

Universidade Estadual de Maringá
Departamento de Física

**Estudo dos parâmetros termo-ópticos e análise térmica em vidros
aluminossilicato de cálcio dopados com terras-raras**

Marcel Philippi Dorta

Orientador: Prof. Dr. Antonio Medina Neto

Maringá - Paraná
Brasil

Universidade Estadual de Maringá
Departamento de Física

**Estudo dos parâmetros termo-ópticos e análise térmica em
vidros aluminossilicato de cálcio dopados com terras-raras**

Marcel Philippi Dorta

Trabalho de conclusão do Curso de Física para obtenção
do título de Bacharelado em Física pela Universidade
Estadual de Maringá – UEM.

Orientador(a): Prof. Dr. Antonio Medina Neto

**Maringá - Paraná
2011**

DEDICATÓRIA

A todos os meus amigos e familiares, que sempre me ampararam e proporcionaram momentos muito felizes. Em especial, a minha mãe por todo apoio, incentivo e por ter sempre me dado condições plenas de chegar onde estou.

EPÍGRAFE

*“Grandes poderes
trazem grandes
responsabilidades!”*

Ben Parker.

AGRADECIMENTOS

Gostaria, primeiramente, de agradecer ao Pai Celestial o “Grande Arquiteto do Universo”.

A minha família, em especial meus irmãos Renan e Renato, por todas as brigas, discussões, críticas, e todos os momentos de alegria que passamos juntos, o que sem dúvida foram únicos. Fatores estes que sempre fizeram com que eu refletisse minhas atitudes e modos de lidar. O que foi de grande importância para a construção do meu caráter.

Aos meus pais, seu Celso e dona Tânia. Sou grato de coração por todo amparo que vocês me deram. Meus queridos pais, vocês são exemplos de humildade e perseverança no qual eu procuro me espelhar e procurarei seguir por toda a minha vida. A satisfação que eu sinto em ter nascido nesta família é indescritível, mais uma vez obrigado por tudo.

Aos meus amigos, os quais eu tenho muitíssimo apreço e satisfação de saber que posso contar com vocês a todo o momento. Aos meus amigos de infância que compartilham da mesma vontade de crescer na vida e serem pessoas melhores, por todos os momentos maravilhosos vivenciados até hoje. Aos meus amigos de república, pelo convívio e companhia que foram de extrema importância pra mim aqui em Maringá.

A todos os colegas do GEF, pela paciência e por toda ajuda que me deram nos laboratórios. Não poderia deixar de fazer um agradecimento especial ao Odon, Márcio, José Renato, Robson e Marcelo, por terem sido pessoas que colaboraram diretamente na realização deste trabalho.

Agradeço o meu orientador, Medina, por ter me proporcionado a oportunidade de realizar este trabalho e pela confiança em mim depositada. Como professor, gostaria de dizer que sua dedicação, paciência e preocupação em ensinar da melhor forma são características louváveis e que certamente merecem ser levadas como exemplo.

RESUMO

Neste trabalho foram caracterizadas as propriedades térmicas, ópticas e termo-ópticas de vidros aluminossilicato de cálcio (CAS) com diferentes quantidades de sílica e dopados com o íon terra-rara Európio (Eu). Foram utilizadas as técnicas de interferometria óptica de múltiplas reflexões e o método do ângulo de Brewster, das quais determinamos o coeficiente térmico do caminho óptico (dS/dT) e o índice de refração (n). A partir destes parâmetros, e com o valor do coeficiente de expansão térmico linear (α) obtido em trabalhos anteriores^[1], foi calculado o coeficiente térmico do índice de refração (dn/dT). Foram estudadas amostras com 7% em massa de SiO_2 (denominadas LSCAS) e com concentrações entre 30% e 60% em massa, com variação de 5% para cada amostra, num total de oito amostras, para as quais mantemos sempre fixo a concentração do terra-rara Európio (EuO_3). Os valores de dS/dT apresentaram aumento linear com a temperatura, com variação total de 20% no intervalo estudado. Os valores do n , assim como, do dS/dT , reduziram com o aumento da quantidade de sílica. Porém, para concentrações de SiO_2 maiores que 50% notamos uma piora na qualidade óptica do vidro, com a presença de muitas estrias, dificultando as medidas realizadas.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	v
LISTA DE TABELAS.....	vi
1 Introdução.....	1
2 Fundamentação Teórica	4
2.1 Caminho Óptico e Coeficiente Térmico do Caminho Óptico	4
2.2 Índice de Refração (n)	5
2.3 Reflexão e transmissão para uma incidência oblíqua	6
3 Amostras Utilizadas e Técnicas de Caracterização	14
3.1 Amostras Utilizadas.....	14
3.2 Técnicas de Caracterização.....	16
3.3 Interferometria Óptica de Múltiplas Reflexões	16
3.4 Método do Ângulo de Brewster.....	21
4 Resultados e Discussão	24
5 Conclusão	29
6 REFERÊNCIAS	30

