



AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO

**DETERMINAÇÃO DA DIFUSIVIDADE TÉRMICA DE
CRISTAIS DE BaLiF_3 PURO E DOPADO**

LIDIA SAWADA

Dissertação apresentada como parte
dos requisitos para obtenção do Grau
de Mestre em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear - Aplicações

Orientadora:
Dra. Martha Marques Ferreira Vieira

**São Paulo
2000**

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES IPEN - CNEN / SP
AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**DETERMINAÇÃO DA DIFUSIVIDADE TÉRMICA
DE CRISTAIS DE BaLiF₃ PURO E DOPADO**

LIDIA SAWADA



Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de **Mestre em Ciências** na Área de Tecnologia Nuclear.

Orientadora: Dra. Martha Marques Ferreira Vieira

São Paulo

2000

Agradecimentos

Agradeço à **Dra. Martha Marques Ferreira Vieira** pelo incentivo, paciência, amizade e principalmente pela orientação;

À **Dra. Sonia Licia Baldochi** pelos cristais utilizados neste trabalho;

À **Dra. Lucia Prado** pelas amostras de $\text{BaLiF}_3\text{:Pb}$ e pelas discussões;

Ao **Dr. Armando Mirage** pelo laser de Ar;

Ao **MSc. Sandro Fernando Stolf**, pelas correções da dissertação e pelos avisos de matrícula;

À **Dra. Diva Glessner e Solange Mitani** pelo "coating" das amostras;

À **todos do ME** que de uma forma ou outra contribuíram para a realização deste trabalho, em especial aos **bolsistas** que compartilharam o dia a dia do laboratório e as experiências técnicas.

Ao **CNPq** pela bolsa de mestrado;

Ao **IPEN** por permitir que este trabalho se realizasse usufruindo da sua infraestrutura;

Aos **meus pais** pela minha formação e apoio;

Ao **Carlos T. Y.** pelo computador e por prestar ajuda nos momentos que mais precisei

E por fim aos **amigos** por acreditarem em mim e pela torcida .

Ao meu avô paterno

*Encarar as coisas, encará-las
sempre, esta é a maneira de
conseguir
superar tudo.
Encare-as.
- Joseph Conrad*

DETERMINAÇÃO DA DIFUSIVIDADE TÉRMICA DE CRISTAIS DE BaLiF₃ PURO E DOPADO

LIDIA SAWADA

RESUMO

O objetivo principal deste trabalho foi a determinação da difusividade térmica de cristais de BaLiF₃ puro e dopado. Esses cristais, quando dopados com íons de metais de transição ou chumbo, apresentam potencialidade para exibir emissão laser na região do infravermelho próximo. O conhecimento dos valores da difusividade é importante na engenharia de lasers e para o crescimento de cristais. Entre as técnicas existentes para a determinação da difusividade térmica, foi feita uma opção pelo método fotoacústico da diferença de fase para se eliminar erros provenientes de medidas da intensidade de sinais. Neste trabalho foram realizadas medidas com amostras entre a temperatura de nitrogênio líquido, onde a emissão de cristais de BaLiF₃ dopados com íons de metais de transição é mais intensa, e a temperatura ambiente. O valor da difusividade térmica do cristal puro à temperatura de 80K foi de 0,048(3) cm²/s que é maior que o valor obtido à temperatura ambiente, 0,035(2) cm²/s. No caso de cristais de BaLiF₃:Co²⁺ foi observado que a difusividade térmica cai exponencialmente com o aumento da temperatura. Para os cristais de BaLiF₃:Ni²⁺ com concentração de 0,75 mol% foi obtida a difusividade térmica de 0,037(1) cm²/s e com concentração de 2,10 mol%, a difusividade foi de 0,021(1) cm²/s. Neste caso específico, os íons de Ni²⁺ atuaram como centros de espalhamento de ondas térmicas, fazendo com que a difusividade térmica fosse menor nas amostras mais concentradas. As amostras de BaLiF₃ dopadas com concentrações próximas de Co²⁺, apresentaram pouca diferença nos valores da difusividade. No caso de BaLiF₃:Pb, os valores obtidos para a difusividade térmica não foram proporcionais à concentração de chumbo presente no cristal, mostrando-se inesperadamente dependentes da espessura da amostra. Neste trabalho também foi realizada a determinação da difusividade térmica de um vidro fluoroindato, obtendo-se o valor de 0,0089(4) cm²/s.

THERMAL DIFFUSIVITY OF PURE AND DOPED BaLiF₃ CRYSTALS

LIDIA SAWADA

ABSTRACT

The aim of this work was the determination of the thermal diffusivity of pure and doped BaLiF₃ crystals. These crystals, when doped with lead or transition metals ions, present laser emission in the near infrared region. The knowledge of the thermal diffusivity values is important for crystal growth and laser engineering. The method applied for the determination of the thermal diffusivity was the photoacoustic phase-lag method. The thermal diffusivity values were obtained for temperatures ranging from room temperature to liquid nitrogen temperature, where the emission from the crystals doped with transition metal ions is stronger. The thermal diffusivity values for pure BaLiF₃ crystals were obtained at 80 K (0.048 cm²/s) and at room temperature (0.035 cm²/s). The temperature dependence for BaLiF₃:Co²⁺ crystals was studied, showing that, as expected, the thermal diffusivity values decrease as the temperature increases. For BaLiF₃ crystals doped with slightly different concentrations of Co ions, at room temperature, almost no change was observed. For BaLiF₃ crystals doped with different concentrations of Ni²⁺ ions the values obtained for the thermal diffusivity were 0.0373 cm²/s for 0.75 mol% and 0.021 cm²/s for 2.10 mol%. The values obtained for the BaLiF₃:Pb crystals showed an unexpected dependence with the sample thickness. The method was also applied to the determination of the thermal diffusivity of a fluorindate glass, rendering a value of 0.089 cm²/s.

Sumário

1. Introdução e Objetivos.....	5
2. Fundamentos Teóricos	9
2.1. Difusividade Térmica.....	9
2.2. Modelo de transporte de calor num cristal.....	11
2.3. Espalhamento de fônons por defeitos	13
2.4. Difusividade térmica em função da temperatura	14
2.5. Condução de Calor em Vidros.....	15
2.6. Efeito Fotoacústico	16
2.6.1. Efeito Fotoacústico - Um Breve Histórico	16
2.6.2. O que é efeito fotoacústico	17
2.6.3. Formas de detecção do sinal fotoacústico	19
2.6.4. Modelo RG – Geração do Sinal Fotoacústico	21
3. Materiais e Métodos	22
3.1. Cristais de BaLiF ₃	22
3.1.1. Características Básicas do BaLiF ₃	22
3.1.2. Crescimento dos Cristais de BaLiF ₃	24
3.2. Método fotoacústico da diferença de fase.....	25
3.3. Metodologia utilizada na determinação da difusividade térmica pelo método da diferença das fases	27
3.4. Preparação das Amostras	33
4. Parte Experimental	35
4.1. Aparato para medidas à temperatura ambiente	35
4.1.1. Procedimento utilizado na determinação da difusividade térmica em temperatura ambiente	37
4.2. Aparato para medidas em baixas temperaturas.....	39
4.2.1 Sistema de excitação.....	39
4.2.2 Refrigeração da célula fotoacústica.....	40
4.2.3 Sistema de controle de temperatura.....	40

4.2.4 Célula fotoacústica	41
5. Resultados e Discussão	43
5.1. Calibragem do aparato experimental	43
5.2. BaLiF ₃ puro.....	44
5.2.1. Medidas à temperatura ambiente.....	45
5.2.2. Medidas em baixas temperaturas.....	45
O resultado experimental mostra que a difusividade térmica é maior em temperaturas mais baixas devido ao menor espalhamento de fônons.....	46
5.3. BaLiF ₃ dopado com íons de metais de transição	47
5.3.1. Cristais de BaLiF ₃ dopados com Níquel (Ni ²⁺)	47
5.3.2. Cristais de BaLiF ₃ dopados com Cobalto (Co ²⁺).....	48
5.4. Cristais de BaLiF ₃ dopados com Chumbo (Pb ²⁺)	50
5.5. Vidros Fluoroindatos.....	54
6. Conclusões.....	56
Apêndices	56
Apêndice – A: Modelo RG	58
Apêndice – B: Geração do sinal fotoacústico	67
Apêndice – C: Método fotoacústico da diferença de fase.....	71
Referência Bibliográfica.....	71

Lista de Tabelas

Tabela 1 : Calibração dos aparatos experimentais utilizando amostra de Silício	
Monocristalino: Aparato(1) - Aparato para medidas a temperatura ambiente.	
Aparato(2) - Aparato para medidas em baixas temperaturas.	44
Tabela 2 : Calibração dos aparatos experimentais utilizando amostra de LiF: Aparato (1)	
- Aparato para medidas à temperatura ambiente. Aparato (2) - Aparato para medidas	
em baixas temperaturas.	44
Tabela 3 : Difusividade térmica de cristais de BaLiF ₃ obtido experimentalmente	45
Tabela 4 : Valores de difusividade térmica do BaLiF ₃ puro, obtidos da literatura e	
experimentalmente.....	45
Tabela 5 : Difusividade térmica do BaLiF ₃ obtido pelo aparato para medidas em baixas	
temperaturas.....	46
Tabela 6 : Difusividade térmica de cristais de BaLiF ₃ :Ni ²⁺ à temperatura ambiente	48
Tabela 7 : Difusividade térmica de cristais BaLiF ₃ :Co ²⁺ a temperatura ambiente	48
Tabela 8: Difusividade Térmica determinada para vidro fluoroindato	55

Lista de Figuras

Figura 1 : Espectro eletromagnético.....	5
Figura 2 : Esquema de funcionamento de um laser de estado sólido bombeado opticamente.....	6
Figura 3 : Relação de lasers existentes comercialmente e a região de emissão.....	7
Figura 4 : Processos de excitação e desexcitação devido à absorção de energia luminosa.....	18
Figura 5 : Esquema da detecção fotoacústica indireta.....	20
Figura 6 : Modelo de uma célula fotoacústica utilizada no modelo RG.....	21
Figura 7 : Fluoroperovskita invertida ($BaLiF_3$) e fluoroperovskita clássica.....	23
Figura 8 : Esquema do processo de iluminação da amostra A.....	25
Figura 9 : Comportamento da função $\tan(x)\tanh(x)$	28
Figura 10 : Tela de apresentação do programa.....	29
Figura 11 : Tela de cadastro de amostra.....	30
Figura 12 : Tela de entrada de dados experimentais.....	31
Figura 13 : Tela de resultados das medidas de difusividade.....	32
Figura 14 : Esquema do aparato experimental utilizado para a determinação da difusividade térmica à temperatura ambiente.....	36
Figura 15 : Célula fotoacústica utilizada para experimentos à temperatura ambiente.....	37
Figura 16 : Montagem experimental do aparato utilizado em baixas temperaturas.....	39
Figura 17 : Detalhes da célula fotoacústica para baixas temperaturas.....	42
Figura 18 : Difusividade Térmica de $BaLiF_3$ dopado com Co^{2+} em função da temperatura. Medidas obtidas entre 88 K e 252 K.....	49
Figura 19 : Difusividade térmica em função da espessura da amostra para amostra de $BaLiF_3:Pb^{2+}$ com concentração de 0,06 mol%.....	51
Figura 20 : Difusividade Térmica de $BaLiF_3$ dopado com Pb^{2+} a temperatura ambiente. A difusividade se mostra linear com relação à espessura da amostra.....	52
Figura 21 : Vista do corte lateral da célula fotoacústica cilíndrica do modelo RG.....	58

1. Introdução e Objetivos

A palavra laser vem do acrônimo de “Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation”, ou seja, Amplificação de Luz por Emissão Estimulada de Radiação. Essa palavra tem sido empregada desde os meados de 1965¹. O laser não só trouxe uma grande evolução no que diz respeito à tecnologia óptica e à espectroscopia mas também se tornou um instrumento de grande importância na pesquisa e em aplicações industriais, comerciais, médicas e em telecomunicações.

Alguns lasers apresentam emissão na região do visível e outros geram luz invisível ao olho humano, como por exemplo, nas regiões do ultravioleta ou infravermelho. O comprimento de onda de luz visível ao olho humano se estende de 370 nm a 750 nm. O espectro eletromagnético e o comprimento de onda se relacionam como na **Figura 1**.



Figura 1 : Espectro eletromagnético

Hoje em dia existem vários tipos de lasers que variam em tamanho físico e comprimento de onda de emissão (luz gerada), cada qual possuindo um tipo de aplicação diferente. Existem lasers pequenos, de aproximadamente 1 mm de comprimento, feitos de semicondutor, empregados em *laser pointer* e leitores de CD e também existem lasers de 100 m utilizados em experimentos de fusão nuclear. De qualquer maneira, as propriedades básicas dos lasers são praticamente as mesmas. A diferença maior está na geração do feixe de luz.

O laser de estado sólido é aquele cujo meio ativo é um cristal, semicondutor ou vidro. Esses cristais lasers caracterizam-se por serem transparentes, duros e resistentes ao calor, que contém íons ativos, como por exemplo metais de transição e terras raras. Diz-se usualmente que esses íons são dopantes e que o cristal é uma matriz hospedeira. O primeiro laser operado com sucesso nessa categoria foi o laser de Rubi (cristal de Al_2O_3 dopado com Cr^{3+}) em junho de 1960. Esse laser emite luz com comprimento de onda de 694 nm.

Para se produzir um laser de estado sólido, o material sólido é utilizado em forma de um bastão cilíndrico onde as extremidades são cuidadosamente polidas. As dimensões do bastão são em geral diferentes para diferentes lasers, mas são basicamente de alguns centímetros de comprimento e alguns milímetros de diâmetro. O bastão é colocado entre dois espelhos de modo que suas faces estejam paralelas a estes. Este arranjo constitui o que é chamado: cavidade ressonante. Quando os espelhos encontram-se perfeitamente alinhados e o bastão é submetido a uma radiação intensa de luz, proveniente de lâmpadas de descarga ou de um outro laser, surge através do espelho semi-transparente um feixe de luz. (**Figura 2**)

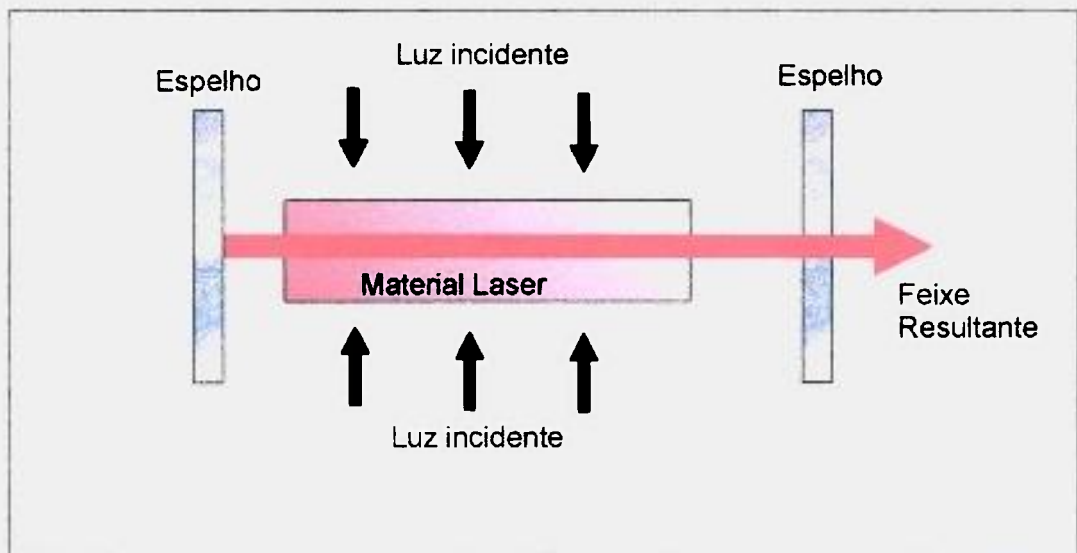


Figura 2 : Esquema de funcionamento de um laser de estado sólido bombeado opticamente.

Em busca de lasers que produzam diferentes comprimentos de onda, o material sólido em questão está sempre sendo pesquisado pois cristais e vidros podem ser crescidos em laboratórios onde as concentrações de dopantes também podem ser variadas durante o crescimento. Cada vez mais tem-se obtido novos lasers conciliando os estudos teórico e experimental em relação ao material e ao crescimento dos cristais. A **Figura 3** mostra os lasers existentes e o respectivo comprimento de onda de emissão.

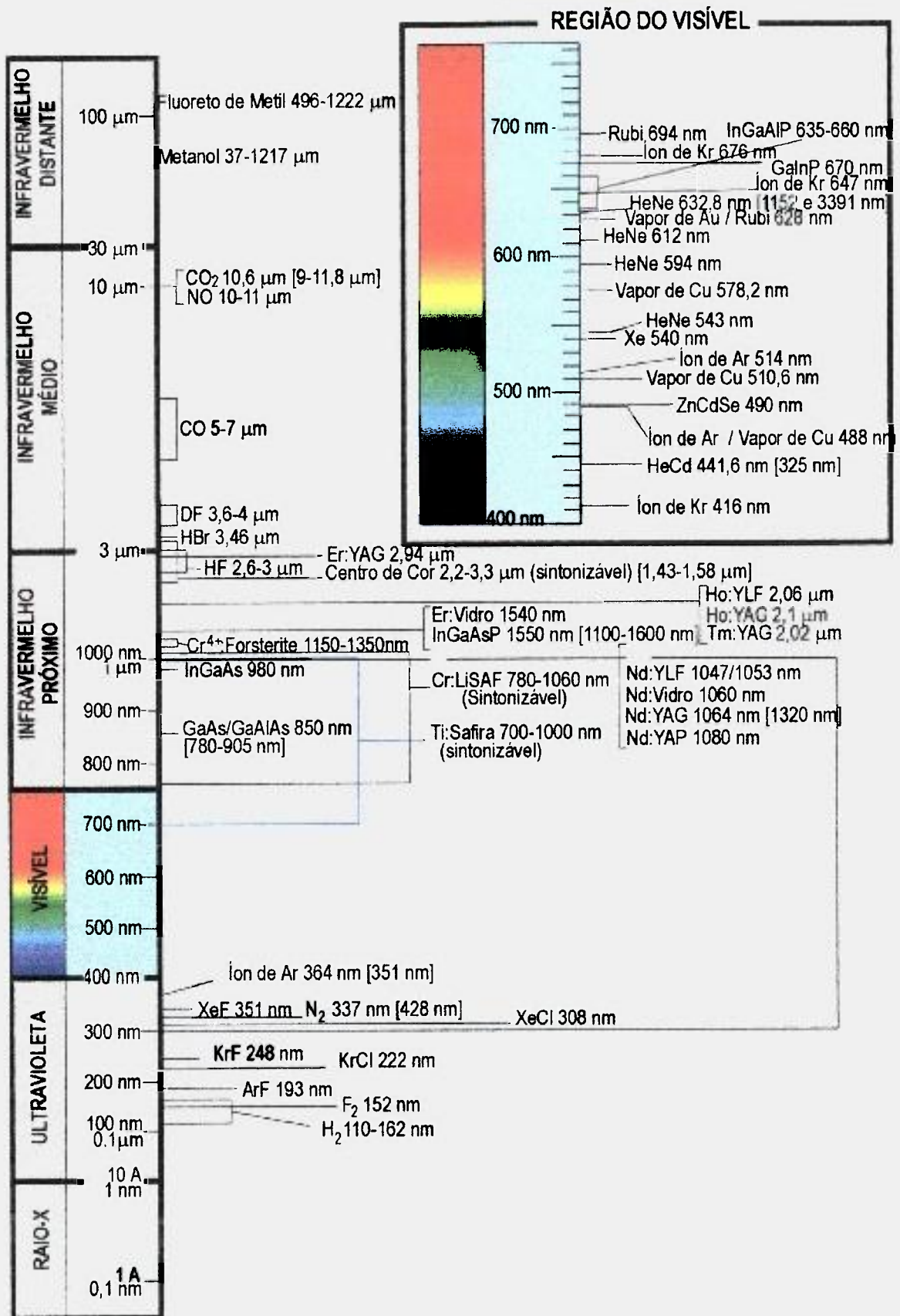


Figura 3 : Relação de lasers existentes comercialmente e a região de emissão.

