que corresponde ao La, Zr e Ti respectivamente. Para as medidas de calor específico da amostra de PLZT, foi usado o mesmo sistema de aquisição do KDP. A potência do laser de diodo foi de 6,11mW, o intervalo de temperatura para as medidas foi de, -40 °C à 0 °C e de ambiente a 120 °C. O valor encontrado para o calor específico em temperatura ambiente foi $C_p = (0,48 \pm 0,01) \text{ J/g } ^\circ\text{C}$. As medidas em função da temperatura foram feitas seguindo os mesmos critérios adotados para as medias no KDP. A figura (5.10) mostra o comportamento do calor específico em função da temperatura para o PLZT.

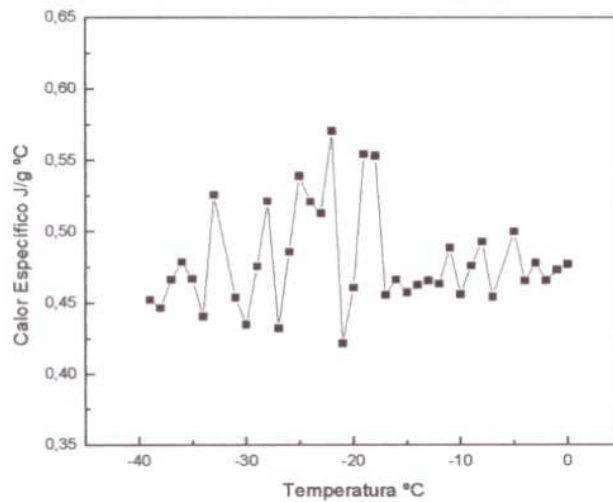


Figura (5.10): Medida de calor específico em baixa temperatura para a amostra de PLZT

Podemos ver no intervalo de temperatura entre -35 °C à -17 °C a ocorrência de vários picos consecutivos, sendo que para o pico maior observa-se um aumento de aproximadamente 35% no valor de C_p , Bobnar e outros [34] observaram um pico na constante dielétrica em torno de -13 °C para o PLZT 9/65/35, conforme mostra a figura (5.11). Este pico foi obtido a partir da medida da constante dielétrica em função da frequência e do campo elétrico aplicado na amostra e foi relacionado à dispersão dielétrica do material. Trata-se de uma transição de fase de primeira ordem, em que a amostra passa do estado ferroelétrico “ergódico relaxor” para o estado “não-ergódico relaxor” em que a média temporal de algumas propriedades termodinâmicas da amostra não coincide com a média das mesmas no espaço de fase. Como consequência o cristal passa então a ter um comportamento paraelétrico[34]. Santos e outros[37] a partir de medidas piroelétricas observaram um pico na polarização deste material em -23 °C , temperatura em que esta propriedade apresenta um valor próximo de zero, conforme o esperado para o PLZT 10/65/35. Nossos resultados para o calor específico não mostram uma transição definida em torno de -24 °C porque as medidas foram realizadas sem a aplicação de campo elétrico. Assim não ocorre polarização dos nano-domínios ferroelétricos que forneceria uma transição localizada. Na verdade, as transições sucessivas em nossos resultados indicam

que as mesmas ocorrem em nano-domínios localizados que respondem à passagem para a fase paraelétrica em condições de agitação térmica ligeiramente diferentes. Em outras palavras, nessa região de baixa temperatura as transições sucessivas mostradas na figura (5.11) revelam um conjunto de nano-domínios com diferentes polarizações, que resultam em temperaturas de transição ligeiramente diferentes