LISTA DE FIGURAS

Figura (2. 1): Incidência oblíqua de uma onda eletromagnética plana numa superfície de separação entre dois meios.	6
Figura (2. 2): Onda com o campo elétrico polariza paralelamente ao plano de incidência.	10
Figura (3. 1): Foto do forno (á esquerda), ilustração de seus constituintes (á direita).	14
Figura (3. 2): Esquema da montagem experimental para as medidas de interferometria de múltiplas reflexões ¹	16
Figura (3. 3): Placa plana e paralela, com um feixe de luz monocromático que após incidir na primeira e na segunda superfície gera uma figura de interferência.	17
Figura (3. 4): Sinal (d.d.p.) no fotodiodo em função da temperatura para amostra com 30% de SiO ₂	19
Figura (3. 5): Número de máximos e mínimos (m) em função da temperatura obtido na medida de dS/dT para amostra com 30% de SiO ₂	20
Figura (3. 6): Esquema da montagem utilizada para as medidas do índice de refração.	22
Figura (3. 7): Intensidade do feixe refletido em função do ângulo de incidência, realizada no sentido horário e anti-horário para uma amostra padrão de Quartzo.....	23
Figura (4. 1): Comportamento do dS/dT em função da temperatura para a amostra com 30% de SiO ₂	24
Figura (4. 2): Comportamento de dS/dT em função da temperatura para diferentes concentrações de SiO ₂	25
Figura (4. 3): Índice de refração dos vidros Aluminossilicato de Cálcio (CAS) em função da porcentagem em massa de sílica, (■) amostras CAS dopadas com Eu medido pelo método do ângulo de Brewster (neste trabalho) e (●) amostras CAS não dopadas medido no interferômetro de Michelson-Morley	26
Figura (4. 4): coeficiente térmico do índice de refração (dn/dT) em função da temperatura para as amostras LSCAS e CAS30.	28

LISTA DE TABELAS

Tabela (3. 1): Composição das amostras dopadas com Eu_2O_3 em porcentagem de massa.....	15
---	----

1 Introdução

Os materiais vítreos vêm despertando o interesse de muitos pesquisadores por apresentarem características notáveis, dentre as quais podemos destacar a alta transparência nas regiões visível e infra-vermelho do espectro eletromagnético, resistência a choque térmico e a capacidade de incorporar grande quantidade de dopantes, além da facilidade do processo de preparação e o baixo custo de produção. Os vidros, além de serem amplamente utilizados em dispositivos ópticos, como por exemplo, lentes, prisma e filtros, recentemente têm sido desenvolvidos na aplicação de meio ativo para laser de estado sólido, guias de onda, chaves ópticas e amplificadores ópticos^[2].

Hoje em dia podem-se encontrar diversos tipos de laser, que dependendo do seu meio ativo e potência podem ser classificados em diferentes categorias. Na medicina, na indústria e na pesquisa científica, utilizam amplamente laser de estado sólido que em sua maioria são cristais dopados com terras-raras ou metais de transição como meio ativo. Isto se deve ao fato de apresentarem parâmetros desejáveis como meio ativo para laser, tais como: grande eficiência quântica, alta difusividade térmica e baixo coeficiente de expansão. No entanto, cristais geralmente apresentam grande anisotropia em suas propriedades termo-ópticas, forte dependência com a temperatura destas propriedades, relativa dificuldade na produção de cristais com grandes dimensões e alto custo de produção, o que tem levado a busca de novos materiais para este fim^[1].

Tanto para utilização como meio ativo para laser quanto para utilização em janelas ópticas, fibra óptica para telecomunicação, telescópios, chaves-ópticas, ou qualquer sistema em que haja grandes variações de temperatura, é necessário conhecer as propriedades termo-ópticas dos vidros e cristais, visto que estas propriedades podem limitar o intervalo de temperatura de utilização de tais sistemas. Logo, torna-se necessário que o material que se deseja utilizar apresente determinados parâmetros físicos, como: grande região de transparência óptica, alta eficiência quântica de luminescência, alta difusividade térmica e condutividade térmica, grande valor de dureza, pequeno coeficiente térmico do caminho óptico e baixo coeficiente de expansão térmica^[2].