Os lasers vibrônicos fazem parte de uma classe de lasers cujas transições ópticas apresentam bandas largas, podendo ser sintonizadas e facilmente bombeadas por lâmpadas e também por outros lasers³. Estas transições de bandas largas podem ser obtidas em certos meios lasers ativos, tais como corantes orgânicos em solventes líquidos, centros de cor e íons de metais de transição divalentes em algumas matrizes sólidas. Este último meio laser, em particular, apresenta uma forte interação dos íons com a rede cristalina, resultando numa banda larga no infravermelho próximo. Por este motivo, as pesquisas referentes aos lasers de metais de transições divalentes são especialmente promissoras.

Este trabalho tem por objetivo a determinação experimental da difusividade térmica de uma nova matriz hospedeira, o BaLiF₃ dopado com íons de metais de transição e Chumbo. As medidas foram realizadas numa faixa de temperatura que vai de 77K a 300K para os cristais de BaLiF₃ dopados com íons de metais de transição, pois existe a possibilidade de se obter ação laser desses cristais em baixas temperaturas⁴. Outro enfoque do trabalho é o estudo do comportamento da difusividade térmica em função de concentrações e dopantes diferentes.

A difusividade térmica é uma propriedade térmica que é importante tanto para a engenharia de lasers quanto para o aprimoramento do crescimento desses cristais que servirão de meio laser ativo.

Existem várias técnicas de determinação da difusividade térmica. Neste trabalho foi utilizado o método fotoacústico da diferença de fase que consiste numa técnica experimental onde as medidas são bastante precisas.

Apesar desta pesquisa estar voltada para a engenharia de laser, foi verificado que os cristais de BaLiF₃ podem não só ter aplicabilidade em lasers de estado sólido, como também podem ser bons cintiladores de nêutrons térmicos⁵.

2. Fundamentos Teóricos

Neste capítulo descreve-se o que é a difusividade térmica, qual o significado físico desta propriedade bem como o estudo do seu comportamento em materiais com e sem impurezas e qual a tendência desta propriedade quando o material em estudo está sujeito a temperaturas mais baixas. Em seguida é feita uma descrição do efeito fotoacústico, que é o fenômeno físico essencial para a compreensão do método experimental empregado neste trabalho.

2.1. Difusividade Térmica

Quando uma porção de uma certa substância é aquecida, o calor gerado pelo aquecimento tende a se propagar em todas as direções até que se atinja o equilíbrio térmico. Essa propagação de calor vai ser diferente, para diferentes de substâncias devido aos vários tipos de interações que podem ocorrer entre a matéria e a energia térmica (calor). Entre os processos físicos de propagação de calor, o que predomina no caso de substâncias sólidas, principalmente em se tratando de cristais, é a condução, onde o mecanismo de propagação não altera fisicamente as propriedades da substância sólida. Nesse caso, o calor é transmitido por ondas originadas por vibração dos átomos que compõem a rede cristalina⁶.

Na condução, o parâmetro térmico que caracteriza o fluxo de calor se chama **condutividade térmica** (k), como é mostrado na equação de Fourier-Biot:

$$\frac{Q}{A} = -k \left(\frac{\partial T}{\partial x} \right) \quad (1)$$

Essa equação vale para as condições estacionárias de um fluxo de calor unidirecional num meio isotrópico. Na equação acima, Q é a quantidade de calor que flui por unidade de tempo por uma área A (fluxo de calor), sob a influência de um gradiente de temperatura $\partial T/\partial x$. Desta forma, a condutividade térmica k pode ser definida como a quantidade de calor transmitido, devido à unidade de gradiente de temperatura, numa unidade de tempo, sob condições estacionárias numa direção normal à superfície de área unitária.

Na condição não estacionária, o fluxo de calor e a temperatura se relacionam como na equação abaixo

$$\rho c \frac{\partial T}{\partial t} = - \frac{\partial \phi}{\partial x} \quad (2)$$

onde ρ e c são respectivamente, a densidade e o calor específico do material e ϕ é o fluxo de calor.

Substituindo ϕ (fluxo de calor) por Q/A da primeira equação, temos que:

$$\rho c \frac{\partial T}{\partial t} = k \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \quad (3)$$

Reescrevendo a equação acima temos a **equação de difusão térmica**:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \quad (4)$$

onde

$$\alpha = \frac{k}{\rho c} \quad (5)$$

é a **difusividade térmica**.

A maioria dos processos de difusão segue uma equação similar à eq. (4). Por isso, a denominação de difusividade térmica para a grandeza α é a mais apropriada.

A difusividade térmica possui unidade de [área]/[tempo], e é uma propriedade intrínseca de cada material.

Existem vários métodos experimentais para obtenção da difusividade térmica. Todos eles consistem em se provocar uma variação da temperatura com o tempo (transiente ou periódica) sobre a amostra em investigação, de modo que se possa aplicar a equação de difusão térmica (4) sobre o sistema e assim determinar a difusividade térmica. Os métodos mais conhecidos e a difusividade térmica de vários materiais são apresentados na obra de revisão editada por Touloukian⁶ em 1973.

Neste trabalho, foi utilizado o método fotoacústico da diferença de fase⁷, onde a difusividade térmica é estudada em função do fluxo periódico de calor na amostra, que é detectado em forma de ondas sonoras (efeito fotoacústico).

2.2. Modelo de transporte de calor num cristal

Na teoria de transporte de calor pela rede cristalina em um cristal ideal, é considerado que o calor é transportado num sólido pela propagação de ondas térmicas resultantes da vibração da rede cristalina que compõe o sólido⁸. Os átomos de um sólido estão dispostos de forma uniforme formando uma rede regular e eles vibram em torno de suas posições de equilíbrio. Apesar desses átomos só vibrarem em torno de sua posição de equilíbrio, estes não estão ligados à ela, mas sim aos átomos vizinhos por uma força interatômica. Consequentemente, os átomos de uma rede nunca vibram independentemente. A solução desse problema dinâmico é formulada pelos modos normais de vibração de uma rede cristalina, onde é considerado que a rede é perfeita e as forças interatômicas são proporcionais ao deslocamento relativo dos átomos (forças atômicas). Logo, se houver alguma perturbação na rede cristalina, os átomos vão oscilar em torno do seu ponto de equilíbrio atraídos por um potencial V . Expandido em série de Taylor, o potencial V pode ser escrito como:

$$V(\vec{r} - \vec{r}_0) = C(\vec{r} - \vec{r}_0)^2 - D(\vec{r} - \vec{r}_0)^3 - E(\vec{r} - \vec{r}_0)^4 + \dots \quad (6)$$

Na equação acima \vec{r}_0 é a separação entre os átomos em equilíbrio que compõem a rede cristalina e \vec{r} o deslocamento devido à perturbação. Ao considerarmos um cristal ideal os coeficientes D e E são desprezados. Portanto, numa primeira aproximação para um cristal ideal, pode-se tratar a vibração da rede cristalina como um oscilador harmônico, onde o calor é transportado ao longo da rede por “quantum” de energia chamado de fônon resultante de excitações.

Tratando-se de vibração da rede cristalina por excitação térmica, a situação em que a vibração da rede cristalina tem comportamento próximo do ideal (aproximação harmônica) se encontra no zero absoluto (0 K), pois nessa temperatura os átomos da rede estarão quase em repouso, no mínimo da energia potencial. Por outro lado, em temperaturas mais altas, a amplitude da vibração dos átomos em torno do ponto de equilíbrio será maior. Nesse caso, só a força harmônica não é suficiente para restaurar a posição de equilíbrio. Logo, os coeficientes de terceira e quarta ordem (D e E , respectivamente) devem ser considerados, introduzindo efeitos anarmônicos como expansão térmica e espalhamento fônon-fônon⁸, para descrever a força restauradora.

Mesmo assim, a contribuição do efeito anarmônico é pequena na força restauradora total, podendo ser considerada como uma perturbação que resulta em interação de fônons harmônicos.

A interação fônon-fônon se divide em duas classes: processo normal, onde há conservação de energia e processo "Umklapp" onde não há conservação de energia. A palavra "Umklapp" é de origem alemã e tem o significado de "passar para outra".

No processo normal, pode haver mudanças na distribuição de energia sobre a rede cristalina, mas como há a conservação de energia e momento, este processo não afeta a resistência ao fluxo de calor. Este processo redireciona a energia para um novo conjunto de modos normais de vibração que podem voltar ao estado fundamental mais rápido que a distribuição de energia original.

O processo "Umklapp" por sua vez afeta diretamente a resistência do fluxo de calor. Esse processo não pode ocorrer em meios contínuos, uma vez que é resultante da não conservação de energia. Em caso de cristais perfeitos, esse processo é desprezível em baixas temperaturas onde os termos de terceira e quarta ordem são desprezados. Em temperaturas mais altas os processos "Umklapp" tornam-se mais significativos. No entanto, nessas temperaturas, outras formas de espalhamento de fônons devido a defeitos da rede cristalina podem ser muito mais significativos e predominantes.

Em muitos casos, há uma forte interação dos fônons com elétrons numa rede cristalina, de modo a afetar a resistência térmica e elétrica do cristal. A presença de excitações numa determinada temperatura é descrita pela função distribuição de Fermi-Dirac tratando-se de elétrons ou pela função de Bose-Einstein tratando-se de fônons e fótons (bósons)⁹. Em alguns cristais iônicos como NaCl, os elétrons e os fônons têm um acoplamento tão intenso que formam uma nova excitação chamada de 'polaron', resultante da composição do campo elétrico e da distorção da rede cristalina.

2.3. Espalhamento de fônons por defeitos

Num cristal real, a rede cristalina não é perfeita como no modelo ideal. Um cristal real pode apresentar imperfeições tais como a ausência de átomos em algumas posições da rede cristalina (vacâncias), possuir átomos que não façam parte da composição do cristal (impurezas) ou mesmo dímeros que ocorrem quando dois ou mais átomos da mesma espécie se situam no mesmo ponto da rede cristalina. Todos esses fatores de imperfeição da rede podem afetar o mecanismo de transferência de calor num sólido.

O tipo mais simples de defeito num cristal é o defeito pontual, onde um determinado ponto da rede cristalina é ocupado por uma impureza ou forma uma vacância. A introdução de algum defeito na rede perfeita pode resultar em alteração da massa local, da constante da força restauradora e do espaçamento da rede. O efeito causado sobre as ondas térmicas na rede cristalina devido a impurezas estará sujeito à alteração do potencial V . No entanto, como o espalhamento é elástico, apenas a direção da onda vai ser alterada, não a frequência.

Muitas impurezas possuem transições internas que estão fortemente acopladas aos fônons, especialmente aqueles que estão sujeito ao efeito de Jahn-Teller⁹, onde há acoplamento de fônons e elétrons. Pequenas quantidades de átomos de cromo e ferro em forma de impurezas podem resultar em grandes alterações na condutividade térmica em função da temperatura. É bastante complicado prever como um determinado íon vai afetar a condutividade térmica do cristal como um todo, uma vez que deve-se levar em conta vários parâmetros desse íon bem como a rede cristalina ao seu redor.

De uma forma geral, embora os defeitos não tenham transições ressonantes com a rede, introduzem espalhamento das ondas térmicas que aumentam a resistência térmica. Logo, a introdução de impurezas em cristais deve resultar numa difusividade térmica menor em relação ao cristal puro.

2.4. Difusividade térmica em função da temperatura

Para sólidos em baixas temperaturas, a difusividade térmica é consideravelmente maior que a encontrada à temperatura ambiente. Ou seja, o equilíbrio térmico é atingido em tempos mais curtos em baixas temperaturas.

Autores como Klemens¹⁰ e Carruthers¹¹ verificaram tanto experimentalmente como teoricamente o comportamento da condutividade térmica em função da temperatura, partindo da teoria do transporte de calor pela rede cristalina num sólido.

Pierls¹², com uma argumentação simples, justificou que para temperaturas menores que a temperatura de Debye, a resistência térmica também pode ser influenciada por processos “umklapp”. Temperatura de Debye (Θ) é a temperatura na qual está o limite acústico e depende de parâmetros da rede como o volume da célula unitária e a média da velocidade do som na rede cristalina.

Esses argumentos sugerem que a condutividade térmica tenha um comportamento exponencial da forma

$$k \propto e^{\Theta/2T} \quad (5)$$

Isso implica que substâncias que têm uma temperatura de Debye alta, apresentam um comportamento exponencial para a condutividade térmica numa faixa de temperatura maior. O LiF, por exemplo, tem temperatura de Debye de 732 K.

Não se pode esperar que a difusividade térmica tenha as mesmas características que a condutividade térmica apenas pelo fato de serem diretamente relacionadas, pois deve-se levar em conta o comportamento da densidade e calor específico também. Mas em primeira análise, a difusividade térmica aumenta quando a resistência térmica ($1/k$) diminui.

2.5. Condução de Calor em Vidros

Os vidros não possuem estrutura de rede cristalina. Ao contrário, a sua estrutura é classificada como amorfa, onde os átomos estão em desordem. Por isso, há uma quebra de simetria e periodicidade, que resulta em modos normais de vibração substancialmente diferentes em relação aos cristais. Mas o deslocamento instantâneo dos átomos ainda pode ser resolvido por ondas como em cristais, com a diferença de que eles não estarão em modos normais de vibração. No entanto, há uma forte troca de energia entre os átomos. Portanto o caminho livre médio em vidros é pequeno. Kittel¹³ publicou um artigo onde é sugerido que apenas para ondas grandes, o livre caminho médio é aproximadamente constante e da ordem da coerência, ou seja, equivalente em relação aos cristais, da ordem de pequenos espaçamentos da rede.

Se levarmos em consideração que os vidros são macroscopicamente homogêneos, quanto maior o comprimento de ondas menor se torna a importância da desordem microscópica.

Portanto, é possível justificar a condução térmica por ondas térmicas como em cristais.

2.6. Efeito Fotoacústico

2.6.1. Efeito Fotoacústico - Um Breve Histórico

A história do efeito fotoacústico começou com a descoberta do “fotofone” por Alexander Graham Bell, em meados de 1880. Esta descoberta se deu em meio a pesquisas sobre o comportamento da resistência elétrica do selênio em exposição à luz solar. Hoje em dia, o efeito fotoacústico é uma ferramenta muito utilizada para a caracterização de materiais sólidos, líquidos e gasosos. Em seus experimentos, Bell verificou que era possível obter um sinal audível quando um feixe de luz do sol, modulado periodicamente, incidia sobre uma substância sólida em forma de diafragma conectada a um tubo sonoro¹⁴. Mais tarde, em meados de 1881, Bell verificou que o fato de uma substância sólida estar dentro de um tubo de gás sob iluminação modulada já era suficiente para produzir um sinal audível. Após uma série de experimentos, Bell conseguiu demonstrar que o efeito fotoacústico que produzia o sinal audível estava fortemente relacionado com a absorção da luz. Ou seja, quanto maior a absorção da luz pelo material sólido, maior era o sinal audível. Em seguida, Bell e seu colega Summer Tainter estudaram também o efeito fotoacústico em líquidos e gases, verificando que o sinal audível produzido em gases era maior que o sinal produzido por líquidos. Ao mesmo tempo, John Tyndall e William Röntgen também haviam feito estudos de efeito fotoacústico em gases absorvedores de luz em 1881, após saber da descoberta de Bell. No entanto, experimentos sobre o efeito fotoacústico pararam por quase 50 anos, quando Viengerov em 1938, ressuscitou o efeito fotoacústico utilizando-o no estudo da absorção de luz em gases. Finalmente, em 1973, o efeito fotoacústico começou a ser estudado em amostras sólidas, havendo então um grande desenvolvimento da espectroscopia fotoacústica. Desde então, várias pesquisas envolvendo não só a utilização da espectroscopia fotoacústica^{15,16,17} mas também o próprio efeito fotoacústico foram realizadas para o estudo de propriedades térmicas de sólidos. Devido à versatilidade e à aplicabilidade do efeito fotoacústico no estudo de propriedades de materiais, vários trabalhos como obras de revisão^{14,18,19,20} foram publicadas e centenas de outras aplicações foram estudadas.

2.6.2. O que é efeito fotoacústico

O fenômeno físico que melhor descreve o efeito fotoacústico é a conversão de energia luminosa (luz, feixe de laser, lâmpada...) que é absorvida pela matéria, em energia térmica devido ao processo de desexcitação não-radiativa que produz o aquecimento do meio. Quando a absorção da energia luminosa é feita periodicamente, o aquecimento do meio também vai ser periódico, de modo a resultar numa variação de pressão nas vizinhanças da amostra, que é associada a um sinal acústico. Daí a origem do nome efeito fotoacústico.

Quando um feixe de luz (visível, ultravioleta, ou outros) é absorvido pela matéria, uma fração dos elétrons que constituem os átomos do material se excitam como consequência da absorção dos fótons com energia $h\nu$, onde h é a constante de Planck ($h = 6,626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$) e ν é a frequência da luz incidente. Em seguida, tendem a voltar para o seu estado fundamental como mostra o diagrama da **Figura 4**. Esse processo de desexcitação se divide em duas classes:

Desexcitação por meio não térmico, onde a energia absorvida é liberada por meio da luminescência (emissão de fótons), processo fotoquímico, processo fotoelétrico e outros, que posteriormente podem gerar calor.

Desexcitação térmica (ou não-radiativa), que produz aquecimento imediato do meio devido a vibração da rede cristalina, responsável pela geração dos fônons.

Para que a geração e detecção do sinal fotoacústico seja possível é necessário que a fonte de energia luminosa seja modulada. É comum o uso de fontes contínuas como lasers contínuos e lâmpadas, onde o feixe é modulado com um "chopper", ou fontes pulsadas como lasers pulsados sintonizáveis.

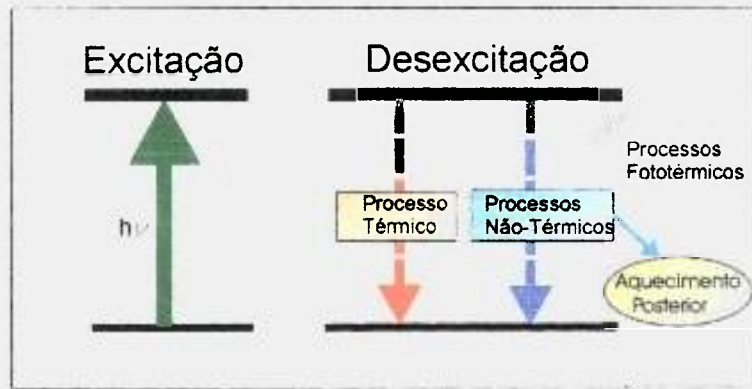


Figura 4 : Processos de excitação e desexcitação devido à absorção de energia luminosa

Muitas vezes o efeito fotoacústico é escrito como efeito optoacústico, referenciando-se ao mesmo fenômeno físico. Utiliza-se a convenção de que "optoacústico" é empregado, em muitas circunstâncias no estudo de gases.