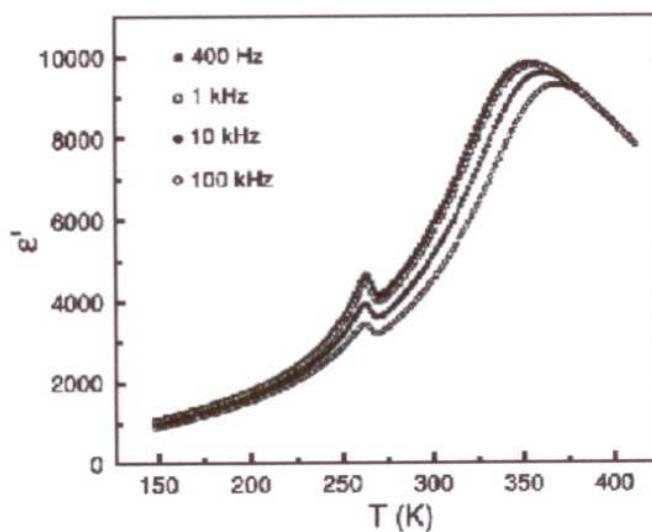


Figura 5.11: Parte real da constante dielétrica em função da temperatura e da frequência para a amostra do PLZT 9/65/35. O campo elétrico dc aplicado foi 8.5 KV/cm., extraído da ref. [33]

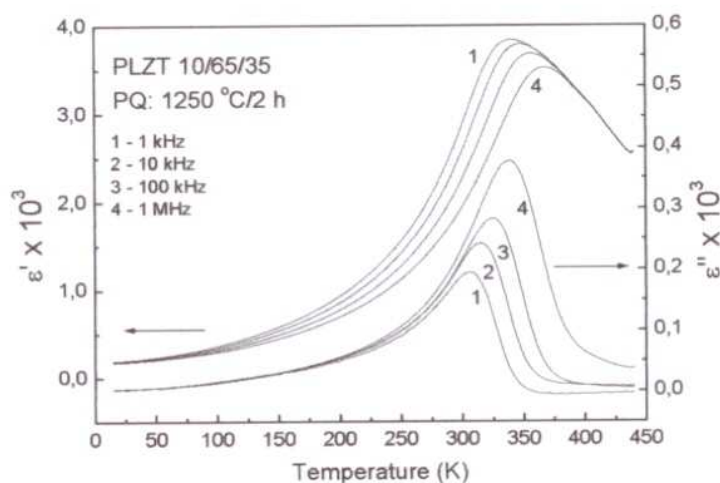


Figura 5.12: Constante dielétrica em função da temperatura e da frequência, sem aplicação de campo elétrico para a amostra de PLZT 10/65/35, extraído da ref. [38].

Para a região de temperatura acima da ambiente optamos por apresentar primeiramente os resultados das medidas de lente térmica. A medida da LT neste intervalo de temperatura é importante porque permite avaliar a resposta termo-óptica do material na região de temperatura em que o mesmo seria submetido durante sua utilização como dispositivo em sistemas ópticos. Para as medidas foi usado o mesmo arranjo experimental adotado nos experimentos na amostra de KDP. Para o PLZT a potência do laser de excitação na amostra foi 200mW. Os resultados obtidos para a temperatura ambiente foram: $\theta = 0,19 \pm 0,01$, $T_c = (0.0009 \pm 0.0001)s$. O valor obtido para a difusividade térmica foi $D = (0,0068 \pm 0,0009)cm^2/s$ isto para uma temperatura de aproximadamente $27,7^\circ C$. A figura 5.13 mostra os resultados em função da temperatura, no intervalo entre $30^\circ C$ e $100^\circ C$. Observa-se que θ/Pe aumenta em função da temperatura e passa por uma mudança de tendência em torno de $60^\circ C$. Para interpretar este comportamento de θ/Pe podemos retomar os resultados da constante dielétrica mostrados na figura 5.11. A transição larga em torno de $77^\circ C$ tem sido atribuída a uma transição de fase difusa em que as propriedades dielétricas variam lentamente[29]. Enfatizamos que as medidas apresentadas na figura 5.11

foram realizadas com a aplicação de campo elétrico e em função da frequência. Para uma melhor avaliação do comportamento em função da temperatura desta amostra, apresentamos na figura 5.12 resultados de medidas dielétricas realizadas por Santos e outros sem a aplicação de campo elétrico. Observa-se que a região da transição de fase difusa depende da dispersão da frequência de medida. Para fazer um paralelo entre os resultados de LT e as medidas dielétricas devemos lembrar que os resultados de θ/Pe foram obtidos com o laser de prova em 632 nm. Embora seja um comprimento de onda muito diferente dos utilizados nas medidas dielétricas, é provável que a mudança na polarização do material seja a responsável pelo comportamento de θ/Pe na região em torno de 60 °C.