O coeficiente térmico do caminho óptico de um sistema (dS/dT) é um dos parâmetros mais importantes na caracterização e desenvolvimento destes novos materiais, uma vez que descrevem a defasagem na frente de onda da radiação eletromagnética ao passar por um meio submetido a uma variação térmica. Com as medidas do dS/dT podemos obter informações de grande importância para o desenvolvimento de novos materiais ópticos, tais como: índice de refração, coeficiente de expansão térmica, polarizabilidade eletrônica e coeficiente térmico do índice de refração (dn/dT).

Dentre as diversas técnicas utilizadas para a determinação do dS/dT uma das mais utilizadas é a Interferometria Óptica. A partir das descobertas de Thomas Young (1773-1829) e Augustin Jean Fresnel (1774-1862) a interferometria tem sido utilizada para diversos fins. Podemos citar, por exemplo, o interferômetro de Michelson-Morley que contribuiu enormemente para o aumento da precisão na determinação de caminhos ópticos, devido a sua enorme sensibilidade.

Para que se desenvolvam os materiais para as aplicações citadas acima torna-se necessário que se faça um amplo estudo em vidros dopados com terras- raras e metais de transição. Devido a isto o Grupo de Estudos dos Fenômenos Fototérmicos (GEFF) se dedica a essa linha de pesquisa a vários anos, trabalhando com vidros aluminosilicato de cálcio com baixo concentração de sílica (LSCAS), como também amostras com maior concentração de sílica, denominados aluminosilicato de cálcio (CAS).

Os vidros LSCAS, apresentam um conjunto de propriedades físicas interessantes para um meio ativo em laser de estado sólido, dentre estas propriedades podemos citar a janela de transparência óptica do ultravioleta ao infravermelho ($\sim 5\mu\text{m}$) quando preparado em vácuo, alta condutividade térmica, resistência a variações de temperatura e alta temperatura de transição vítrea. Porém, este vidro apresenta um alto valor do coeficiente térmico do caminho óptico (dS/dT), ou seja, propriedades que são indesejáveis para dispositivos ópticos. Isto faz com que busquemos um material que apresente a melhor combinação possível de propriedades térmicas, ópticas, termo-ópticas e espectroscópicas. Por isso estudamos os vidros CAS, tendo em vista que a sílica vítrea apresenta excelentes propriedades ópticas e baixo valor de dS/dT .

Este trabalho visa à caracterização de vidros aluminossilicato de cálcio com diferentes quantidades de sílica dopados com Európio (Eu_2O_3). Foram utilizadas as técnicas de interferometria de múltiplas reflexões e o método do ângulo de Brewster, das quais determinamos o Coeficiente Térmico do Caminho Óptico (dS/dT), o índice de refração (n). A partir destes parâmetros, e com o valor do coeficiente de expansão térmico linear (α) obtido em trabalhos anteriores^[1], foi calculado o coeficiente térmico do índice de refração (dn/dT).

Tanto para as medidas de dS/dT quanto para as de índice de refração utilizamos amostras de LSCAS com 7% de SiO_2 em massa e amostras CAS, onde aumentamos a concentração de sílica (SiO_2) em 5% para cada amostra variando esta concentração de 30% à 60%, dando assim, um total de oito amostras para as quais mantemos fixo a concentração do terra-rara Európio (Eu_2O_3). Para as medidas de dS/dT foram realizadas quatro varreduras de temperatura para cada amostra, enquanto que para o índice de refração medimos no mínimo dois pontos diferentes para cada amostra e tomamos como resultado a média para cada amostra.

Os resultados são analisados com base na alteração do número de oxigênios não ligados e possíveis mudanças estruturais provocadas pelo aumento da quantidade de sílica (SiO_2).