2.6.3. Formas de detecção do sinal fotoacústico

Para se detectar o sinal fotoacústico proveniente da desexcitação não-radiativa, utiliza-se o microfone na detecção indireta ou transdutores piezoelétricos na detecção direta.

Na **detecção direta**, a amostra é colocada em contato direto com o transdutor piezoelétrico que vai receber o sinal fotoacústico. O transdutor piezoelétrico é um dispositivo sensível à pressão mecânica. O sinal fotoacústico vai produzir uma tensão mecânica sobre a superfície do piezoelétrico que vai responder a essa tensão com uma variação no campo elétrico que pode ser medida por uma diferença de potencial.

Na **detecção indireta**, a amostra é colocada numa “célula fotoacústica”, que consiste em um porta-amostra preenchido com um gás (o próprio ar, He, etc...), uma janela (geralmente de quartzo) para a passagem da luz e um microfone, que irá detectar a variação de pressão do gás gerada no interior da célula fotoacústica devido à desexcitação na amostra.

A espectroscopia fotoacústica convencional (detecção indireta) utiliza um aparato experimental bem parecido com o da Figura 5. No entanto, utiliza-se uma lâmpada de Xenônio, fonte de luz no infravermelho, ultravioleta, raio-X, microondas ou outros e um monocromador no lugar do laser.

O modelo teórico para a detecção indireta mais usual no caso de amostras sólidas é o modelo de Rosencwaig e Gersho (Modelo RG)¹⁴, o qual vai ser descrito com mais detalhes na próxima seção, pois se trata do modelo utilizado para a determinação da difusividade térmica pelo método fotoacústico da diferença de fase. Neste modelo considera-se que o principal mecanismo de propagação de calor é a difusão de calor.

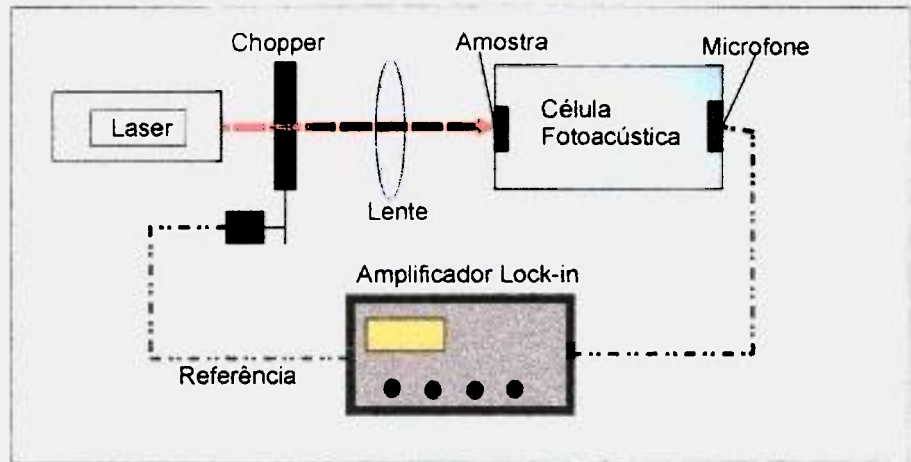


Figura 5 : Esquema da detecção fotoacústica indireta

2.6.4. Modelo RG – Geração do Sinal Fotoacústico

O Modelo Rosenzweig-Gersho (Modelo RG) foi proposto pela primeira vez em 1976 a fim de se estudar quantitativamente o sinal fotoacústico obtido por detecção indireta.

Neste modelo é considerado que o principal mecanismo de geração do sinal fotoacústico se deve à difusão de calor pela amostra e que nem a dilatação térmica e nem a deformação termoelástica têm influência sobre a amplitude do sinal fotoacústico.

O mecanismo de geração do sinal fotoacústico pode ser entendido facilmente por esse modelo, mostrado na **Figura 6**. A amostra, ao absorver a luz modulada, produzirá calor devido ao processo de desexcitação. O calor gerado irá propagar-se até atingir a camada de gás na vizinhança da sua superfície. O calor transmitido ao gás terá a mesma periodicidade que a luz incidente. Essa camada de gás vai sofrer uma alteração da pressão devido à variação de temperatura nessa região e como a amostra se encontra numa câmara fechada, essa variação periódica de pressão vai se propagar por todo o gás. Como o som nada mais é que a variação de pressão, o microfone pode detectar o sinal acústico.

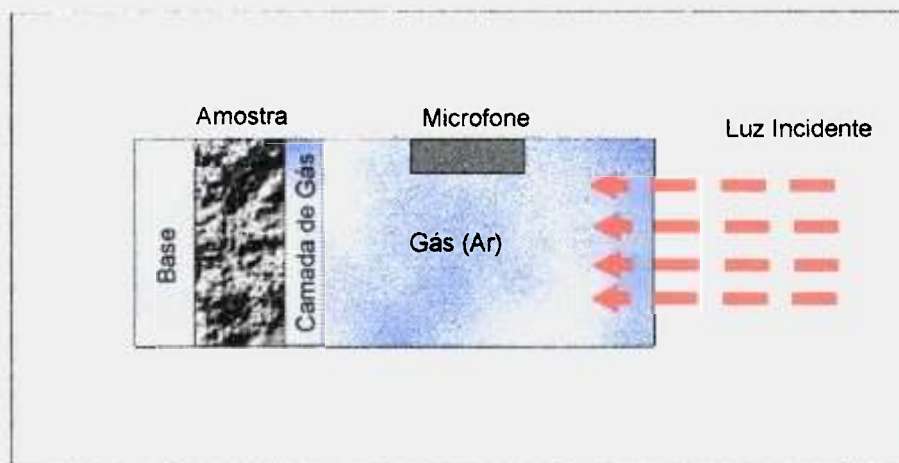


Figura 6 : Modelo de uma célula fotoacústica utilizada no modelo RG

No Apêndice - A (Modelo RG) é feito um estudo quantitativo da geração do sinal fotoacústico, baseado no modelo RG; é feito todo o tratamento teórico que leva a um resultado quantitativo do sinal fotoacústico obtido numa detecção indireta, bem como as condições impostas pela teoria.

3. Materiais e Métodos

Este capítulo é dedicado à revisão bibliográfica dos materiais que foram estudados e à apresentação da técnica experimental utilizada na determinação da difusividade térmica.

3.1. Cristais de BaLiF₃

O cristal de BaLiF₃ tem despertado interesse científico em relação ao estudo de suas propriedades físicas já que tem grande chance de se tornar um meio laser ativo. Inicialmente é feita uma descrição de sua estrutura cristalina e são apresentados alguns valores experimentais relacionados às suas características físicas. Como este cristal foi obtido em laboratório, nesta seção também é feita uma breve apresentação da técnica de crescimento do cristal.

3.1.1. Características Básicas do BaLiF₃

O cristal de BaLiF₃ é um material isolante onde os átomos são mantidos unidos por uma forte ligação iônica, sendo transparente devido ao preenchimento total das camadas eletrônicas de Ba²⁺, Li⁺ e F⁻ no estado fundamental.

O BaLiF₃ é um cristal cúbico que pertence à classe das perovskitas que possui composição do tipo AMF₃, onde A é o íon monovalente que pode ser: K, Rb, Cs ou NH₄ enquanto que M é o íon divalente, como por exemplo, Mg, Mn, Co, Ni, Zn, Cd e Ca. Essa composição geralmente se cristaliza em uma estrutura cúbica à temperatura ambiente, pertencendo ao grupo espacial O_h¹ (Pm3m). Pode-se dizer também que cristais perovskitas do tipo AMF₃ são fluorperovskitas. No caso do BaLiF₃, os íons de Ba²⁺ e Li⁺ ficam em posições trocadas como na **Figura 7**. Numa rede composta com íons de Li⁺ e íons de Ba²⁺, nota-se que devido ao pequeno tamanho dos átomos de Li, o arranjo de maior estabilidade se dá com o íon de Li⁺ no centro do octaedro formado pelos átomos de F⁻ ocupando posições invertidas comparadas a uma fluorperovskita, classificando então os cristais de BaLiF₃ como uma fluorperovskita invertida^{21,22,23}.

Cristais do tipo fluorperovskitas tem apresentado bons resultados como meio laser ativo, como por exemplo KMgF₃ dopado com Ni²⁺ que emite em torno de 1,6 μm em temperatura de nitrogênio líquido²⁴; KZnF₃ dopado com Cr³⁺ que apresenta ação laser sintonizável por vários nanômetros à temperatura ambiente²⁵ enquanto que centros de Pb²⁺ em KMgF₃ apresentam ação laser sintonizável em baixas temperaturas^{26,27}.

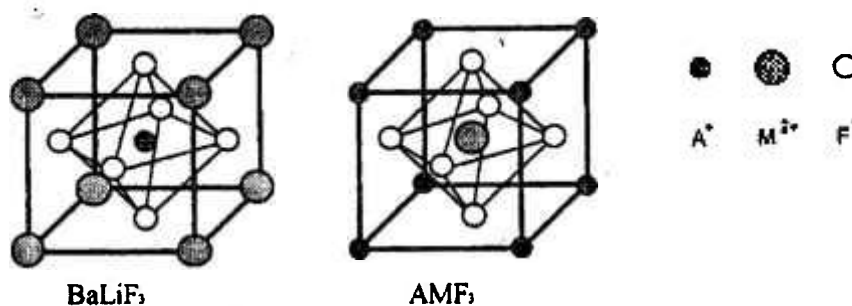


Figura 7 : Fluorperovskita invertida (BaLiF₃) e fluorperovskita clássica

A seguir são apresentadas algumas características físicas dos cristais de BaLiF₃:

- Não são higroscópicos;
- Têm peso atômico de 201,266 g;
- Densidade²⁸ de 5,243 g/cm³;
- Parâmetro de rede²⁹ de 3,995 Å;
- Índice de refração⁴ de 1,544 (em 580nm);
- Temperatura de fusão³⁰ de 826 °C;
- Difusividade térmica³¹ de 0,037(5) cm²s⁻¹.

3.1.2. Crescimento dos Cristais de BaLiF₃

Os cristais de BaLiF₃, tanto puros quanto dopados com íons de metais de transição e chumbo, foram crescidos no **Laboratório de Crescimento de Cristais da Divisão de Materiais Optoeletrônicos do Ipen** pelo método Czochralski³².

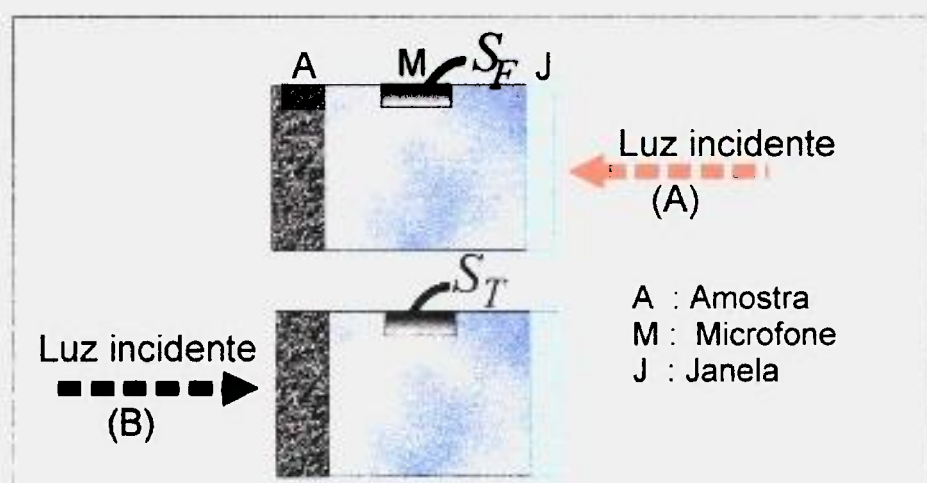
Os cristais de BaLiF₃ são obtidos a partir de BaF₂ e LiF, sendo que o Fluoreto de Lítio (LiF) é primeiro purificado por cristalização. Então os dois fluoretos são misturados em cadinho de grafite vitrificado e aquecidos para eliminar a contaminação por água. A mistura é purificada pela técnica de refino por zona sob atmosfera reativa de HF. O crescimento é feito num forno onde o material sintetizado é aquecido até a temperatura de fusão dos componentes. Este processo é realizado sob uma atmosfera inerte de Ar e CF₄. O cristal de BaLiF₃ é puxado do "melt" a partir de uma semente cristalina.

No caso de cristais de BaLiF₃ dopados com íons de metais de transição e chumbo, as barras de BaLiF₃ são tratadas pelo processo de refino por zona e misturadas com compostos tais como: NiF₂, CoF₂ e PbF₂ e então a mistura é fundida sob uma atmosfera de Argônio.

A concentração do dopante a ser introduzido no cristal é denominada de concentração nominal. Mas nem todo o dopante é absorvido durante o processo de crescimento. Por isso, é necessário que se determine quanto do dopante foi realmente incorporado à amostra. Para isso, determina-se o que é chamado de concentração efetiva. Essa concentração efetiva pode ser determinada experimentalmente pela técnica de fluorescência de Raio-X.

3.2. Método fotoacústico da diferença de fase

Este método originou-se do método proposto por Yasa e Amer³³ em que a difusividade térmica era determinada pela atenuação do sinal fotoacústico obtido iluminando-se a amostra por trás - S_T em relação ao sinal fotoacústico obtido iluminando-se a amostra pela frente - S_F (Figura 8).



**Figura 8 : Esquema do processo de iluminação da amostra A para determinação da difusividade térmica: (a) Iluminando-se a amostra pela frente obtém-se S_F
(b) Iluminado-se a amostra por trás obtém-se S_T**

A determinação da intensidade do sinal fotoacústico é prejudicada por vários fatores externos, enquanto que a fase é mais fácil de se medir experimentalmente.

A partir dos sinais fotoacústicos da frente e de trás, é possível encontrar a relação entre a difusividade térmica e as diferenças de fase entre o sinal fotoacústico da frente e do sinal fotoacústico de trás ($\Delta\psi = \psi_F - \psi_T$).

Os sinais são obtidos fazendo com que toda a luz incidente seja absorvida na superfície. Neste caso, as amostras passam a ser classificadas como opticamente opacas. Todo o desenvolvimento teórico para a determinação da difusividade térmica pelo método fotoacústico da diferença de fase é feito no Apêndice C. A difusividade térmica então pode ser determinada a partir da seguinte relação:

$$\tan(\Delta\psi) = \tan\left(\sqrt{\frac{\pi f l_s^2}{\alpha_s}}\right) \tanh\left(\sqrt{\frac{\pi f l_s^2}{\alpha_s}}\right) \quad (1)$$

sendo α_s a difusividade térmica do sólido em questão, f a frequência de modulação da luz incidente e l_s a espessura da amostra.

3.3. Metodologia utilizada na determinação da difusividade térmica pelo método da diferença das fases

A resolução da equação (1) para a determinação de α_s é um tanto trabalhosa. No entanto, para a otimização dos cálculos, foi desenvolvido um método computacional.

Reescrevendo-se a equação (1):

$$\tan(\Delta\psi) = \tan(x)\tanh(x) \quad (2)$$

onde

$$x = \left(\sqrt{\frac{\pi f l_c^2}{\alpha_s}} \right) \quad (3)$$

pode-se determinar a difusividade térmica α_s uma vez que todos os outros parâmetros são conhecidos. Nesse método computacional, determina-se o valor de x que mais aproxima o produto $\tan(x)\tanh(x)$ de $\tan(\Delta\psi)$. Uma vez determinado o valor de x , obtém-se a difusividade térmica pela equação acima.

A **Figura 9** nos indica que a função diverge em $\pi/2$ e a partir de π a função se repete até 2π e assim sucessivamente. Baseado nesses fatos, o método computacional consiste em:

1. Checar se $\tan(\Delta\psi)$ determinado experimentalmente é maior ou menor que zero. Se é maior que zero, então $0 \leq x < \pi/2$. Caso contrário, $\pi/2 < x \leq \pi$.
2. Uma vez determinada a provável região em que x se encontra, obtém-se o ponto médio (\bar{x}) dessa região.
3. Comparando-se $\tan(\bar{x})\tanh(\bar{x})$ com $\tan(\Delta\psi)$ determina-se o novo intervalo em que provavelmente x se encontra.
4. Novamente determina-se o valor \bar{x} até que a diferença entre $\tan(\bar{x})\tanh(\bar{x})$ e $\tan(\Delta\psi)$ seja tolerável.

Os cálculos foram feitos com precisão de 10^{-7} .

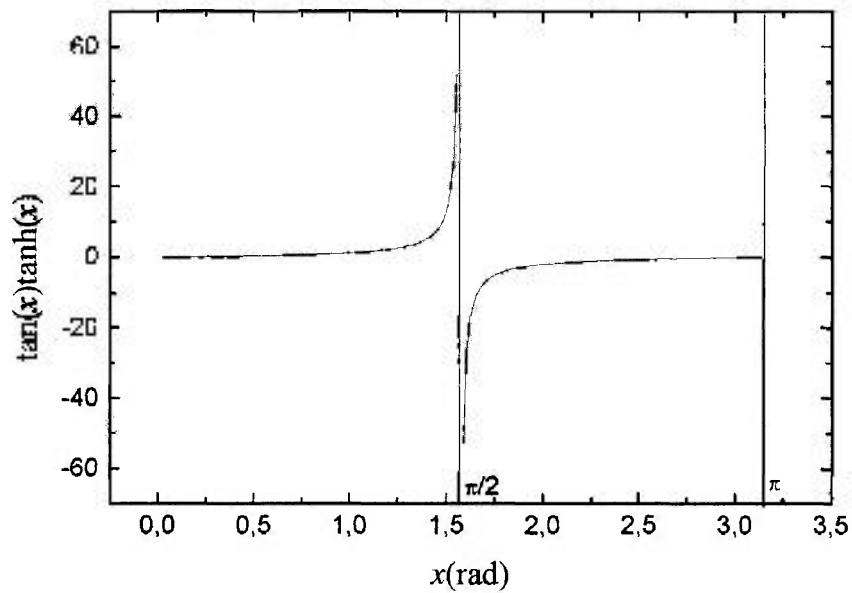


Figura 9 : Comportamento da função $\tan(x)\tanh(x)$

Inicialmente o programa de computador que fazia esse cálculo foi compilado na linguagem Turbo C 2.0 da Borland. Atualmente essa mesma rotina é trabalhada numa linguagem visual (Visual Basic 5.0 da Microsoft), onde todos os dados experimentais registrados são guardados num banco de dados Access (pertencente ao pacote Microsoft Office 97), tornando o ambiente de trabalho muito mais agradável e a interface com o usuário muito mais prática.