Assim como fizemos para o KDP, isto pode ser visto a partir do fato de que $\frac{ds}{dT} \propto (\varphi - \beta)$.

Ou seja, a diferença $(\varphi - \beta)$ deve diminuir sua taxa de variação como consequência do aumento da polarização da amostra conforme evidenciada pela mudança na constante dielétrica mostrada na figura 5.12. Conseqüentemente a taxa de variação de θ/Pe diminui nesta região de temperatura. Em outras palavras, os resultados da LT também devem estar mostrando a transição de fase difusa da amostra. Observa-se que as temperaturas de transição são diferentes quando se comparam as medidas de LT com as medidas das constantes dielétricas. Isto deve estar relacionado ao fato de que nossas medidas foram realizadas sem a aplicação de campo elétrico, e também que os dados da LT refletem o comportamento da polarização da amostra no comprimento de onda de 632,8 nm.

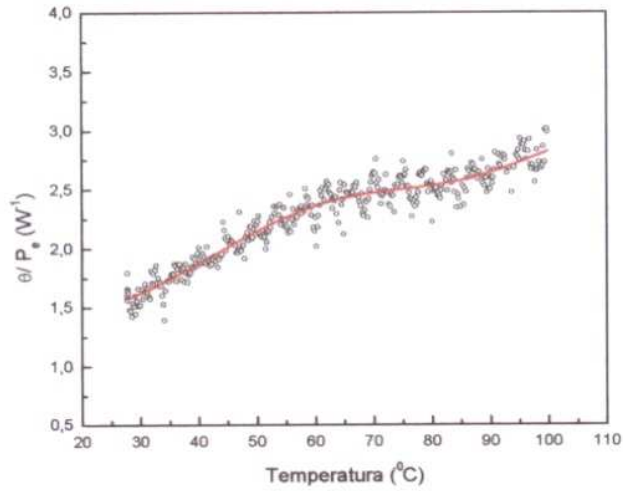


Figura 5.13: θ/P_e em função da temperatura para a amostra de PLZT 10/65/35

A figura 5.14 mostra os resultados de C_p e da difusividade térmica em função da temperatura. A flutuação dos dados da difusividade térmica não permite identificar a transição de fase difusa, enquanto que para o calor específico, a mudança de tendência da curva indica que a referida mudança de fase foi detectada pela medida deste parâmetro.

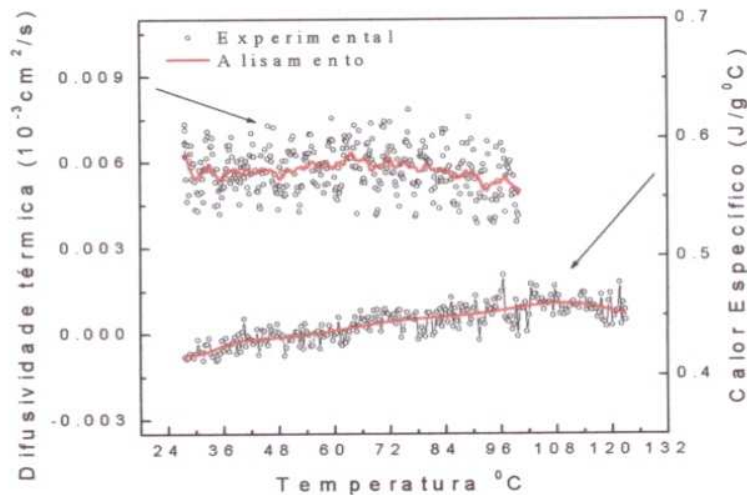


Figura 5.14: Calor específico e difusividade térmica em função da temperatura para a amostra de PLZT 10/65/35

5.2 Ácido 2-aminoetilsulfônico (Taurina)