2 Fundamentação Teórica

2.1 Caminho Óptico e Coeficiente Térmico do Caminho Óptico

O caminho óptico (s), por definição, é a distância percorrida (l) por uma onda eletromagnética ao longo de um determinado caminho C , em um sistema óptico com índice de refração n , de forma que podemos expressá-lo da seguinte maneira:^[3]

$$s = \int_c n dl \quad (2.1)$$

O comprimento do caminho óptico pode se apresentar de diversas maneiras, tendo em vista que tal grandeza depende do sistema óptico em que está sendo medido. Para um sistema simples, com índice de refração n uniforme, em que um feixe de luz atravessa uma placa de material isotrópico, transparente e de espessura L , o caminho óptico pode ser expresso, por:

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

Quando provocamos uma variação no comprimento do caminho óptico, aumentando-se uniformemente a temperatura do meio, temos o que chamamos de coeficiente térmico do caminho óptico, que pode ser obtido derivando o caminho óptico s de um determinado sistema em relação à temperatura. Torna-se importante ressaltar que tanto o índice de refração do material quanto sua espessura dependem da temperatura. Para o sistema simples considerado acima, o coeficiente térmico do caminho óptico ds/dT é obtido derivando a equação (2.2) em relação a temperatura T , ou seja,

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

Dividindo a equação (2.3) por L , obtemos

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

Na qual podemos definir $\frac{dS}{dT} = \frac{1}{L} \frac{ds}{dT}$, e usando o coeficiente de expansão térmico linear $\alpha = \frac{1}{L} \frac{dL}{dT}$, podemos reescrever a equação (2.4) da seguinte forma

$$\frac{dS}{dT} = n\alpha + \frac{dn}{dT} \quad (2.5)$$

O coeficiente de expansão térmico de um determinado material é um fator de proporcionalidade que mede a razão entre a variação linear (superficial ou volumétrica) e o comprimento (área ou volume) inicial, em um dado intervalo de temperatura.

O coeficiente térmico do caminho óptico, dS/dT , é o parâmetro que descreve a defasagem da frente de onda ao passar por um meio submetido a uma variação de temperatura. Embora seja um dos parâmetros mais importantes na caracterização de materiais ópticos, o dS/dT não é uma propriedade intrínseca do material. Ele depende do tipo de sistema em que está sendo medido e de como a variação térmica é induzida. Se, por exemplo, a variação térmica induzida no material for gerada por um laser, produzindo calor em uma região bem localizada, o material sofre um aquecimento não uniforme, dependendo do perfil do laser, o que pode acarretar efeitos como *stress-óptico*, que deve ser incluído no cálculo da variação do caminho óptico dS/dT ^[2]. No entanto, se a variação térmica na amostra for induzida de maneira uniforme e a amostra puder expandir-se livremente, o termo do stress-óptico não existirá.

2.2 Índice de Refração (n)

O fenômeno da refração ocorre quando uma onda eletromagnética passa de um determinado meio para outro, sendo a velocidade de propagação desta onda diferente em cada meio. O índice de refração (n) é uma característica do meio e é dado pela razão entre a velocidade da onda eletromagnética no vácuo (c) pela sua velocidade no meio (v), ou seja:

$$n = \frac{c}{v} \quad (2.6)$$

Através dos conceitos do eletromagnetismo clássico, e a partir das equações de Maxwell, podemos associar o índice de refração com a constante dielétrica ϵ e a permeabilidade magnética relativa μ de um determinado meio, da seguinte forma^[4]:

$$n = \sqrt{\epsilon\mu} \quad (2.7)$$

Tendo em vista que, para materiais dielétricos, isotrópicos e não magnéticos, $\mu \approx 1$, logo:

$$n = \sqrt{\epsilon} \quad (2.8)$$

Que é denominada relação de Maxwell para o índice de refração^[4].

Conhecendo as relações macroscópicas e microscópicas dos materiais dielétricos, tais como, polarizabilidade, a susceptibilidade elétrica e suas dependências com o campo elétrico, podemos compreender a dependência entre o índice de refração e a temperatura.

2.3 Reflexão e transmissão para uma incidência oblíqua

Nesta seção vamos abordar a incidência oblíqua de uma onda plana numa interface de separação entre dois meios, na qual a onda incide com um ângulo arbitrário θ_I , com relação a reta normal, como mostrado na figura (2.1).

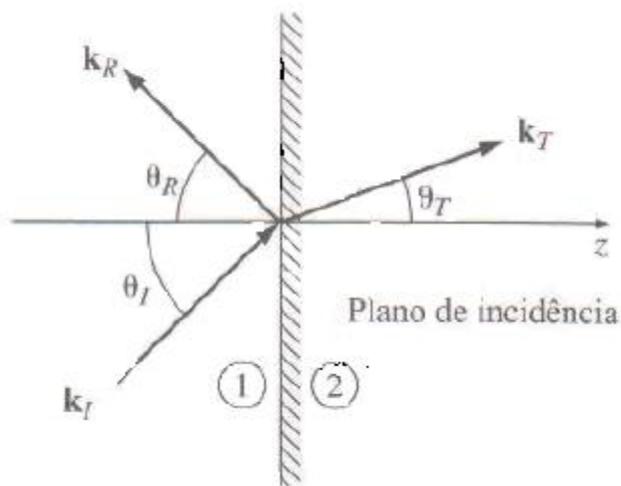


Figura (2. 1): Incidência oblíqua de uma onda eletromagnética plana numa superfície de separação entre dois meios^[4].