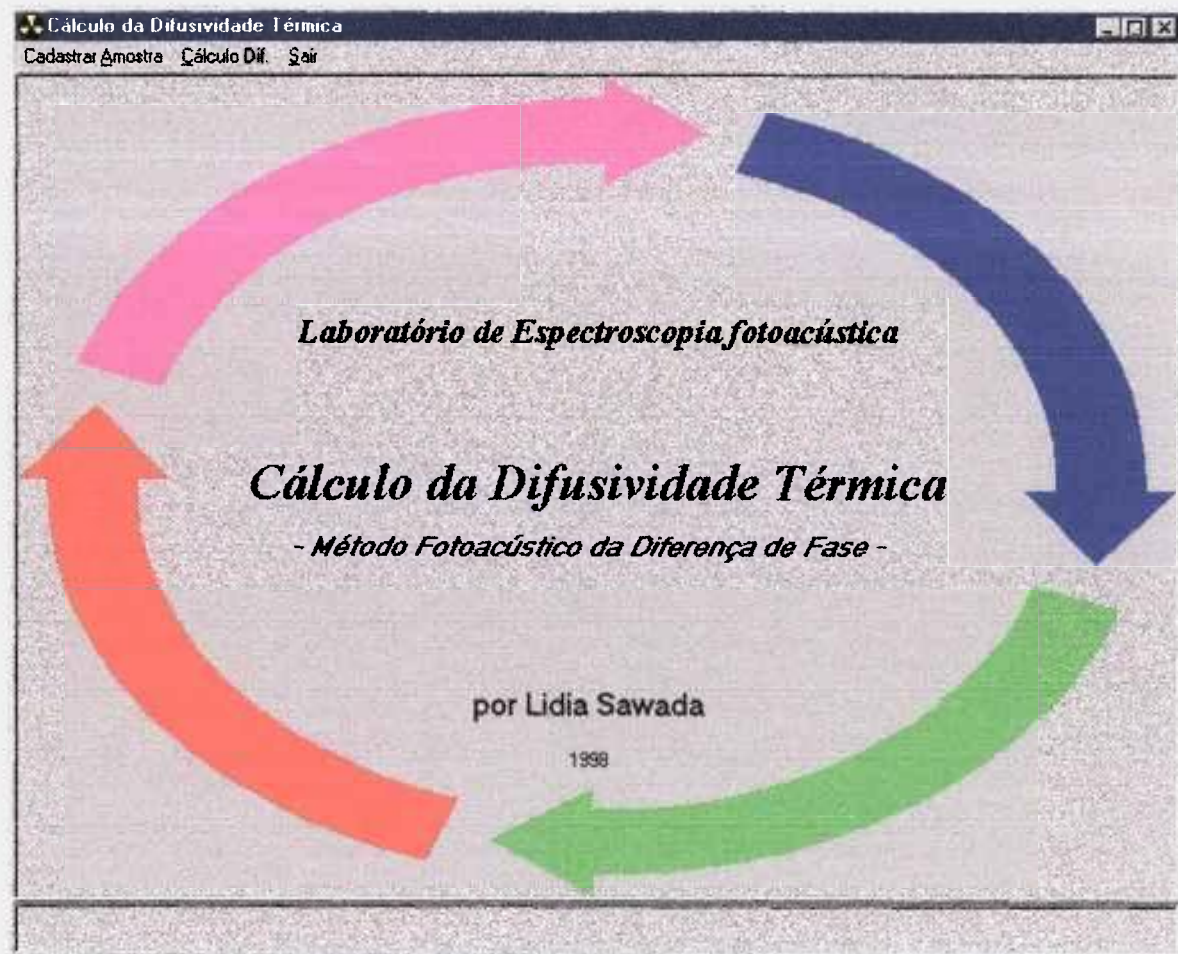


Figura 10 : Tela de apresentação do programa

O programa atual consiste basicamente de 3 partes.

A primeira tela permite a identificação da amostra, onde devem ser cadastrados os seguintes dados:

1. Nome do cristal
2. Nome da matriz hospedeira
3. Nome do dopante da amostra
4. Espessura
5. Comentário geral em relação à amostra

Cálculo da Difusividade Térmica
 Cadastrar Amostra Cálculo Dif. Sair

Cadastro de Amostras

Amostra - 0

Nome da Amostra: BaLiF:Co (3)

Hospedeiro: BaLiF3

Dopante: Cobalto

Concentração: 0,44 mol%

Espessura: 0,414 mm

Incluir
 Atualizar
 Excluir

⏪ ⏩ ⏴ ⏵

Visualização das Amostras Cadastradas

Nome da Amostra	Dopante	Hospedeiro	Conc(mol%)	Espessura(mm)
▶ BaLiF:Co (3)	Cobalto	BaLiF3	0,44	0,414
BaLiF:Co (28)	Cobalto	BaLiF3	0,6	0,432
BaLiF:Co (9)	Cobalto	BaLiF3	0,6	0,333
BaLiF:Ni (35)	Níquel	BaLiF3	0,75	0,39
BaLiF:Ni (2)	Níquel	BaLiF3	0,75	0,473
BaLiF3:Ni (1)	Níquel	BaLiF3	0,75	0,423
BaLiF:Ni (55)	Níquel	BaLiF3	2,1	0,38
BaLiF:Pb #60-b-2	Chumbo	BaLiF3	0,15	0,55
BaLiF:Pb (49(43))	Chumbo	BaLiF3	0,27	0,547
BaLiF:Pb (50(43))	Chumbo	BaLiF3	0,27	0,408
BaLiF:Pb (48(43))	Chumbo	BaLiF3	0,27	0,654

Sair

Figura 11 : Tela de cadastro de amostra

Na segunda tela é feita a entrada de dados das medidas de fase.

Primeiro seleciona-se a amostra na parte superior e em seguida colocam-se os dados da frequência e fase dos sinais da frente e de trás. A difusividade térmica e o comprimento de difusão térmica (é o comprimento no qual a oscilação da temperatura cai a 1/e da sua amplitude máxima), são calculados após a digitação das fases.

Dados da Amostra

Amostra: BaLiF:Co (3)

Espessura: 0,414 (mm)

Freq. de Modulação: 50 Hz

Data da Medida: 14/01/1997

Dados Experimentais

Fase da Frente: 133,5

Fase de Trás: 138,2

Medida Número: []

Obs.: Fase em Graus

Resultados

Comprimento de Difusão Térmica: 0,135329

Difusividade Térmica: 0,145192 cm²/s

Botões: Salvar, Excluir, Recalcular, [←] [→]

Visualização das Medidas de Difusividade

Medida	Amostra	Freq	Fase Frente	Fase Trás	Comp Dif Térmica	Difusividad
46	BaLiF Puro (4)	50	140	141,2	0,144205	0,03266
47	BaLiF Puro (4)	50	134,5	138	0,146092	0,03352
48	BaLiF Puro (4)	50	159,2	161,9	0,14543	0,03322
49	BaLiF Puro (4)	50	146,6	159,7	0,154552	0,0375
50	BaLiF Puro (4)	50	139,1	154	0,156252	0,0383
51	BaLiF Puro (4)	50	135,1	139,5	0,146845	0,03387
52	BaLiF Puro (4)	50	131,1	132,8	0,144611	0,03284
53	BaLiF Puro (4)	50	127,4	129,9	0,145265	0,03314
54	BaLiF Puro (4)	50	118,8	127,4	0,150464	0,03556
55	BaLiF3:Ni (1)	50	151	155,7	0,138271	0,03003
56	BaLiF3:Ni (1)	50	142,4	148,2	0,139149	0,03041
57	BaLiF3:Ni (1)	50	140,4	153,4	0,145191	0,03311
58	BaLiF3:Ni (1)	50	136,5	140,7	0,137876	0,02986
59	BaLiF3:Ni (1)	50	149,8	151,6	0,136011	0,02905
60	BaLiF3:Ni (1)	50	142,7	149,6	0,140039	0,03080

Botão: Sair

Figura 12 : Tela de entrada de dados experimentais

A terceira parte consiste em se apurar os resultados. O resultado de todas as medidas introduzidas na segunda tela é apurado por média aritmética, por amostra e data de realização da tomada de dados.

A parte superior serve de apoio à consulta. Por exemplo, pode-se visualizar o resultado de uma determinada amostra.

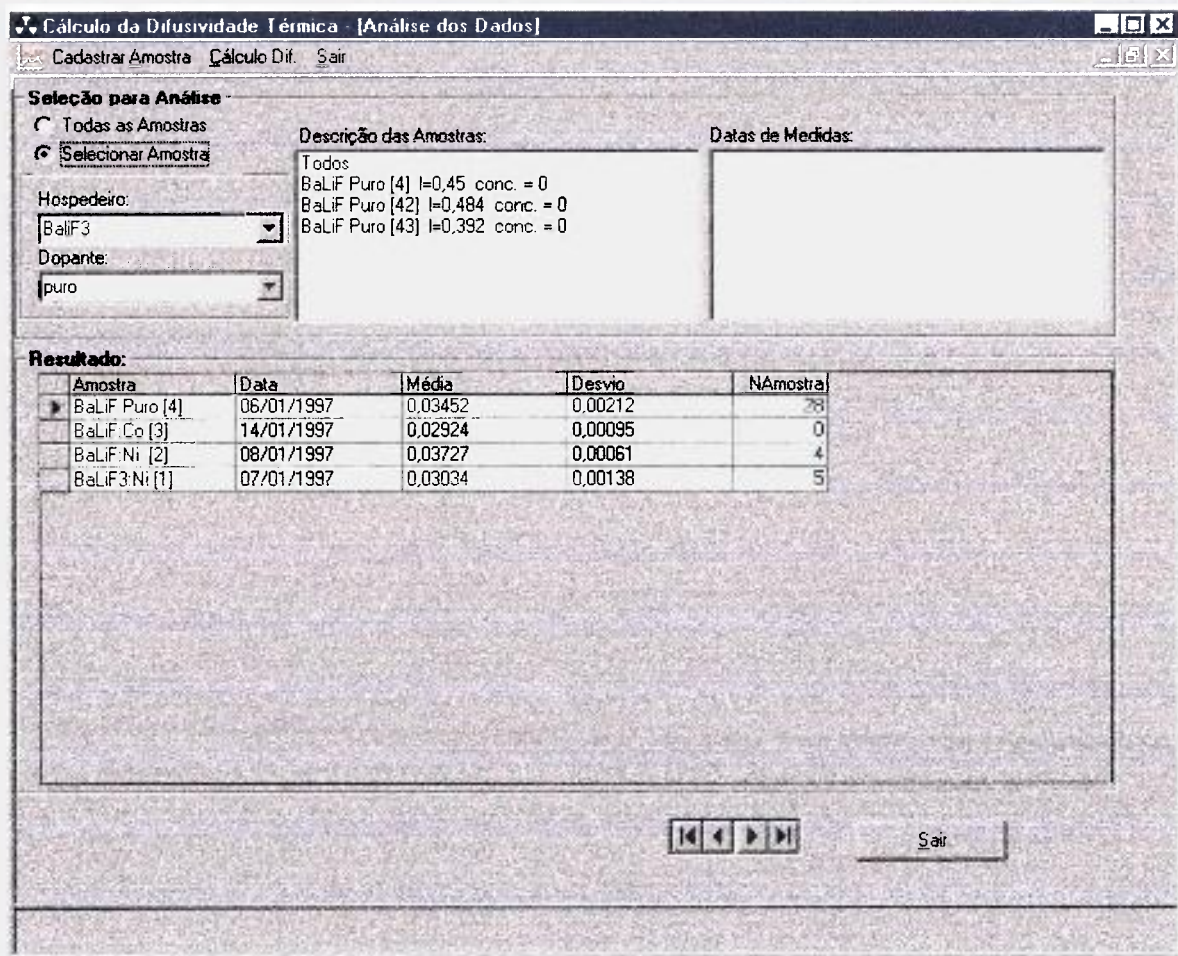


Figura 13 : Tela de resultados das medidas de difusividade

3.4. Preparação das Amostras

As amostras de BaLiF₃ foram primeiro fatiadas com cortadora de linha em espessuras de 1mm e depois foram lixadas com lixas de água de diferentes granulações até que atingissem a espessura entre 300µm e 500µm. O polimento final foi feito à mão com mistura de alumina e álcool.

A preparação das amostras de BaLiF₃ envolve todo um cuidado devido à fragilidade das amostras quando ficam muito finas e também pelo método experimental consistir na medição do sinal fotoacústico pelas duas faces. A espessura da amostra influi bastante no sucesso das medições, principalmente no caso de se medir o sinal fotoacústico com iluminação traseira. Pelo método utilizado, é de grande interesse que a espessura seja a menor possível para que o sinal fotoacústico devido à iluminação traseira seja o maior possível, pois esse sinal tem que atravessar toda a amostra até chegar ao microfone. Mas a fragilidade da amostra aumenta com a redução da espessura. Logo, um bom compromisso foi obtido com a espessura de cerca de 0,300 mm no caso de amostras de BaLiF₃.

Como foi visto na teoria, as amostras devem ser opticamente opacas para que o método fotoacústico da diferença de fase tenha validade. Para garantir que toda a luz incidente nas faces da amostra seja totalmente absorvida na superfície, as amostras transparentes de BaLiF₃ são cobertas com camadas espessas de condutor opaco, como filme de alumínio (processo de "coating") ou são pintadas à mão com tinta prata.

Ao fazer a deposição dessas camadas absorvedoras sobre a amostra, pode-se considerar um sistema de duas camadas, uma de absorvedor e uma do material em questão. Entretanto, quando a frequência de modulação da luz f é maior que a frequência crítica f_c do sistema de duas camadas, pode-se considerar que a difusividade térmica medida é apenas da amostra (material estudado).

A frequência crítica de um material é definida como a frequência na qual o comprimento de difusão térmica μ é igual à espessura l das camadas:

$$f = \frac{\alpha}{\pi l^2} \quad (4)$$

Para o sistema de duas camadas³⁴,

$$\frac{1}{\sqrt{f_c}} = \frac{1}{\sqrt{f_{c1}}} + \frac{1}{\sqrt{f_{c2}}} \quad (5)$$

A difusividade térmica do Alumínio é da ordem de 1 a 4 cm²/s na faixa de 77K a 300K, enquanto que a difusividade térmica dos cristais de BaLiF₃ é aproximadamente 0,03 cm²/s⁶. Neste caso, a frequência crítica é da ordem de 10⁻³ Hz que é muito menor que a frequência de modulação da luz que utilizamos nesse trabalho que é de 50Hz. A difusividade térmica da tinta prata⁶ varia de 1,7 cm²/s a 3,0 cm²/s⁶, nesse mesmo intervalo de temperatura.

Mantendo-se a condição de que a difusividade térmica do absorvedor é muito maior que a difusividade térmica da amostra pode-se garantir que a fase devida ao sinal fotoacústico do absorvedor não afetará os resultados.

A grande vantagem de se usar o método fotoacústico da diferença de fase, é que não há nenhum requisito quanto à sua classificação térmica. Somente que a amostra seja opticamente opaca (Anexo B), ou seja, que a amostra absorva toda a luz na superfície.. Sendo assim a amostra pode ser termicamente fina ou espessa, ou seja, é indiferente se a amostra deixa passar muito calor ou pouco calor.

4. Parte Experimental

Todas as medidas apresentadas neste trabalho foram realizadas utilizando-se dois aparatos experimentais. Quando as medidas eram realizadas à temperatura ambiente, foi utilizado um aparato de fácil manuseio como descrito na primeira parte. Já para as medidas em baixas temperaturas, o aparato utilizado envolve todo o controle de temperatura e portanto o mecanismo como um todo é mais complexo. O aparato experimental utilizado em baixas temperaturas é descrito na segunda parte desta seção.

4.1. Aparato para medidas à temperatura ambiente

As medidas em temperatura ambiente foram realizadas utilizando-se como fonte de excitação um laser de Argônio (Spectra Physics 171) e uma célula fotoacústica feita de acrílico. A modulação do feixe de luz foi obtida por meio de um "chopper" mecânico da EG&G Instruments (modelo 651-1). Devido à dependência da amplitude do sinal fotoacústico com o inverso da frequência de modulação do feixe de luz¹⁴, o ideal seria trabalhar em baixas frequências de modulação para se obter sinais de grande amplitude, mas ao mesmo tempo, quanto menor a frequência de modulação maior o ruído. As melhores medidas foram obtidas com frequência de modulação em torno de 40 a 50 Hz.

Foram utilizados dois modelos diferentes de amplificador "Lock-in" no decorrer das medidas experimentais. Um modelo era totalmente analógico (Princeton Applied Research, Modelo 186A SYNCHRO-HET LOCK-IN AMPLIFIER) e um que disponibilizava a leitura digital e analógica (Stanford Research Systems, Modelo SR510 LOCK-IN AMPLIFIER). Os dois amplificadores "lock-in" permitiam que as fases dos sinais fossem determinadas, e que as medidas se reproduzissem.

A montagem experimental foi feita conforme a **Figura 14**. O amplificador "lock-in" recebe o sinal fotoacústico e tem como referência, a frequência de modulação do "chopper". Logo, ao medir a fase do sinal obtido no "lock-in", obtém-se a defasagem do sinal fotoacústico resultante em relação ao feixe incidente modulado periodicamente pelo "chopper".

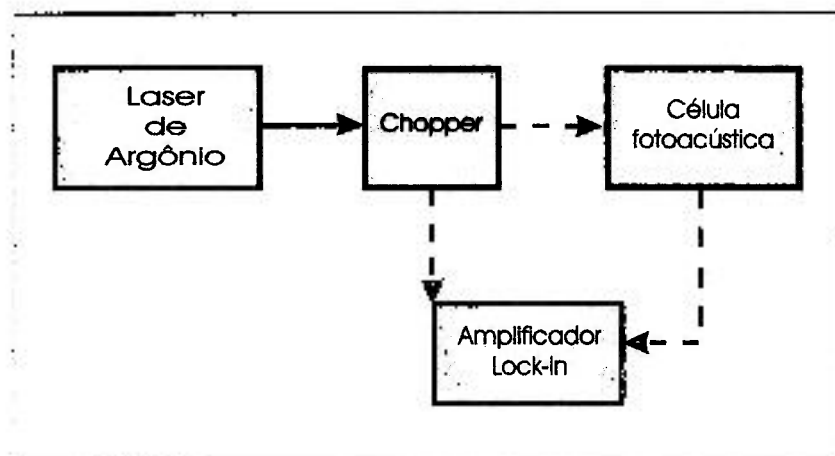


Figura 14 : Esquema do aparato experimental utilizado para a determinação da difusividade térmica à temperatura ambiente

O laser de Argônio apresenta emissão em diferentes comprimentos de onda no intervalo de 457,9nm a 514,5nm (modo multi-lin), sendo que as linhas mais intensas são as de 514,5 nm e 488nm. Para as medidas de diferença de fase foi utilizada a potência mínima do laser (~0,3W). Um feixe com potência muito alta pode resultar num aquecimento excessivo da amostra que pode mascarar o verdadeiro sinal fotoacústico.

A célula fotoacústica (ver **Figura 15**) consiste numa placa de acrílico de 5x20x20mm com furo passante de 4mm de diâmetro. Esse furo passante está interligado com o microfone através de um orifício. As dimensões da célula fotoacústica foram calculadas de forma a produzir o sinal fotoacústico com maior amplitude possível¹⁴. Sabe-se da literatura que quanto menor o volume de ar dentro da célula, maior será o sinal fotoacústico obtido. No caso de medidas de sinal fotoacústico, o material que constitui a célula fotoacústica tem que ser algum material altamente refletor ou transparente, evitando-se assim que o próprio compartimento da amostra absorva a luz e também produza um sinal fotoacústico.

Uma das extremidades do furo passante é tampada com uma lâmina fina de quartzo (que atua como uma janela óptica), que é fixada à parte acrílica da célula utilizando-se graxa de vácuo ao redor do furo. Na outra extremidade do furo, a própria amostra é também fixada à célula usando-se graxa de vácuo.