A taurina é um dos aminoácidos mais abundantes encontrados no corpo humano. Ela pode ser encontrada no sistema nervoso central, no músculo esquelético e é muito concentrada no cérebro e no coração[39, 40]. A taurina age nos tecidos eletricamente ativos tais como os do cérebro e do coração, ajudando na estabilização de suas membranas. Inibindo e modulando as células neurotransmissoras do cérebro ela ajuda na estabilização das membranas celulares, agindo nos olhos, no fluxo sanguíneo e ajuda no movimento do potássio, do sódio, do cálcio, e do magnésio dentro e fora das membranas, gerando assim impulsos nervosos. A taurina tem sido utilizada como suplemento no tratamento de epilepsia[41] e no controle da contração muscular facial gerada por impulsos nervosos. Em geral, pacientes que sofreram ataques cardíacos apresentaram baixo nível de taurina e magnésio.

Recentemente a taurina tem sido sintetizada em laboratório com o objetivo de se estudar suas propriedades físicas. Neste caso a amostra geralmente apresenta estrutura cristalina, como a que estudamos neste trabalho. Na temperatura ambiente a amostra estudada apresenta estrutura cristalina monoclinica.

Em função da dimensão da amostra ser pequena e ainda pelo fato do cristal fornecido ser altamente espalhador de luz, não foi possível realizar experimentos de lente térmica nesta amostra. Foram realizadas medidas de calor específico em função da temperatura, conforme mostra a figura (5.16).

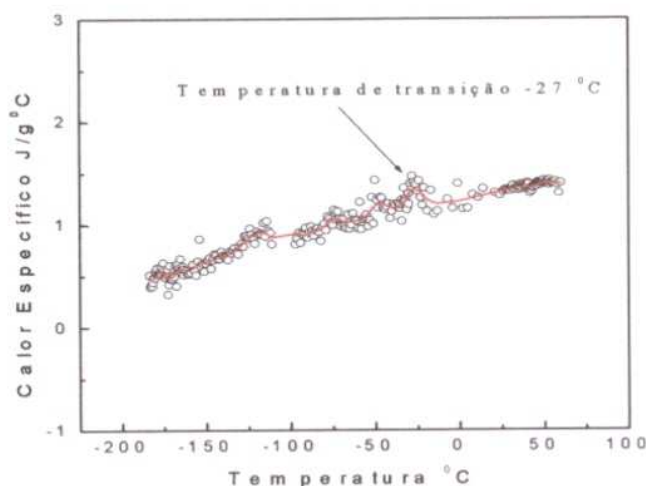


Figura 5.16: Calor específico da amostra de taurina

Observa-se uma mudança no valor do calor específico em torno de $-27\text{ }^{\circ}\text{C}$. Esta transição foi observada em medidas de espectroscopia Raman[23] e atribuída a uma transição de fase de primeira ordem induzida por uma mudança estrutural da amostra. Este resultado do calor específico evidencia a referida transição.

Capítulo 6

6 Conclusões

Neste trabalho a espectroscopia de lente térmica e a calorimetria de relaxação térmica foram empregadas para a determinação das propriedades ópticas e térmicas de materiais eletro-ópticos em função da temperatura.

Os resultados mostraram que a combinação das duas técnicas permitiu uma avaliação das transições de fase das amostras a partir das medidas de calor específico e da amplitude do sinal de lente térmica em função da temperatura.

Acreditamos ser relevante a avaliação do efeito de lente térmica nestes materiais porque os mesmos ao serem empregados como dispositivo eletro-óptico geralmente são irradiados com lasers de alta potência.

Até onde sabemos esta foi a primeira vez que a ELT foi empregada para determinar os valores da difusividade térmica e da amplitude do sinal em função da temperatura, para as amostras de KDP (fosfato di-hidrogênio de potássio) e PLZT 10/65/35 (titanato zirconato de chumbo lantânio).

As medidas de calor específico também foram empregadas pela primeira vez para o estudo do cristal de KDP em temperaturas acima da ambiente, assim como no estudo do cristal Taurina e a cerâmica PLZT 10/65/35.

Os resultados obtidos com as duas técnicas puderam ser comparados com dados da literatura obtidos a partir de outros métodos, o que permitiu que as mudanças estruturais das amostras induzidas pela temperatura pudessem ser analisadas.