O microfone utilizado é um microfone de eletreto comercial, alimentado por uma bateria de 9V. As amostras utilizadas possuem uma área da ordem de 1 cm².

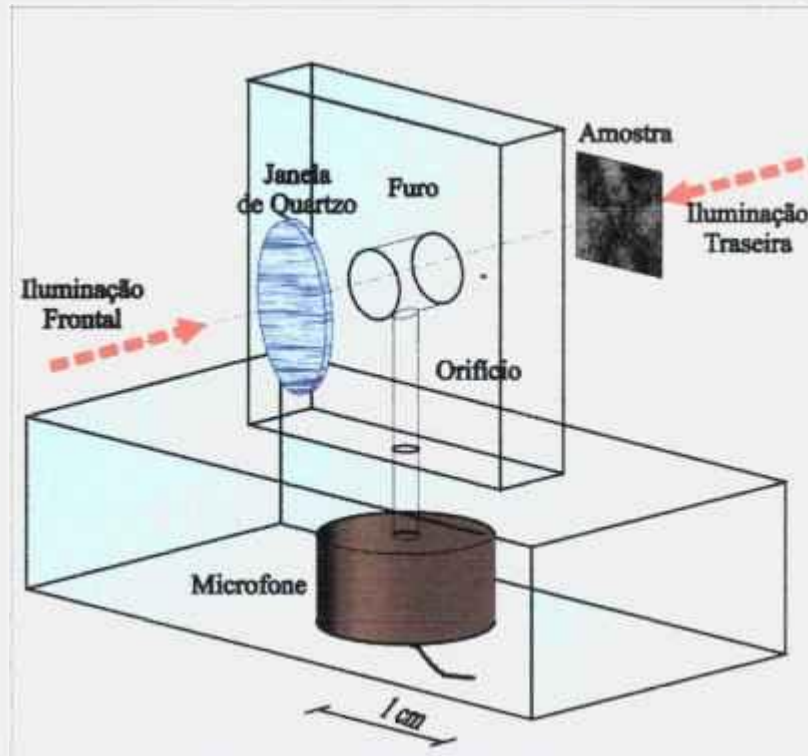


Figura 15 : Célula fotoacústica utilizada para experimentos à temperatura ambiente.

4.1.1. Procedimento utilizado na determinação da difusividade térmica em temperatura ambiente

Entende-se por fase da frente (ψ_F), a defasagem do sinal fotoacústico gerado quando a amostra é excitada pela face frontal como mostrado na Figura 8 em relação à radiação incidente modulada periodicamente. Da mesma forma a fase de trás (ψ_T) é obtida iluminando-se a face de trás da amostra. A diferença de fase é obtida subtraindo-se uma da outra:

$$\Delta\psi = \psi_F - \psi_T \quad (1)$$

Foi adotada como a fase da frente (ψ_F) a medida da fase do sinal que fornece o mínimo na intensidade do sinal fotoacústico medido pelo amplificador lock-in, iluminando-se a amostra pela frente. Ou seja, adota-se como a fase da frente, a fase que produz um sinal que oscile em torno de intensidade zero. Da mesma forma, a fase de trás (ψ_T) foi considerada como a medida da fase que fornece o mínimo na intensidade do sinal fotoacústico iluminando-se a amostra por trás. Optou-se por medir as fases nos mínimos dos sinais fotoacústicos pela facilidade de identificá-los através do amplificador "lock-in".

O "Lock-in" tem um recurso de deslocar a fase do sinal obtido. Consequentemente a intensidade do sinal vai mudando conforme a fase.

Experimentalmente, é muito mais fácil determinar o sinal mínimo que o sinal máximo, uma vez que o sinal máximo depende de fatores externos como um bom alinhamento do aparato experimental.

Determinadas as fases da frente e de trás, a difusividade é determinada por

$$\tan(\psi_F - \psi_T) = \tan\left(\sqrt{\frac{\pi f l_s^2}{\alpha_s}}\right) \tanh\left(\sqrt{\frac{\pi f l_s^2}{\alpha_s}}\right) \quad (2)$$

como descrito no capítulo da metodologia, utilizando o método computacional.

A difusividade térmica foi determinada utilizando-se no mínimo dez medidas de fase, e tirando-se a média dos resultados obtidos.

4.2. Aparato para medidas em baixas temperaturas

Para se obter dados de difusividade térmica em baixas temperaturas a montagem experimental se torna muito mais complexa pois envolve um sistema de refrigeração e controle de temperatura da célula fotoacústica. Para que a amostra seja resfriada, a célula fotoacústica é imersa num banho de nitrogênio líquido e o aumento de temperatura é obtido pelo aquecimento de um forno que envolve a célula fotoacústica. Entretanto, o sistema de detecção do sinal fotoacústico não pode ser resfriado pois a membrana que constitui o microfone seria danificada. O sistema de iluminação também é um tanto complexo, pois o feixe de luz é conduzido por fibras ópticas para dentro da célula fotoacústica (**Figura 16**).

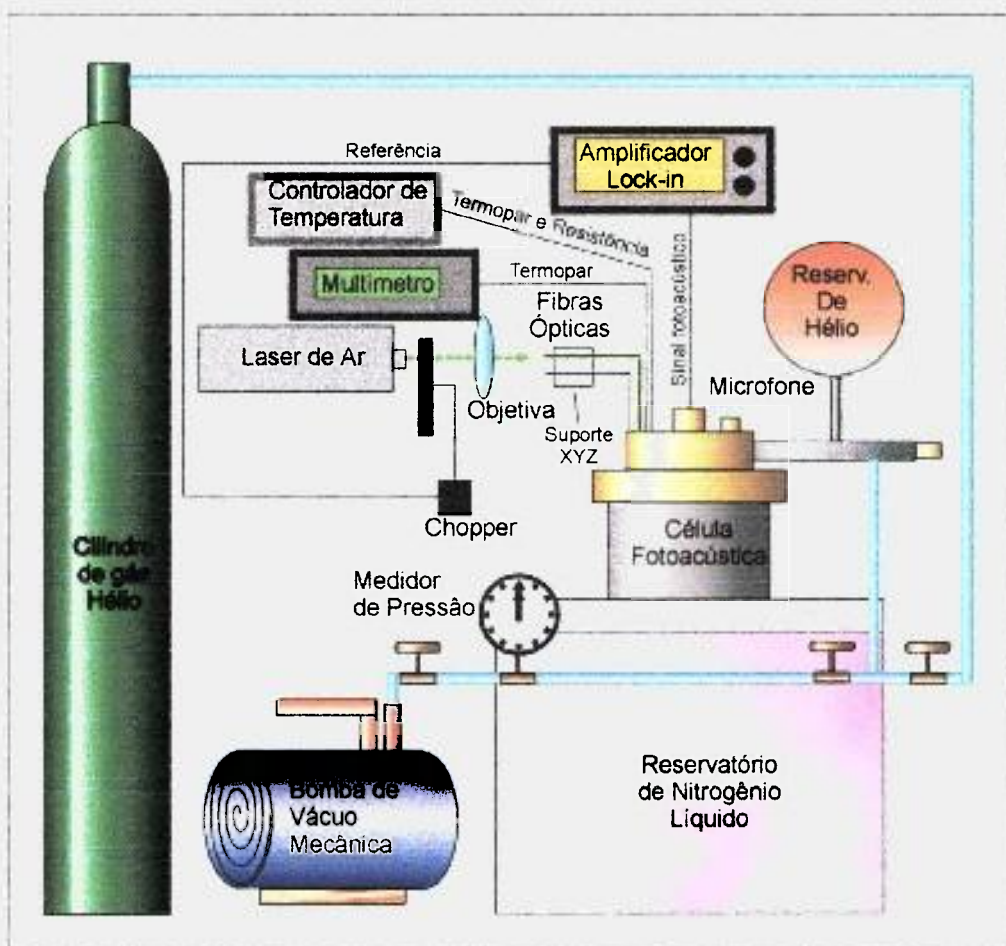


Figura 16 : Montagem experimental do aparato utilizado em baixas temperaturas.

4.2.1 Sistema de excitação

Como no aparato experimental em temperatura ambiente, foi utilizado o laser de Argônio como fonte de luz (Spectra Physics 171) e um "chopper" mecânico da EG&G

Instruments (modelo 651-1) para modular a radiação incidente. Como neste caso a célula fotoacústica é imersa num banho de Nitrogênio líquido para fazer a refrigeração, o feixe de luz é conduzido por fibras ópticas até a célula fotoacústica no interior do sistema de refrigeração. Para evitar perda de luz, o feixe do laser é focalizado por uma objetiva de 10x, com abertura numérica de 0,25 e distância focal de 7mm. As pontas das fibras ópticas são fixas num suporte do tipo XYZ (suporte que possibilita o translado tridimensional) a fim de que se possa alinhar a extremidade da fibra óptica com o foco da objetiva. Uma fibra faz a iluminação frontal enquanto que a outra faz a iluminação traseira. As duas fibras são feitas de sílica com uma capa transparente de silicone (Xtal). Essas fibras são constituídas de um núcleo de 50 μm de diâmetro de sílica fundida e uma camada com 125 μm de diâmetro externo de sílica.

Para medidas em baixas temperaturas, não é recomendável o uso de fibras encapadas com nylon pois este se retrai dando surgimento a microtensões que a deslocam no interior da capa. Esse deslocamento é capaz de empurrar a amostra e ainda danificar a ponta da fibra.

4.2.2 Refrigeração da célula fotoacústica

Como foi citado anteriormente, a célula fotoacústica é imersa num banho de nitrogênio líquido contido numa caixa de isopor com capacidade de 15 litros para manter o nível do líquido por mais tempo. Para evitar a condensação das gotículas de água presentes no ar dentro da célula fotoacústica, é feito uma evacuação com uma bomba mecânica de vácuo e então a célula é preenchida com gás Hélio ultra-puro (99,997%). Um balão de borracha situado no exterior do sistema de refrigeração e interligado com a célula, faz com que a pressão dentro do sistema de refrigeração se mantenha constante com a variação de temperatura, servindo assim como um volume extra de gás Hélio.

4.2.3 Sistema de controle de temperatura

Para fazer a varredura em temperatura, a célula fotoacústica é inserida no interior de um forno que consiste numa cápsula de pedra sabão enrolada com fio de Níquel-Cromo. A passagem de corrente elétrica fornecida por um controlador de temperatura (Artronix 5301 – C) através desse fio produz o aquecimento da célula fotoacústica. A temperatura dentro do porta amostras é obtida por meio de um termopar

com uma extremidade localizada ao lado da amostra enquanto que a outra extremidade desse mesmo termopar está conectada a um multímetro (Keithley 172). Um outro termopar localizado na parte superior do forno está conectado ao controlador de temperatura de forma a auxiliar o controle de temperatura se esta for operada no modo automático. No entanto o modo automático do controlador de temperatura foi pouco utilizado, pois o mesmo tomava um tempo relevante para estabilizar a temperatura, enquanto que controlando a passagem de corrente, era possível obter a estabilidade da temperatura em tempo menor.

O forno de pedra-sabão envolve o porta amostra e possui uma tampa de rosca na parte inferior.

4.2.4 Célula fotoacústica

A célula fotoacústica consiste num porta amostra de latão que se rosqueia a um tubo de aço inoxidável que contém um tubo de ressonância feito de “German Silver” , com 1mm de diâmetro e 550 mm de comprimento no seu interior. A outra extremidade está rosqueada ao compartimento do microfone. Portanto as ondas geradas pelo efeito fotoacústico se propagam através desse ressonador até serem detectados pelo microfone (Figura 17).

Na parte superior do porta amostra uma das fibras ópticas, que é fixada em um orifício, vedado por uma janela de quartzo, leva a luz até a frente da amostra. Na parte inferior do porta amostra a outra fibra óptica é fixada em um furo, vedado pela amostra, e leva a luz até a parte traseira da amostra.

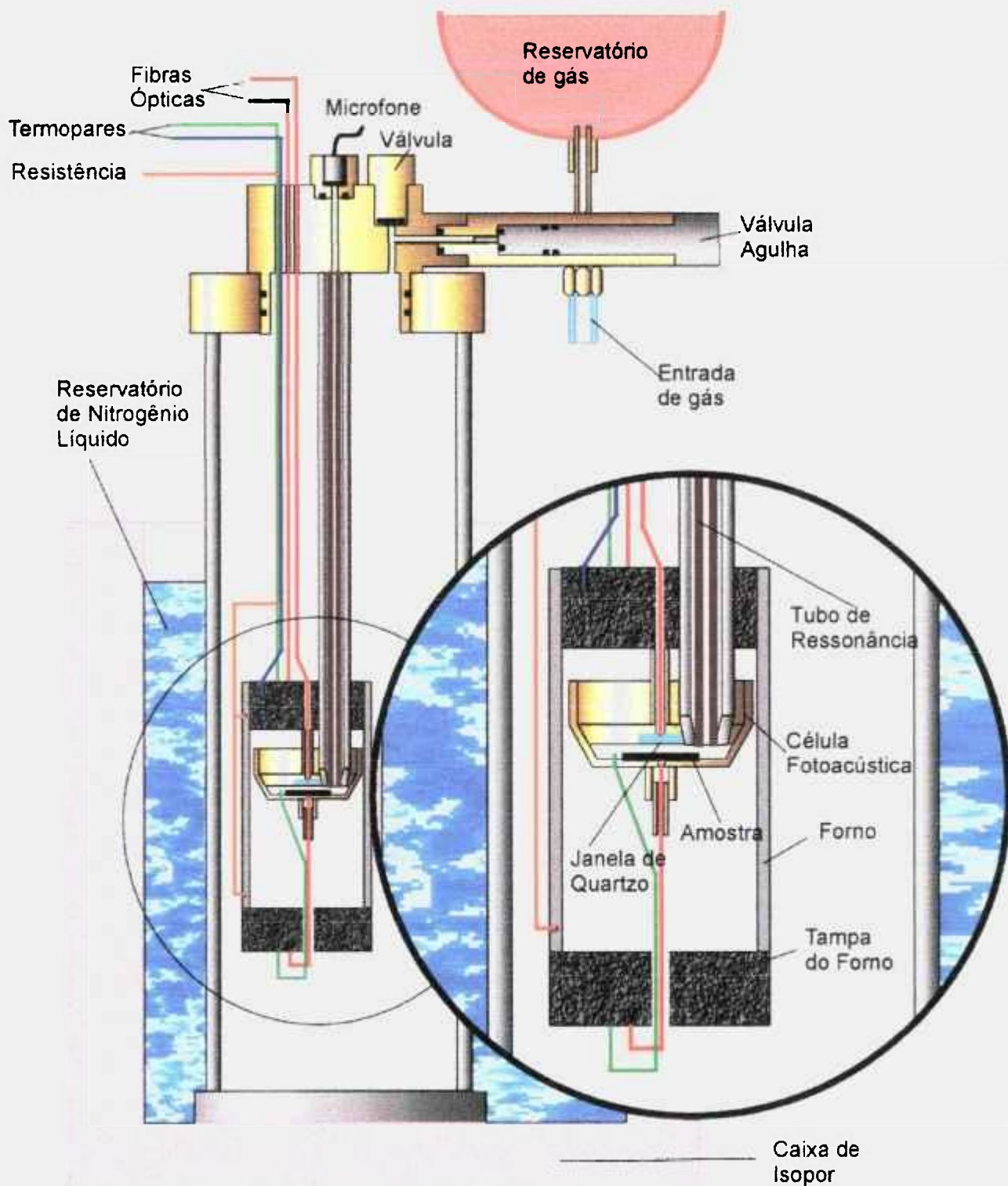


Figura 17 : Detalhes da célula fotoacústica para baixas temperaturas

5. Resultados e Discussão

Inicialmente, foi feita uma calibração no aparato experimental à temperatura ambiente e em baixas temperaturas, para se estabelecer as condições operacionais dos aparatos experimentais. Para isso, foi determinada a difusividade térmica de materiais bem conhecidos da literatura, utilizando-se os dois aparatos, como é relatado na parte experimental.

Em seguida são apresentados e discutidos os resultados obtidos para cristais de BaLiF_3 puro, dopados com íons de metais de transição, dopados com chumbo e um vidro fluorindato. No caso do cristal puro foi determinada a difusividade à temperatura ambiente e à temperatura de 80 K.

Para os cristais de BaLiF_3 dopado com íons de metais de transição foi feito um estudo da influência da concentração dos íons na difusividade térmica. Também foi obtido o comportamento da difusividade térmica em relação à temperatura para o cristal de BaLiF_3 dopado com íon de Co^{2+} na faixa de temperatura de aproximadamente 80 a 260 K.

A princípio, ao se determinar a difusividade térmica de BaLiF_3 dopado com chumbo a intenção era estudar o comportamento da difusividade térmica em relação à concentração de chumbo no cristal. Em vez disso, foi observado que a difusividade tem forte dependência com o tamanho da amostra e não com a concentração de dopante. Este fato curioso também é descrito nessa seção.

Por fim, a determinação da difusividade térmica de um vidro fluorindato em temperatura ambiente é apresentada, mostrando que a técnica experimental é válida também para materiais amorfos.

5.1. Calibragem do aparato experimental

Para se verificar a coerência dos resultados experimentais obtidos, inicialmente foi feita uma calibração do aparato, medindo a difusividade térmica do Silício monocristalino cujo o valor da difusividade térmica já é bem conhecido da literatura. O Silício monocristalino é um cristal totalmente opaco que absorve toda a luz incidente na superfície, atendendo assim às exigências do método empregado. A amostra utilizada possuía a espessura de 2 mm. Os testes foram realizados tanto no aparato para medidas

à temperatura ambiente como também no aparato para medidas em baixas temperaturas. Na calibração do aparato em baixas temperaturas, as medidas foram tomadas apenas à temperatura ambiente. Os valores obtidos para a difusividade térmica são apresentados na **Tabela 1**.

$\alpha_{Literatura}(\text{cm}^2/\text{s})^6$	$\alpha_{aparato(1)}(\text{cm}^2/\text{s})$	$\alpha_{aparato(2)}(\text{cm}^2/\text{s})$
0,088	0,086(3)	0,085(5)

Tabela 1 : Calibração dos aparatos experimentais utilizando amostra de Silício Monocristalino: Aparato(1) - Aparato para medidas a temperatura ambiente. Aparato(2) - Aparato para medidas em baixas temperaturas.

Em seguida foi feita uma nova calibração com o cristal de LiF, cuja difusividade térmica também é bem conhecida. O LiF é um cristal transparente, sendo que, para que o método fotoacústico da diferença de fase tenha validade a amostra deve ser coberta com uma camada de condutor opaco, para garantir que toda a luz seja absorvida na superfície e ao mesmo tempo não barre a passagem de calor. A amostra utilizada para o teste foi preparada com 0,380 mm de espessura e coberta com uma camada espessa de tinta prata, de aproximadamente 0,06 mm. Os resultados obtidos para essa amostra são apresentados na **Tabela 2**.

$\alpha_{Literatura}(\text{cm}^2/\text{s})$	$\alpha_{aparato(1)}(\text{cm}^2/\text{s})$	$\alpha_{aparato(2)}(\text{cm}^2/\text{s})$
0,038	0,033(4)	0,035(4)

Tabela 2 : Calibração dos aparatos experimentais utilizando amostra de LiF: Aparato (1) - Aparato para medidas à temperatura ambiente. Aparato (2) - Aparato para medidas em baixas temperaturas.

Os resultados obtidos experimentalmente estão de acordo com a literatura. Logo, o uso de filmes absorvedores em amostras opacas é válido.

5.2. BaLiF₃ puro

Vários estudos relatam que as matrizes sólidas do tipo perovskitas cúbicas têm demonstrado grande potencialidade como meio laser ativo. Em vista da potencialidade do cristal de BaLiF₃ servir de matriz hospedeira, o conhecimento da difusividade térmica deste cristal pode ajudar no que diz respeito ao projeto de protótipos e no estudo da dissipação de calor pelo material, uma vez que o meio laser dissipa uma quantidade considerável de calor durante a sua operação. Existe também um estudo que reporta a utilização de cristais de BaLiF₃ como cintilador de nêutrons térmicos⁵.

5.2.1. Medidas à temperatura ambiente

Em termos de difusividade térmica, o único trabalho referente a cristais de BaLiF₃ publicado até o momento é o da determinação da difusividade térmica à temperatura ambiente³¹. O resultado publicado também foi obtido pelo método fotoacústico da diferença de fase. O autor utilizou uma amostra de BaLiF₃ puro de 1,0x1,0x0,03 cm³ e um laser de Kr com potência de 0.5 W para fazer a iluminação das faces da amostra.

Neste experimento, foram utilizadas 4 amostras de espessuras diferentes e todas com uma área de aproximadamente 1,0 cm². Os resultados obtidos com estas amostras estão mostrados na **Tabela 3**. O cristal utilizado foi crescido na direção [111] e os experimentos foram realizados à temperatura ambiente.

Espessura (mm)	$\alpha_{\text{Experimental}}(\text{cm}^2/\text{s})$
0,450	0,035(2)
0,484	0,033(2)
0,484	0,039(1)
0,450	0,034(2)

Tabela 3 : Difusividade térmica de cristais de BaLiF₃ obtido experimentalmente

O valor obtido pela média dos resultados experimentais e o valor obtido da literatura estão de acordo, conforme mostra a **Tabela 4**.

$\alpha_{\text{Literatura}}(\text{cm}^2/\text{s})$	$\alpha_{\text{exp.}}(\text{cm}^2/\text{s})$
0,037(5)	0,035(2)

Tabela 4 : Valores de difusividade térmica do BaLiF₃ puro, obtidos da literatura e experimentalmente

O valor obtido experimentalmente está de acordo com o valor da literatura.

5.2.2. Medidas em baixas temperaturas

Utilizando-se o aparato para medidas em baixas temperaturas (sem acionar o sistema de refrigeração) determinou-se a difusividade térmica do cristal à temperatura ambiente. A determinação da difusividade térmica com o aparato para baixas temperaturas, porém sem esfriar a amostra, serviu de calibração do aparato. As medidas

foram realizadas com uma única amostra, no entanto o resultado final foi obtido a partir da média de dez medidas.

Colocando a célula fotoacústica num banho de Nitrogênio líquido, a menor temperatura obtida foi de 80K, 3K acima da temperatura de nitrogênio líquido (77K). Foi utilizada a mesma amostra da calibração, repetindo-se a série de dez medidas assim que a temperatura se estabilizou. O valor da difusividade térmica obtido para o BaLiF₃ puro nessa temperatura é apresentado na **Tabela 5**:

Temperatura	$\alpha(\text{cm}^2/\text{s})$
300 K	0,035(5)
80 K	0,048(3)

Tabela 5 : Difusividade térmica do BaLiF₃ obtido pelo aparato para medidas em baixas temperaturas

O resultado experimental mostra que a difusividade térmica é maior em temperaturas mais baixas devido ao menor espalhamento de fônons.

5.3. BaLiF₃ dopado com íons de metais de transição

O cristal de BaLiF₃ por si só, é um cristal isolante com um grande intervalo de transparência, que não é capaz de emitir luminescência no espectro visível. No entanto, quando esse cristal é dopado, o dopante, a impureza ou o próprio defeito, induz uma luminescência que pode estar eventualmente localizada no visível.

A vantagem de se incorporar íons de metais de transição em matrizes do tipo fluoroperovskita, é que essa matriz hospedeira apresenta um grande intervalo de transparência, possibilitando a transmissão da luminescência de íons. Quando os íons de metais de transição são introduzidos numa matriz hospedeira de BaLiF₃, o dopante ocupa predominantemente o lugar do Li⁺; no centro octaédrico formado pelos átomos de F⁻.

No decorrer desse capítulo, onde estiver citado a concentração do dopante, deve-se entender que é a concentração efetiva, que foi determinada experimentalmente após o crescimento do cristal.

5.3.1. Cristais de BaLiF₃ dopados com Níquel (Ni²⁺)

Estudos mostram que cristais de BaLiF₃:Ni²⁺ emitem na região do infravermelho próximo³⁵ em uma banda larga, centrada em 1,5 μm, sugerindo sua aplicação em telecomunicações.

Já existem estudos sobre a localização de íons de Ni²⁺ num cristal de BaLiF₃. Esses estudos sugerem, tanto experimentalmente³⁶ como teoricamente³⁷, que os íons de Ni²⁺ ocupam predominantemente os sítios de Li⁺ quando incorporados ao hospedeiro BaLiF₃. Experimentalmente chegou-se a esse resultado analisando-se o espectro de estrutura fina de absorção de raio-X enquanto que os estudos teóricos acerca da localização de defeitos foram realizados utilizando-se um método computacional baseado na minimização da energia potencial.

O resultado da difusividade térmica obtido para amostras com concentrações diferentes de Ni²⁺ é mostrado na **Tabela 6**:

Espessura(mm)	Concen.(mol)%	$\alpha(\text{cm}^2/\text{s})$
0,473	0,75	0,037(1)
0,380	2,10	0,021(1)

Tabela 6 : Difusividade térmica de cristais de $\text{BaLiF}_3:\text{Ni}^{2+}$ à temperatura ambiente

A amostra com a maior concentração de Ni^{2+} tem a difusividade térmica menor, enquanto que a de concentração menor tem a difusividade térmica praticamente igual à do cristal de BaLiF_3 puro. Portanto neste caso, os defeitos no cristal atuam como centros espalhadores de ondas térmicas, diminuindo assim a difusividade térmica na presença de uma concentração maior de defeitos.

Neste caso em que as medidas foram realizadas à temperatura ambiente, o efeito da presença de defeitos na amostra com pouca concentração de Ni^{2+} , não teve um papel significativo no resultado da difusividade térmica. Portanto, o efeito de espalhamento das ondas foi menor que os termos anarmônicos da energia potencial da rede cristalina.

5.3.2. Cristais de BaLiF_3 dopados com Cobalto (Co^{2+})

O $\text{BaLiF}_3:\text{Co}^{2+}$ emite na mesma região do espectro eletromagnético, próximo à emissão $\text{BaLiF}_3:\text{Ni}^{2+}$, ou seja a sua ação laser deve ou pode ocorrer na região do infravermelho próximo em banda larga próxima a $1,5 \mu\text{m}$. Estudos experimentais mostraram que a ação laser provavelmente é possível em baixas temperaturas (80 K), pois não foi possível determinar a ação laser à temperatura ambiente e a luminescência decresce com a aumento da temperatura⁴.

Medidas em temperatura ambiente

Não há muita diferença nas concentrações de Co^{2+} nas amostras de BaLiF_3 estudadas. A difusividade térmica obtida também não difere muito entre as amostras como mostrado na Tabela 7.

Espessura(mm)	Concen.(mol)%	$\alpha(\text{cm}^2/\text{s})$
0,414	0,44	0,028(2)
0,432	0,60	0,028(1)

Tabela 7 : Difusividade térmica de cristais $\text{BaLiF}_3:\text{Co}^{2+}$ a temperatura ambiente

Medidas em baixas temperaturas

Os resultados obtidos para a amostra de $\text{BaLiF}_3:\text{Co}^{2+}$ com 0,44 mol % de concentração de Co^{2+} , não apresentam muita precisão devido à baixa intensidade do sinal fotoacústico obtido durante as medidas e à oscilação da temperatura local no compartimento da amostra que é de difícil controle. No entanto, a finalidade ao se apresentar esses resultados é fazer uma análise do comportamento da difusividade térmica em função da temperatura, mostrando a curva experimental que se originou a partir dos dados obtidos. Uma análise visual mostra que, a curva experimental se aproxima de uma curva exponencial (ver a **Figura 18**), lembrando que era esperado um comportamento semelhante ao da condutividade térmica em baixas temperaturas, como foi discutido nos fundamentos teóricos. Ao se resfriar cada vez mais a amostra, a difusividade térmica tende a aumentar devido à diminuição da agitação térmica dos átomos que compõem o material, uma vez que o livre caminho médio dos fônons será maior.

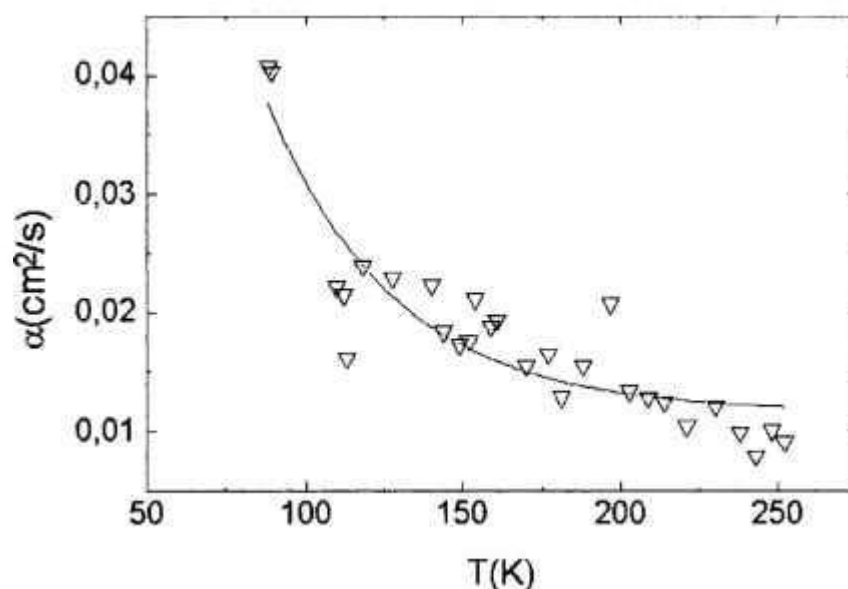


Figura 18 : Difusividade Térmica de BaLiF_3 dopado com Co^{2+} em função da temperatura. Medidas obtidas entre 88 K e 252 K.

5.4. Cristais de BaLiF₃ dopados com Chumbo (Pb²⁺)

Cristais de BaLiF₃ dopados com Pb²⁺ também são um potencial meio laser ativo da mesma forma que o BaLiF₃:Ni²⁺ e o BaLiF₃:Co²⁺, embora seja por uma outra linha de fundamento. Em cristais de BaLiF₃:Pb²⁺ irradiados com elétrons, a emissão observada em 880 nm corresponde a um defeito resultante da interação de íons de Pb²⁺ com centros de cor. Experimentos espectroscópicos realizados em cristais de BaLiF₃:Pb²⁺ irradiados mostraram que há uma emissão em 880 nm³⁸.

Os cristais de BaLiF₃ dopados com Pb²⁺ são obtidos adicionando-se PbF₂ ao "melt" (fusão dos elementos que compõem o cristal) durante o processo de crescimento do cristal. A incorporação desse dopante ao cristal de BaLiF₃ não é muito fácil, pois o material PbF₂ reage com impurezas óxidas e durante o melt esse material tem alta pressão de vapor na fusão. Devido à semelhança dos raios iônicos entre Pb²⁺ e Ba²⁺, supõe-se que o dopante Pb²⁺ seja incorporado à matriz BaLiF₃ substituindo o Ba²⁺.

Observou-se que a concentração de Pb²⁺ varia muito ao longo do comprimento do cristal. Foram utilizados 3 cristais de BaLiF₃:Pb²⁺ nesse experimento com diferentes concentrações de dopante. No cristal mais concentrado (#42) a concentração variou de 1,0 mol % a 1,5 mol %, no de concentração média (#43) a mesma variou entre 0,3 mol % e 0,4 mol %. A amostra menos concentrada (#55/94) tinha a concentração em torno de 0,06 mol %. Tanto o cristal #42 como o cristal #43 apresentavam uma concentração menor no cone, por onde o cristal é puxado no crescimento, e mais concentrado na outra extremidade.

As amostras desses cristais foram fatiadas perpendicularmente à direção de crescimento, em diferentes espessuras que variaram entre 0,303 mm e 0,800 mm, aleatoriamente. No início, como era esperado por um resultado dependente da concentração, a preocupação foi de obter amostras de concentrações diferentes, independentemente da espessura. Porém, a surpresa maior foi que a difusividade térmica obtida não se relacionava com a concentração de Pb²⁺ na amostra, e sim com a espessura com que ela foi cortada, como mostra a **Figura 19**. Todas as medidas foram realizadas à temperatura ambiente.

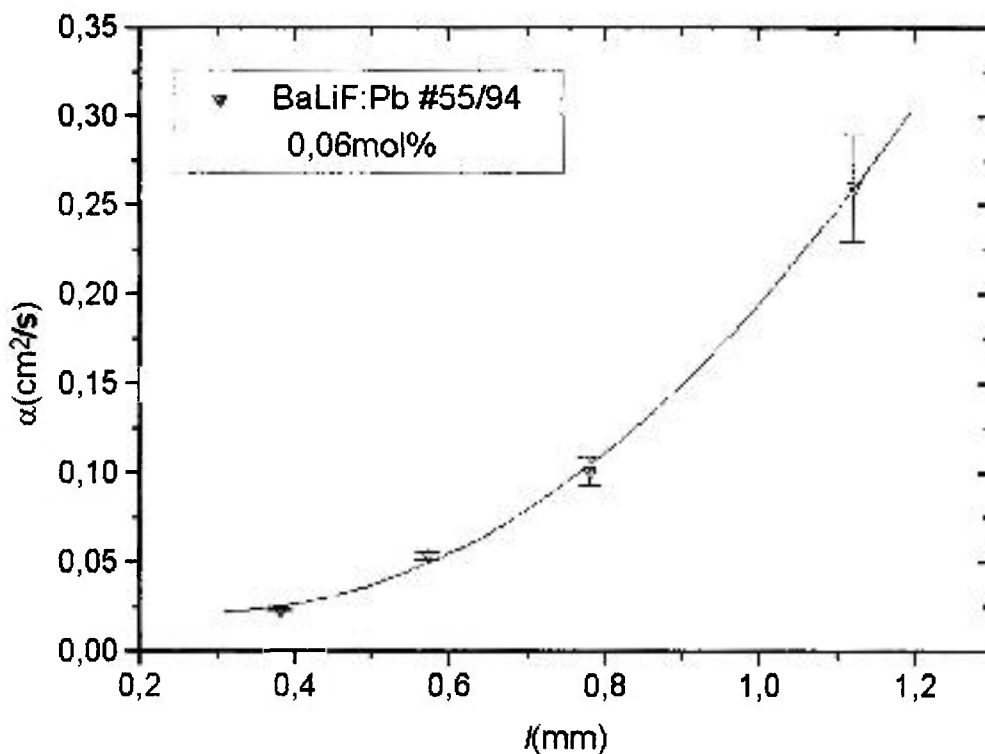


Figura 19 : Difusividade térmica em função da espessura da amostra para amostra de $\text{BaLiF}_3:\text{Pb}^{2+}$ com concentração de 0,06 mol%

Para o cristal de BaLiF_3 dopado com 0,06 mol % de Pb^{2+} (Figura 19), foi verificado que a difusividade térmica aumenta com a espessura da amostra. A curva que melhor se ajustou aos pontos foi um polinômio de segundo grau.

A dependência com a temperatura foi apresentada também para os cristais de $\text{BaLiF}_3:\text{Pb}^{2+}$ com concentrações maiores (#42 e #43) como é mostrado na Figura 20.

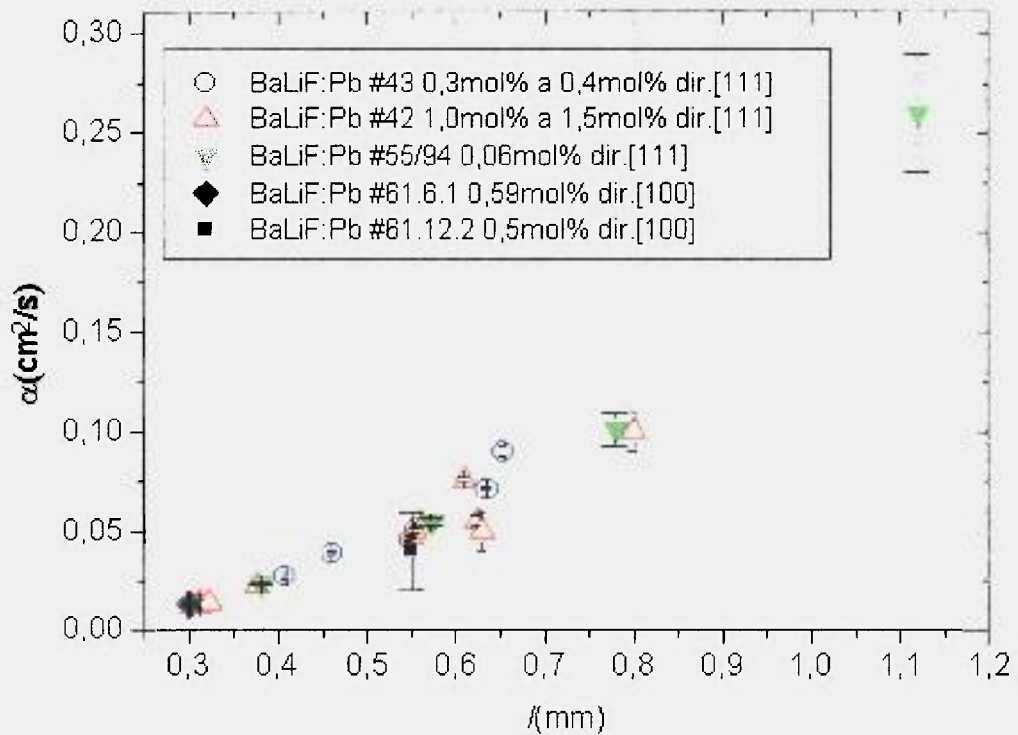


Figura 20 : Difusividade Térmica de BaLiF₃ dopado com Pb²⁺ a temperatura ambiente. A difusividade se mostra linear com relação à espessura da amostra

Das amostras de BaLiF₃:Pb²⁺ disponíveis, algumas foram crescidas na direção [111] como os cristais puros e dopados com íons de metais de transição, enquanto que outras foram crescidas na direção [100]. Independente da direção de crescimento, o resultado da difusividade térmica mostra forte dependência com a espessura como na **Figura 20**.

A equação para determinação da difusividade térmica pode ser reescrita como:

$$\tan(\Delta\psi) = \left(x - \frac{x^3}{3} + \frac{2x^5}{5} - \dots \right) \left(x + \frac{x^3}{3} + \frac{2x^5}{5} + \dots \right) \quad (1)$$

Onde

$$\tan x = \frac{e^x - e^{-x}}{e^x + e^{-x}} \quad (2)$$

$$\tanh x = -i \left(\frac{e^{ix} - e^{-ix}}{e^{ix} + e^{-ix}} \right) \quad (3)$$

Desta forma:

$$\tan \Delta\psi \cong x^2 = \frac{\pi f l_s^2}{\alpha_s} \quad (4)$$

O gráfico da **Figura 20** sugere que para espessuras maiores que 0,3 mm, ocorre o limite de sensibilidade de detecção.