Finalmente, uma vez que esta é a primeira vez que a lente térmica é empregada para o estudo de monocristais em função da temperatura, os resultados obtidos indicam que o método pode ser estendido para o estudo de outros materiais cristalinos, especialmente aqueles que são importantes para aplicações tecnológicas.

6.1 Perspectiva de estudos futuros

Todas as medidas de lente térmica e calor específico, tanto para as amostras de KDP e PLZT, foram realizadas sem a aplicação de campo elétrico. Observamos que estes materiais possuem propriedades ferroelétricas, o que sugere como perspectiva para um estudo futuro a aplicação de campo elétrico nestas amostras durante as medidas. Além disso, pretendemos construir um compartimento que possa permitir que as medidas de lente térmica possam também ser realizadas em baixa temperatura.

Bibliografia

- [1] Maimam, T.H., Nature, 187 493 (1960)
- [2] Gordom, J.P.,Leite, R.C.C, Moore,R.S.,Porto,S.P.S. and Whinery, J.R., Bull Am. Phys. Soc.9 501 (1964)
- [3] Gordom, J.P.,Leite, R.C.C, Moore,R.S.,Porto,S.P.S. and Whinery, J.R., Appl. Phys. 36 3 (1965)
- [4] Sampaio JA, Lima SM, Catunda T, Medina AN, Bento AC, Baesso ML; Journal Of Non-Crystalline Solids 304 (1-3): 315 (2002)
- [5] Rohling; J.H.; “Lente Térmica Diferencial: um Novo Método Para a Análise da Transição Vítreá de Polímeros”, Dissertação de Mestrado apresentada ao Departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá (2001)
- [6] Pereira, J.R.D., “Espectroscopia de Lente Térmica aplicada ao estudo de Cristais Líquidos”, Dissertação de Mestrado apresentada ao IFGW-Unicamp (1997)
- [7] Albuquerque, T.A.S., “Aplicação da Espectroscopia de Lente Térmica na Investigação das Propriedades Ópticas e Térmicas de Óleos Vegetais Comestíveis”, Dissertação de Mestrado apresentada ao Departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá (2002)
- [8] Martinez Matos, O., Torchia, G., Ranea Sandoval, H.F., Bilmes, G.M., Tocho, J.O. Caracterizacion fotoacústica de defectos en cristales de KDP, <http://:tero.fis.uncor.edu/afa02/Fotofi.pdf>
- [9] Neely D, Allott RM, Clarke RJ, Collier JL, Danson CN, Edwards CB, Hernandez-Gomez C, Hutchinson MHR, Notley M, Pepler DA, Randerson M, Ross IN, Springall J, Stubbs M, Winstone T, Dangor AE., Laser And Particle Beams 18 (3): 405 (2000)
- [10] Zhang, W.F., Huang, Y.B., Zhang, M.S., Applied Surface Science 158 185 (2000)