Logo, para determinados casos como neste exemplo, o método fotoacústico da diferença é inválido devido à restrição da espessura.

5.5. Vidros Fluoroindatos

Os vidros fluoroindatos baseados em InF_3 representam uma geração de novos materiais para aplicações na região do infravermelho médio. Sua elevada transparência no infravermelho torna atraente o seu uso em fibras ópticas para “lasers” de CO_2 e amplificação óptica em telecomunicações. Além de suas qualidades ópticas, os vidros fluoroindatos apresentam estabilidade química maior quando comparados aos vidros fluorozirconados.

Embora o vidro seja um material amorfo, o método fotoacústico da diferença de fase pode ser aplicado, uma vez que o mecanismo de transporte de calor é o mesmo que numa rede cristalina.

O material analisado tem a seguinte composição:

ZnF_2 : 20 mol%

SrF_2 : 20 mol %

BaF_2 : 16 mol %

NaF : 2 mol %

InF_3 : 29,8 mol %

GaF_3 : 8,4 mol %

GdF_3 : 3,8 mol %

Para se ter um parâmetro de referência sabe-se da literatura que a difusividade térmica de vidros⁶ baseados em SiO_2 está entre 0,0025 e 0,010 cm^2/s ⁶ à temperatura ambiente, dependendo da concentração dos componentes. A amostra foi preparada com espessura de 0,215 mm e área de aproximadamente 1,0 cm^2 . O sinal fotoacústico neste caso era bastante pequeno, em torno de alguns μV . Por isso, a espessura da amostra foi bastante reduzida até que os sinais fotoacústicos da frente e de trás fossem mensuráveis. Isso foi possível devido ao material ser bastante robusto. O resultado experimental obtido é apresentado na **Tabela 8**.

Temperatura	$\alpha(\text{cm}^2/\text{s})$
300 K	0,0089(4)

Tabela 8: Difusividade Térmica determinada para vidro fluorindato

6. Conclusões

O método fotoacústico da diferença de fase constitui uma ferramenta bastante atrativa para medidas de difusividade térmica, uma vez que o que é medido são as fases dos sinais e não a intensidade, o que torna as medidas mais precisas. Métodos que utilizam a medida da intensidade do sinal fotoacústico podem ter a sua performance prejudicada já que o sinal fotoacústico é de intensidade bastante baixa (da ordem de μV medindo-se pelo lock-in) e também pelo fato da intensidade do sinal depender do bom alinhamento do sistema experimental. Logicamente que quanto maior o sinal fotoacústico as medidas de diferença de fase também se tornarão mais precisas, mas como os fatores externos ao fenômeno não influenciam na fase do sinal, as medidas de fase se reproduzem quando a medida é feita mais de uma vez.

O programa de computador desenvolvido para a determinação da difusividade térmica teve um papel importante no decorrer do trabalho por agilizar os cálculos e armazenar todos os dados referentes à amostras e resultados obtidos.

Com os resultados obtidos para o cristal de BaLiF_3 puro, pode-se reforçar a eficiência da técnica confrontando os resultados obtidos neste trabalho com os resultados da literatura.

Como era de se esperar, diminuindo-se a temperatura do cristal puro, determinou-se um valor de difusividade térmica maior que o medido à temperatura ambiente.

Os resultados obtidos para os cristais de BaLiF_3 dopados com íons de metais de transição encontram-se bastante coerentes devido à similaridade desses resultados com os do BaLiF_3 , cujo resultado já foi publicado. No caso do $\text{BaLiF}_3:\text{Ni}^{2+}$ a presença de íons dopantes em maior concentração teve influência nos resultados da difusividade térmica. A amostra com concentração maior teve a difusividade menor. Logo, a presença desses íons em grande concentração contribuiu para o espalhamento das ondas de calor gerado pelo efeito fotoacústico. O fato de se introduzir íons de metais de transição pode estar gerando algumas vacâncias na rede cristalina devido à compensação de carga elétrica que pode ocorrer. Essas vacâncias também poderiam estar afetando a passagem das ondas de calor, diminuindo assim a difusividade térmica do cristal.

No caso do $\text{BaLiF}_3:\text{Co}^{2+}$ não foi observada uma diferença grande entre os resultados de difusividade obtidos de amostras diferentes. As concentrações das amostras também não eram tão diferentes umas das outras. Mas comparando-se o resultado obtido para de $\text{BaLiF}_3:\text{Co}^{2+}$ e a difusividade do BaLiF_3 puro, a difusividade do $\text{BaLiF}_3:\text{Co}^{2+}$ é menor que a difusividade térmica de um cristal puro, como foi previsto pela teoria.

Quanto aos cristais de BaLiF_3 dopados com Chumbo os resultados se mostraram particularmente não dependentes da concentração, mas os valores variaram em função da espessura numa faixa de 0,012 a 0,100 cm^2/s . Ou seja, houve uma variação em torno dos resultados obtidos até o momento. A origem desta divergência pode estar em imposição de uma condição de contorno referente à espessura da amostra. Nesse caso os resultados obtidos não seriam verdadeiros.

Foi obtida também a difusividade térmica de um vidro, utilizando-se da técnica fotoacústica da diferença de fase, mostrando que materiais amorfos também podem ser estudados por este método.

Apêndices

Apêndice – A: Modelo RG

Numa análise unidimensional de uma célula fotoacústica cilíndrica simples como descrito na **Figura 21**, é considerado que o gás e a base atrás da amostra não absorvem luz e que a variação de pressão no gás se dá unicamente devido à flutuação da temperatura na superfície da amostra em contato com o gás. Resolvendo-se a equação de difusão de calor para a base, a amostra e o gás, tem-se a distribuição da temperatura no espaço e no tempo.

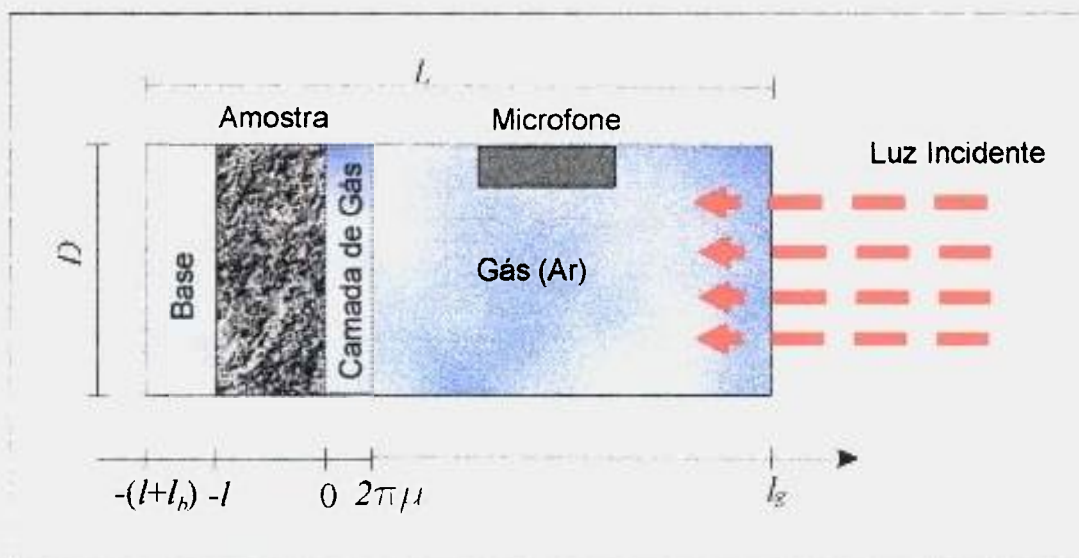


Figura 21 : Vista do corte lateral da célula fotoacústica cilíndrica do modelo RG

A célula fotoacústica cilíndrica possui comprimento L e diâmetro D , sendo que L deve ser bem menor que o comprimento de onda do sinal fotoacústico produzido. A amostra possui espessura l e diâmetro D e está em contato com a base de comprimento l_b que possui condutividade térmica desprezível. A coluna de gás que preenche a célula possui comprimento $l_g = L - l - l_b$.

Um feixe de luz modulado, com comprimento de onda λ , incide na amostra com intensidade

$$I = \frac{1}{2} I_0 (1 + \cos \omega t) \quad (1)$$

onde I_0 é a intensidade da luz monocromática, fazendo com que partes dos elétrons do material sejam excitados, do estado fundamental para níveis de energia mais altos. A relaxação térmica vai produzir uma densidade de calor da forma:

$$\frac{1}{2} \beta I_0 e^{\beta x} (1 + \cos \omega t) \quad (2)$$

onde β é o coeficiente de absorção óptica.

Assim a distribuição de temperatura (ϕ) dentro da célula fotoacústica é governada pela equação de difusão térmica da seguinte forma:

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} = \frac{1}{\alpha_b} \frac{\partial \phi}{\partial t} \quad -(l + l_b) \leq x \leq -l \quad (\text{na base}) \quad (3a)$$

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} = \frac{1}{\alpha_s} \frac{\partial \phi}{\partial t} - \frac{\beta I_0 \eta e^{\beta x}}{2k_s} (1 + e^{i\omega t}) \quad -l \leq x \leq 0 \quad (\text{na amostra}) \quad (3b)$$

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} = \frac{1}{\alpha_g} \frac{\partial \phi}{\partial t} \quad 0 \leq x \leq l_g \quad (\text{no gás}) \quad (3c)$$

Nas equações acima α_i é a difusividade térmica nos respectivos meios ($b = \text{base}$, $s = \text{sólido}$ e $g = \text{gás}$), η a eficiência quântica com que a energia absorvida é convertida em calor por relaxação térmica e k é a condutividade térmica do material. A parte real da solução complexa $\phi(x, t)$ resultante das três equações acima é a solução de interesse físico que diz respeito à temperatura dentro da célula, relativa à temperatura ambiente, como uma função da posição e do tempo dado por:

$$T(x, t) = \text{Re}\{\phi(x, t)\} + \Phi \quad (4)$$

onde Φ é a temperatura ambiente.

Assumindo a continuidade da temperatura e fluxo de calor em $x = 0$ e $x = -l$ e que em $x = l_g$ e em $x = -(l + l_b)$ a temperatura é a temperatura ambiente, temos a seguinte solução para $\phi(x, t)$:

$$\phi(x, t) = \frac{1}{l_b} (x + l + l_b) W_0 + W \exp[\sigma_b (x + l) + i\omega t] \quad -(l + l_b) \leq x \leq -l$$

(5a)

$$\phi(x, t) = e_1 + e_2 x + d \exp(\beta x) + [U \exp(\sigma_s x) + V \exp(-\sigma_s x) - E \exp(\beta x)] \exp(i\omega t) \quad -l \leq x \leq 0 \quad (5b)$$

$$\phi(x, t) = \left(1 - \frac{x}{l_g}\right) \theta_0 + \theta \exp(-\sigma_g x + i\omega t) \quad 0 \leq x \leq l_g \quad (5c)$$

onde W, U, V, E e θ são constantes complexas e e_1, e_2, d, W_0 e θ_0 são constantes reais, sendo que W é a amplitude da temperatura periódica na interface base e amostra ($x = -l$) enquanto que θ é a amplitude na interface gás e amostra ($x = 0$). As constantes W_0 e θ_0 denotam a temperatura em relação ao ambiente nas superfícies da amostra, respectivamente em ($x = -l$) e ($x = 0$).

$$\sigma_i = (1 + i)a_i \quad (6)$$

sendo que

$$a_i = \sqrt{\frac{\omega}{2\alpha_i}} \quad (7)$$

denota o comprimento de difusão térmica dos meios g, s e b .

$$\omega = 2\pi f \quad (8)$$

onde f é a frequência de modulação da luz.

As constantes

$$E = A/(\beta^2 - \sigma_s^2) = \beta I_0 / 2k_s(\beta^2 - \sigma_s^2) \quad (9)$$

e

$$d = -A/\beta^2 \quad (10)$$

vem da eq.(1)

Aplicando-se as condições de continuidade da temperatura e fluxo de calor nas interfaces envolvidas no modelo, tem-se as seguintes equações:

$$\phi_z(0, t) - \phi_x(0, t) \quad (11a)$$

$$\phi_b(-l, t) - \phi_s(-l, t) \quad (11b)$$

$$k_g \left(\frac{\partial \phi_z}{\partial x} \right) (0, t) = k_s \left(\frac{\partial \phi_s}{\partial x} \right) (0, t) \quad (11c)$$

$$k_b \left(\frac{\partial \phi_b}{\partial x} \right) (-l, t) = k_s \left(\frac{\partial \phi_s}{\partial x} \right) (-l, t) \quad (11d)$$

Aplicando-se as condições de contorno na parte independente do tempo de $\phi(x, t)$, tem-se:

$$1- \quad \phi_g(0, t) = \theta_0$$

$$\phi_s(0, t) = e_1 + d$$

$$\boxed{\theta_0 = e_1 + d}$$

$$2- \quad \phi_b(-l, t) = \frac{1}{l_b}(-l + l + l_b)W_0 = W_0$$

$$\phi_s(-l, t) = e_2 - e_2 l + d \exp(-\beta l)$$

$$\boxed{W_0 = e_1 - e_2 l + d e^{-\beta l}}$$

$$3- \quad \frac{\partial \phi_g}{\partial x} = \frac{1}{l_g} \theta_0 \Rightarrow k_g \left(\frac{\partial \phi_g}{\partial x} \right) (0, t) = -\frac{k_g}{l_g} \theta_0$$

$$\frac{\partial \phi_s}{\partial x} = e_2 + \beta d \exp(\beta x) \Rightarrow k_s \left(\frac{\partial \phi_s}{\partial x} \right) (0, t) = k_s e_2 + k_s \beta d$$

$$\boxed{-\left(\frac{k_g}{l_g} \theta_0 \right) = k_s e_2 + k_s \beta d}$$

$$4- \quad \frac{\partial \phi_b}{\partial x} = \frac{1}{l_b} W_0 \Rightarrow k_b \left(\frac{\partial \phi_b}{\partial x} \right) (-l, t) = \frac{W_0}{l_b} k_b$$

$$k_s \left(\frac{\partial \phi_s}{\partial x} \right) (-l, t) = k_s e_2 + k_s \beta d \exp(-\beta l)$$

$$\boxed{k_b \frac{W_0}{l_b} = k_s e_2 + k_s \beta l \exp(-\beta l)}$$

Portanto tem-se as seguintes equações como consequência das condições de contorno na parte independente do tempo:

$$\theta_0 = e_1 + \alpha l \quad (12a)$$

$$W_0 = e_1 - e_2 l + i l e^{-\beta l} \quad (12b)$$

$$-\left(\frac{k_g}{l_g} \theta_0\right) = k_s e_2 + k_s \beta l \quad (12c)$$

$$k_b \frac{W_0}{l_b} = k_s e_2 + k_s \beta l \exp(-\beta l) \quad (12d)$$

Aplicando-se as condições de contorno na parte dependente do tempo de $\phi(x,t)$, temos:

1- $\phi_g(0,t) = \theta \exp(i\omega t)$

$$\phi_s(0,t) = (U + V - E) \exp(i\omega t)$$

$$\boxed{\theta = U + V - E}$$

2- $\phi_b(-l,t) = W \exp[\sigma_b(-l+l) + i\omega t]$

$$\phi_s(-l,t) = [U \exp(-\sigma_s l) + V \exp(\sigma_s l) - E \exp(-\beta l)] \exp(i\omega t)$$

$$\underline{W = U \exp(-\sigma_s l) + V \exp(\sigma_s l) - E \exp(-\beta l)}$$

3- $\frac{\partial \phi_g}{\partial x} = \theta(-\sigma_g) \exp(-\sigma_g x + i\omega t) \Rightarrow k_g \left(\frac{\partial \phi_g}{\partial x}\right)(0,t) = -\sigma_g \theta k_g \exp(i\omega t)$

$$\frac{\partial \phi_s}{\partial x} = [U \sigma_s \exp(\sigma_s x) - V \sigma_s \exp(-\sigma_s x) - \beta E \exp(\beta x)] \exp(i\omega t) \Rightarrow$$

$$k_s \left(\frac{\partial \phi_s}{\partial x}\right)(0,t) = k_s [U \sigma_s - V \sigma_s - \beta E] \exp(i\omega t)$$

$$\boxed{-\theta \sigma_g k_g = k_s U \sigma_s - k_s \sigma_s V - k_s \beta E}$$

$$4- \quad \frac{\partial \phi_b}{\partial x} = W \sigma_b \exp[\sigma_b(x+l) + i\omega t] \quad \Rightarrow \quad k_s \left(\frac{\partial \phi_s}{\partial x} \right) (-l, t) = k_b W \sigma_b \exp(i\omega t)$$

$$k_s \left(\frac{\partial \phi_s}{\partial x} \right) (-l, t) = k_s [U \sigma_s \exp(-\sigma_s l) - V \sigma_s \exp(\sigma_s l) - \beta E \exp(-\beta l)] \exp(i\omega t)$$

$$\boxed{k_b W \sigma_b = k_s U \sigma_s \exp(-\sigma_s l) - k_s V \sigma_s \exp(\sigma_s l) - k_s \beta E \exp(-\beta l)}$$

$$\theta = U + V - E \quad (13a)$$

$$W = U \exp(-\sigma_s l) + V \exp(\sigma_s l) - E \exp(-\beta l) \quad (13b)$$

$$-\theta \sigma_g k_g = k_s U \sigma_s - k_s \sigma_s V - k_s \beta E \quad (13c)$$

$$k_b W \sigma_b = k_s U \sigma_s \exp(-\sigma_s l) - k_s V \sigma_s \exp(\sigma_s l) - k_s \beta E \exp(-\beta l) \quad (13d)$$

Aplicando-se as seguintes definições nas equações dependentes do tempo:

$$\frac{k_s \sigma_s}{k_g \sigma_g} = \frac{k_s (1+i) a_s}{k_g (1+i) a_g} = \frac{k_s a_s}{k_g a_g} = \frac{1}{g} \quad (14)$$

$$\frac{k_s \sigma_s}{k_b \sigma_b} = \frac{k_s a_s}{k_b a_b} = \frac{1}{b} \quad (15)$$

$$\frac{\beta}{\sigma_s} = \frac{\beta (1-i)}{(1+i) a_s (1-i)} = \frac{(1-i) \beta}{2 a_s} = r \quad (16)$$

$$\frac{k_s}{k_g \sigma_g} \beta = \frac{k_s \sigma_s}{k_g \sigma_g} \frac{\beta}{\sigma_s} = \frac{1}{g r} \quad (17)$$

$$\exp(-\sigma_s l) = d^- \quad (18)$$

$$\exp(\sigma_s l) = d^+ \quad (19)$$

tem-se as seguintes equações:

$$\theta = U + V - E \quad (20a)$$

$$W = U d^- + V d^+ - E \exp(-\beta l) \quad (20b)$$

$$-\theta g = U - V - r E \quad (20c)$$

$$b W = U d^- - V d^+ - r E \exp(-\beta l) \quad (20d)$$

Substituindo-se (20a) em (20c) e (20b) em (20d)

$$-g(U + V - E) = U - V - rE \quad (21)$$

$$(g+1)U + (g-1)V = (g+r)E \quad (22)$$

$$b(d^-U + d^+V - \exp(-\beta l)E) = d^-U - d^+V - r \exp(-\beta l)E \quad (23)$$

$$(b-1)d^-U + (b+1)d^+V = (b-r)\exp(-\beta l)E \quad (24)$$

Multiplicando-se (22) por $(b-1)d^-$ e (24) por $-(g+1)$ e somando as resultantes

$$\begin{aligned} [(b-1)(g-1)d^- - (g+1)(b+1)d^+]V &= [(b-1)(g+r)d^- - (g+1)(b-r)\exp(-\beta l)]E \\ V &= \frac{(g+1)(b-r)\exp(-\beta l) - (b-1)(g+r)d^-}{(b+1)(g+1)d^+ - (b-1)(g-1)d^-} E \end{aligned} \quad (25)$$