- [11] Sturman JA. Nutritional taurine and central nervous system development. *Ann NY Acad Sci*; 477 196 (1986)
- [12] Hu, C., Whinnery, J.R., *Appl. Opt.* 12 72 (1973)
- [13] Baesso, M.L., Bento, A.C., Andrade, Sampaio, J.A., A.A., Pecaro, E., Nunes, L.A.O., Catunda, T., Gama, S., *Phys. Rev. B* 57 10545 (1998)
- [14] Shen, J., Lowe, R.D, Snook, R.D., *Chem. Phys.* 165 385 (1992)
- [15] Baesso, M.L., Shen, J., , Snook, R.D., *J. Appl. Phys* 3238 (1994)
- [14] Harris, J.M. and Dovichi, N.J., *Ann. Chem.* 52(6) 695 (1980)
- [15] Sheldon, S.J., Knight, L.V., and Thorne, J.M., *Applied Optics* 21 1663 (1982)
- [16] Sigman, A.E., "Introduction to Lasers and Masers", 2nd Ed., McGraw-Hill, New York, (1971)
- [17] Sheldon, S.J., Knight, L.V., and Thorne, J.M., *Applied Optics* 21 1663 (1982)
- [18] Bachmann, R., Disalvo Jr, F.J., Geballe, T.H., Greene, R.L., Howard, R.E., King, C.N., Kirsch, H.C., Lee, K.N., Schwall, R.E., Thomas, H.U., Zubeck, R.B., *Ver. Inc. Instrum.* 43 205 (1972)
- [19] Caldeira Filho, A.M., "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)
- [20] Medina AN, Caldeira AMF, Bento AC, Baesso ML, Sampaio JA, Catunda T, Gandra, F.C.G., *Journal Of Non-Crystalline Solids* 304 (1-3): 299 (2002)
- [21] Kittel, C., "Introdução à Física do Estado Sólido", Ed. Guanabara Dois Rio de Janeiro (1978)
- [22] Lima, R.J.C.; Freire, P.T.C.; Sasaki, J.M.; Melo, F.E.A.; Mendes Filho, J. and Moreira, R.L.; *Journal of Raman Spectroscopy* 32 751 (2001)
- [23] Betzler, K.; and Bäurele, D.; *Appl. Phys* 18 271 (1979).
- [24] Vargas, R.A.; Chacon,M.; Trochez, J.C.; *Solid State Ionics* 34 93 (1989)
- [25] Varela, A.T., Melo, F.E.A., Barbosa Neto, N.M., Freire, P.T.C., Guedes, I., Sasaki, J.M., Mendes Filho, J., *Journal of Raman Spectroscopy* 31 (10) 915 (2000)
- [26] Suleiman, B.M.; Karawacki, E.andGustafsson, S.E.; *Materials Research Society* 9 1895 (1994)
- [27] Vyazovkin, S.; Ferrin, T.L.; *Solid State Communications* 113 627 (1999)

- [28] Sandoval, E.; Fosseim, K.; J. Phys. C: Solid State Phys. 1481 19 (1986)
- [29] Ortiz, E.; Vargas, R.A.; Mellander, B.E.; Solid State Ionics 125 177 (1999)
- [30] Grumberg, J.; Levin, S.;Pelah, I.; Gerlich, D.; Phys. Stat. Sol. (B) 49 857 (1972).
- [31] Byoung-Koo Choi, Journal of the Korean Physical Society, 32 S515 (1998).
- [32] Lines, M.E. and Glass, A.M. "Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials", Claredon Press Oxford (1977).
- [33] Betzler, K.; and Bäurele, D.; Appl. Phys 18 271 (1979).
- [34] Bobnar, V. ; Kutnajak, Z.; Piric, R.; Levstik, A.; Physical Review B 60 6420 (1999)
- [35] Santos, I.A.; "Comportamento Relaxor e Transição de Fase Difusa em Ferroelétricos com Estrutura Tungstênio Bronze" , Tese de doutorado apresentada ao Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia –IFSC- São Carlos.
- [36] Westephal, V.; Kleemann, W.; GlinchuK, M.D.; Physical Review Letters 68 847 (1992).
- [37] Santos, I.A.; Endo, C.; Zanin, A.L.; Lente, M.H.;Eiras, J.A.; Garcia, D.; Materials Research- Revista Brasileira de Materiais, (04/2001).
- [38] Santos, I.A.; Zanin, A.L.; Lente, M.H.; Assis, S.B., Favoreto, R., Bragato, W., Garcia, D., Eiras, J.A.; "Cerâmicas Ferroelétricas transparentes de PLZT e PLMN-PT: Obtenção e Propriedades". In: XLVI Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2002, São Paulo. 2002.
- [39] Huxtable RJ and Sebring LA. Cardiovascular actions of taurine. In: Kuriyama K, Huxtable R, Iwata H (eds.), Sulfur Amino Acids: Biochemical and Clinical Aspects. New York:Alan R. Liss;5-37 1983
- [40] Huxtable RJ. Physiological actions of taurine. Physiol Rev;72 101 1992
- [41] Fariello RG, Golden GT, McNeal RB Jr. Taurine and related amino acids in seizure disorders - current controversies. Prog Clin Biol Res;179 413 (1985)