Multiplicando-se (22) por $(b+1)d^+$ e (24) por $-(g-1)$ e somando as resultantes

$$\begin{aligned} [(b+1)(g+1)d^+ - (g-1)(b-1)d^-]U &= [(b+1)(g+r)d^+ - (g-1)(b-r)\exp(-\beta l)]E \\ U &= \frac{(b+1)(g+r)d^+ - (g-1)(b-r)\exp(-\beta l)}{(b+1)(g+1)d^+ - (b-1)(g-1)d^-} E \end{aligned} \quad (26)$$

Substituindo-se (25) e (26) em (20a)

$$\theta = \frac{(b+1)(g+r)d^+ - (g-1)(b-r)\exp(-\beta l) + (g+1)(b-r)\exp(-\beta l) - (b-1)(g+r)d^-}{(b+1)(g+1)d^+ - (b-1)(g-1)d^-} E - E$$

$$\theta = \frac{(b+1)(r-1)d^+ - (b-1)(r+1)d^- + 2(b-r)\exp(-\beta l)}{(b+1)(g+1)d^+ - (b-1)(g-1)d^-} E \quad (27)$$

Substituindo-se E por $E = \beta l_0 / 2k_s(\beta^2 - \sigma_s^2)$,

$$\theta = \frac{\beta l_0}{2k_s(\beta^2 - \sigma_s^2)} \frac{(b+1)(r-1)d^+ - (b-1)(r+1)d^- + 2(b-r)\exp(-\beta l)}{(b+1)(g+1)d^+ - (b-1)(g-1)d^-} \quad (28)$$

Ou seja,

$$\theta = \frac{\beta l_0}{2k_s(\beta^2 - \sigma_s^2)} \frac{(b+1)(r-1)\exp(\sigma_s l) - (b-1)(r+1)\exp(-\sigma_s l) + 2(b-r)\exp(-\beta l)}{(b+1)(g+1)\exp(\sigma_s l) - (b-1)(g-1)\exp(-\sigma_s l)} \quad (29)$$

Apêndice – B: Geração do sinal fotoacústico

A principal fonte do sinal fotoacústico é o fluxo periódico de calor proveniente da superfície da amostra e que chega à camada de gás próxima a esta. Esse fluxo pode ser representado por:

$$\phi_{ac}(x, t) = \theta \exp(-\sigma_g x + i\omega t) \quad (30)$$

Sendo que a variação de temperatura na camada de gás é a parte real de $\phi_{ac}(x, t)$, que pode ser obtida substituindo $\theta = \theta_1 + i\theta_2$ e $\sigma_g = (1+i)a_g$,

$$\phi_{ac}(x, t) = (\theta_1 + i\theta_2) \exp(-a_g x) \exp(i\omega t - a_g x) \quad (31)$$

expandindo

$$\exp(i\omega t - a_g x) = \cos(\omega t - a_g x) + i \sin(\omega t - a_g x) \quad (32)$$

e separando a parte real da imaginária para obter a temperatura $T_{ac}(x, t) = \text{Re}(\phi_{ac}(x, t))$

$$T_{ac}(x, t) = \exp(-a_g x) [\theta_1 \cos(\omega t - a_g x) - \theta_2 \sin(\omega t - a_g x)] \quad (33)$$

Portanto a camada de gás tem espessura $x = 2\pi / a_g = 2\pi\mu_g$

Assim a temperatura média na camada de gás pode ser calculada por:

$$\bar{\phi}(t) = \frac{1}{2\pi\mu_g} \int_0^{2\pi\mu_g} \phi_{ac}(x, t) dx \quad (34)$$

$$\bar{\phi}(t) = -\frac{\theta}{2\pi\mu_g \sigma_g} [\exp(-\sigma_g 2\pi\mu_g + i\omega t) - \exp(i\omega t)] \quad (35)$$

$$\sigma_g 2\pi\mu_g = 2\pi(1+i) \quad (36)$$

$$\bar{\phi}(t) = \frac{\theta}{2\pi(1+i)} \exp(i\omega t) \quad (37)$$

$$(1+i) = \sqrt{2} \exp(i \tan^{-1} 1) = \sqrt{2} \exp\left(i \frac{\pi}{4}\right) \quad (38)$$

$$\bar{\phi}(t) = \frac{\theta}{2\pi\sqrt{2}} \exp\left[i\left(\omega t - \frac{\pi}{4}\right)\right] \quad (39)$$

Aplicando-se a Lei do Gás Ideal na camada de gás de espessura $x = 2\pi\mu_g$ e de área A e temperatura inicial de T_0 e que sofre deslocamento de $\delta x(t)$ na proporção que sofre variação de temperatura $\bar{\phi}(t)$,

$$\frac{\delta x(t)}{\bar{\phi}(t)} A = \frac{2\pi\mu_g}{T_0} A \quad (40)$$

$$\delta x(t) = \frac{\theta\mu_g}{T_0\sqrt{2}} \exp\left[i\left(\omega t - \frac{\pi}{4}\right)\right] \quad (41)$$

sendo $T_0 = \Phi + \theta_0$, com Φ = Temperatura ambiente.

Assumindo que o resto da coluna de gás responde adiabaticamente a esse pistom, a pressão acústica na célula resultante do deslocamento $\delta x(t)$ deriva da lei do gás adiabático

$$PV^\gamma = \text{const.}$$

sendo P a pressão e V o volume de gás na célula.

Portanto $P_0V_0^\gamma = PV^\gamma$, sendo P_0 e V_0 a pressão e volume do gás à temperatura ambiente.

Da equação acima,

$$P = P_0 \left(\frac{V_0}{V}\right)^\gamma \quad (42)$$

Derivando em P ,

$$\delta P = P_0 V_0^\gamma \delta \left(\frac{1}{V^\gamma}\right) \quad (43)$$

Logo,

$$\delta P(t) = \gamma \frac{P_0}{V_0} \delta V(t) \quad (44)$$

Substituindo-se o volume por $V = A\delta x(t)$, onde A é a área da célula fotoacústica e V_0 por $l_g A$, obtém-se

$$\delta P(t) = \gamma \frac{P_0}{l_g} \delta x(t) \quad (45)$$

Utilizando-se a eq. (41) obtém-se:

$$\delta P(t) = \gamma \frac{I_0^2 \theta \mu_g}{l_g T_0 \sqrt{2}} \exp \left[i \left(\omega t - \frac{\pi}{4} \right) \right] \quad (46)$$

Definindo-se como $Q = \gamma \frac{P_0 \theta \mu_g}{l_g T_0 \sqrt{2}}$, a equação acima pode ser reescrita como:

$$\delta P(t) = (Q_1 + iQ_2) \exp \left[i \left(\omega t - \frac{\pi}{4} \right) \right] \quad (47)$$

A parte real de $\delta P(t)$ é a pressão física resultante na coluna de gás.

$$\Delta P(t) = \text{Re}(\delta P(t)) = Q_1 \cos \left(\omega t - \frac{\pi}{4} \right) - Q_2 \sin \left(\omega t - \frac{\pi}{4} \right) \quad (48)$$

Utilizando-se a eq. (29), obtém-se

$$Q = \frac{\gamma P_0 \mu_g \beta l_0}{2\sqrt{2} l_g T_0 k_s (\alpha^2 - \sigma_s^2)} \frac{(b+1)(r-1)\exp(\sigma_s l) - (b-1)(r+1)\exp(-\sigma_s l) + 2(b-r)\exp(-\beta l)}{(b+1)(g+1)\exp(\sigma_s l) - (b-1)(g-1)\exp(-\sigma_s l)} \quad (49)$$

Casos Especiais

Para interpretar melhor a quantidade $\delta P(t)$, pode-se classificar as amostras conforme a sua opacidade óptica determinada pela relação do comprimento de absorção óptica $\mu_\beta = 1/\beta$ e com o comprimento (l) da amostra.

$$\text{Definindo-se } Y = \frac{\gamma P_0 I_0}{2\sqrt{2} l_g T_0}$$

temos os seguinte casos:

Caso 1. Sólidos ópticamente transparentes ($\mu_\beta > l$)

Sólidos termicamente finos ($\mu_s \gg l; \mu_s > \mu_\beta$)

$$Q \cong \frac{(1-i)}{2a_g} \beta \left(\frac{\mu_b}{k_s} \right) Y \quad (50)$$

Sólidos térmicamente finos ($\mu_s > l; \mu_s < \mu_\beta$)

$$Q \cong \frac{(1-i)}{2a_g} \beta \left(\frac{\mu_b}{k_b} \right) Y \quad (51)$$

Sólidos termicamente espessos ($\mu_s < l; \mu_s \ll \mu_\beta$)

$$Q \cong \frac{-i}{2a_g} \beta \mu_s \left(\frac{\mu_s}{k_s} \right) Y \quad (52)$$

Caso 2. Sólidos ópticamente opacos ($\mu_\beta \ll l$)

Sólidos termicamente finos ($\mu_s \gg l; \mu_s \gg \mu_\beta$)

$$Q \cong \frac{(1-i)}{2a_g} \left(\frac{\mu_\beta}{k_b} \right) Y \quad (53)$$

Sólidos termicamente espessos ($\mu_s < l; \mu_s > \mu_\beta$)

$$Q \cong \frac{(1-i)}{2a_g} \left(\frac{\mu_s}{k_s} \right) Y \quad (54)$$

Sólidos termicamente espessos ($\mu_s \ll l; \mu_s < \mu_\beta$)

$$Q \cong \frac{-i}{2a_g} \beta \mu_s \left(\frac{\mu_s}{k_s} \right) Y \quad (55)$$

Apêndice – C: Método fotoacústico da diferença de fase

Utilizando as seguintes definições,

$$d^+ = \exp(\sigma_s l_s) \quad (56)$$

$$d^- = \exp(-\sigma_s l_s) \quad (57)$$

$$\sigma_s l_s = x(1+i) \quad (58)$$

o sinal fotoacústico da frente pode ser reescrito como³⁹:

$$A_1 = \left(1 + g \frac{d^- + d^+}{d^+ - d^-} \right)^{-1} \left(\frac{d^+ + d^-}{d^+ - d^-} + g \right) \frac{1}{(\sigma_s l_s)^2} \quad (59)$$

$$A_1 = \left(1 + g \frac{\cos x \cosh x + i \operatorname{sen} x \sinh x}{\cos x \sinh x + i \operatorname{sen} x \cosh x} \right)^{-1} \times \left(\frac{\cos x \cosh x + i \operatorname{sen} x \sinh x}{\cos x \sinh x + i \operatorname{sen} x \cosh x} + g \right) \left(-\frac{i}{2x^2} \right) \quad (60)$$

$$A_1 = \left[\frac{\cos x (g \cosh x + \sinh x) + i \operatorname{sen} x (\cosh x + g \sinh x)}{\cos x \sinh x + i \operatorname{sen} x \cosh x} \right]^{-1} \times \left[\frac{\cos x \cosh x + i \operatorname{sen} x \sinh x + \cos x \sinh x g + i \operatorname{sen} x \cosh x g}{\cos x \sinh x + i \operatorname{sen} x \cosh x} \right] \left(-\frac{i}{2x^2} \right) \quad (61)$$

$$A_1 = \frac{1}{2x^2} \left[\frac{\operatorname{sen} x \cos x (g^2 - 1) - i (\cosh x + g \sinh x) (g \cosh x + \sinh x)}{\cos^2 x (g \cosh x + \sinh x)^2 + \operatorname{sen}^2 x (\cosh x + g \sinh x)^2} \right] \quad (62)$$

Portanto a fase do sinal fotoacústico da frente é:

$$\tan \psi_1 = \frac{\operatorname{Im}(A_1)}{\operatorname{Re}(A_1)} = \frac{(\cosh x + g \sinh x)(g \cosh x + \sinh x)}{\operatorname{sen} x \cos x (-g^2 + 1)} \quad (63)$$

O sinal de trás, por sua vez pode ser reescrito como:

$$A_2 = \frac{2}{d^+ - d^-} \frac{1}{1 + g \frac{d^+ + d^-}{d^+ - d^-} (\sigma_s l_s)^2} \frac{1}{(\sigma_s l_s)^2} \quad (64)$$

$$A_2 = \frac{2}{d^+ - d^-} \frac{1}{d^+ - d^- + g(d^+ + d^-)} \frac{1}{(\sigma_s l_s)^2} \quad (65)$$

$$A_2 = -\frac{i}{x^2} \frac{1}{[\cos x(g \cosh x + \sinh x) - i \sin x(\cosh x + g \sinh x)]} \quad (66)$$

$$A_2 = \frac{1}{x^2} \frac{-\sin x(\cosh x + g \sinh x) - i \cos x(g \cosh x + \sinh x)}{\cos^2 x(g \cosh x + \sinh x)^2 + \sin^2 x(\cosh x + g \sinh x)^2} \quad (67)$$

E então a fase de trás é:

$$\tan \psi_2 = \frac{\text{Im}(A_2)}{\text{Re}(A_2)} = \frac{\cos x(g \cosh x + \sinh x)}{\sin x(\cosh x + g \sinh x)} \quad (68)$$

$$\boxed{\tan \psi_2 = \frac{1}{\tan x} \frac{g + \tanh x}{1 + g \tanh x}} \quad (69)$$

A diferença de fase é reescrita da seguinte forma:

$$\tan(\Delta\psi) = \tan(\psi_1 - \psi_2) = \frac{\tan \psi_1 - \tan \psi_2}{1 + \tan \psi_1 \tan \psi_2} \quad (70)$$

Substituindo $\tan \psi_1$ e $\tan \psi_2$ por eq.(63) e eq. (69) respectivamente,

Referência Bibliográfica

- ¹ K. Shimoda, Introduction to Laser Physics, Spring-Verlag (1986)
- ² The Photonic spectrum reference wall chart, 1992 Laurin Publishing Co., Inc., Pittsfield, Mass.
- ³ L. F. Mollenauer e J. C. White, Tunable Lasers, Cap. 9, Springer Verlag (1987)
- ⁴ M. Duarte, Tese de Doutorado, IPEN (1994)
- ⁵ M. J. Knitel, P. Dorenbos, J. T. M. de Haas e C. W. E. Van Eijik, Radiation Measurements, **24**(4), 361-363. (1995)
- ⁶ Y. S. Touloukian, R. W. Powell, C. Y. Yo e M. C. Nicolaou, Thermophysical Properties of Matter, vol. 10, IFI/PLENUM (1973)
- ⁷ O. A. Pessoa, Jr., C. L. Cesar, N. A. Patel e H. Vargas, J. Appl. Phys. **59**(4), 1316 (1986)
- ⁸ P. V. E. McClintock e J. K. Wigmore, Low-Temperature Physics: an introduction for scientists and engineers, Blakie & Sun Ltda. (1992)
- ⁹ C. Kittel, Introduction to Solid State Physics, 6^a ed., Wiley, New York (1986)
- ¹⁰ P. G. Klemens, Solid State Physics **7**, 1 (1958)
- ¹¹ P. Carruthers, Rev. of Modern Physics, **33**(1), 96 (1961)
- ¹² R. E. Pierls, Ann. Physiks, **1055** (1929)
- ¹³ C. Kittel, Phys. Rev. **75**, 972 (1949)
- ¹⁴ A. Rosencwaig, Photoacoustics and Photoacoustics Spectroscopy, John Wiley & Sons (1980)
- ¹⁵ J. F. McClelland e R. N. Kniseley, Appl. Opt. **15**(11), 2658 (1976)
- ¹⁶ V. E. Lyamow, U. Madvaliev e R. E. Shikhlinskaya, Sov. Phys. Acoust. **25**(3), 241 (1979)
- ¹⁷ M. W. Sigrist, Europhys. News **20**(11-12), 167-70 (1989)
- ¹⁸ C. K. N. Patel e A. C. Tam, Rev. Mod. Phys. **53**(3), 517 (1981)
- ¹⁹ H. Vargas e L. C. M. Miranda, Phys. Reports, **161**(2), 43 (1988)
- ²⁰ G. A. West, J. J. Barrett, D. R. Siebert e K. V. Reddy, Rev. Sci. Instrum. **54**(7), 797 (1983)
- ²¹ A. Bourimche, P. Simon, M. Rousseau, J. Y. Gesland e F. Gervais, J. Phys. Matter **1**, 5613 (1989)

- ²² A. Bourimche, J. Y. Gesland, A. Bulou, M. Rousseau, M. Leblanc e B. Hennion, *Solid State Comm.* **91**(2), 125 (1994)
- ²³ M. Mortier, J. Y. Gesland, e M. Rousseau, *Solid State. Comm.* **89** (1994) 369
- ²⁴ L. F. Johnson, H. J. Guggenheim e D. Bahnck, *Opt. Lett.* **8**, 371 (1983)
- ²⁵ U. Brauch e U. Durr, *Opt. Commun.* **49**, 61 (1994)
- ²⁶ G. Horsch e J. J. Paus, *Opt. Commun.* **60** (1-2), 69 (1986)
- ²⁷ W. Flassak, A. Goth, G. Horsch and H. J. Paus, *IEEE J. Quantum Electron.* **24** (6), 1070 (1998)
- ²⁸ S. Haussühl, R. Leckebusch, K. Recker e A. Naturforsch, *J. Crystal Growth* **27a**, 1022 (1972)
- ²⁹ National Bureau of Standards, Monografia 25, seção 5, 1967
- ³⁰ R. Leckeubush, A. Neuhaus e K. Recker, *J. Crystal Growth* **16**, 10 (1972)
- ³¹ M. Duarte, M. M. F. Vieira, S. L. Baldochi, *Mat. Sci. Eng. B* **25**, 133 (1994)
- ³² S. L. Baldochi, J. Y. Gesland. *Mat. Res. Bull.*, **27**, 891 (1992)
- ³³ Z. Yasa e N. Amer, in *Topical Meeting on Acoustic Spectroscopy*, Ames, Iowa, 1979 paper WA5-1 não publicado
- ³⁴ A. M. Mansanares, A. C. Bento, H. Vargas, N. F. Leite e L. C. Miranda, *Physical Review B* **42**(7), 4477 (1990)
- ³⁵ E. Martins, Tese de Doutorado (Universidade de São Paulo - IPEN 1994)
- ³⁶ A. V. Chardwick, S. R. Davis, J. F. de Lima, M. E. G. Valerio e S. L. Baldochi, *Journal of Physics: Condensed Matter* **8**(49), 10931 (1996)
- ³⁷ R. A. Jackson, M. G. E. Valerio e J. F. de Lima, *Journal of Physics: Condensed Matter* **8**(50), 10931 (1996)
- ³⁸ L. Prado, N. D. Vieira Jr., S. L. Baldochi, S. P. Morato e J. Y. Gesland, *Solid State Communications* **87**(1), 41 (1993)
- ³⁹ P. Charpentier, F. Lepoutre, L. Bertrand, *J. Appl. Phys.* **53**(1), 608 (1982)