Na figura (2.1), k_I, k_R, k_T e $\theta_I, \theta_R, \theta_T$ são os vetores de onda e os ângulos incidente, refletido e transmitido, respectivamente. Nesta situação temos, para onda incidente:

$$\vec{E}_I(\vec{r}, t) = \tilde{E}_{oI} e^{i(\vec{k}_I \cdot \vec{r} - \omega t)} \quad ; \quad \vec{B}_I(\vec{r}, t) = \frac{1}{v_1} (\hat{k}_I \times \vec{E}_I) \quad (2.9)$$

Para onda refletida, temos:

$$\vec{E}_R(\vec{r}, t) = \tilde{E}_{oR} e^{i(\vec{k}_R \cdot \vec{r} - \omega t)} \quad ; \quad \vec{B}_R(\vec{r}, t) = \frac{1}{v_1} (\hat{k}_R \times \vec{E}_R) \quad (2.10)$$

Para onda transmitida, temos:

$$\vec{E}_T(\vec{r}, t) = \tilde{E}_{oT} e^{i(\vec{k}_T \cdot \vec{r} - \omega t)} \quad ; \quad \vec{B}_T(\vec{r}, t) = \frac{1}{v_2} (\hat{k}_T \times \vec{E}_T) \quad (2.11)$$

Sendo $\vec{E}_I, \vec{E}_R, \vec{E}_T$ e $\vec{B}_I, \vec{B}_R, \vec{B}_T$ os campos elétricos e magnéticos incidentes, refletidos e transmitidos, respectivamente. $\tilde{E}_{oI}, \tilde{E}_{oR}$ e \tilde{E}_{oT} são as amplitudes de onda complexa incidente, refletida e transmitida, respectivamente. Temos também, que v_1 e v_2 são as velocidade de propagação da radiação eletromagnética no meio 1 e no meio 2 e ω é a frequência angular.

Todas as três ondas possuem a mesma frequência angular ω , logo:

$$\omega = k_I v_1 = k_R v_1 = k_T v_2, \quad \text{ou} \quad k_I = k_R = \frac{v_2}{v_1} k_T = \frac{n_1}{n_2} k_T \quad (2.12)$$

Uma vez que $\omega = kv$ e $n = c/v$, por definição, onde n é o índice de refração do meio e c é a velocidade de propagação da onda eletromagnética no vácuo.

No ponto da superfície onde temos o raio incidente, transmitido e refletido, o campo elétrico deve ser único (a fase deve ser a mesma). Então os feixes devem estar no mesmo plano, logo:

$$e^{i(\vec{k}_I \cdot \vec{r} - \omega t)} + e^{i(\vec{k}_R \cdot \vec{r} - \omega t)} = e^{i(\vec{k}_T \cdot \vec{r} - \omega t)}, \quad \text{em } z = 0$$

O importante é notar que as dependências em x, y e t se limitam a expoentes. Devido às condições de contorno se manterem em todos os pontos do plano, e para todo o tempo, as exponenciais devem ser as mesmas

$$\vec{k}_I \cdot \vec{r} = \vec{k}_R \cdot \vec{r} = \vec{k}_T \cdot \vec{r} \quad \text{quando } z = 0$$

Ou

$$x(\vec{k}_I)_x + y(\vec{k}_I)_y = x(\vec{k}_R)_x + y(\vec{k}_R)_y = x(\vec{k}_T)_x + y(\vec{k}_T)_y \quad (2.13)$$

Para todo x e y .

Porém, isso só se aplica se as componentes forem separadamente iguais, pois se $x = 0$ teremos:

$$(k_I)_y = (k_R)_y = (k_T)_y \quad (2.14)$$

Enquanto que, para $y = 0$:

$$(k_I)_x = (k_R)_x = (k_T)_x \quad (2.15)$$

Disso concluímos que os vetores de onda incidente, refletido e transmitido formam um plano (chamado **plano de incidência**), que também inclui a normal (isto é conhecido como a **primeira lei da óptica geométrica**). Em outras palavras, isto implica que:

$$k_I \sin \theta_I = k_R \sin \theta_R = k_T \sin \theta_T \quad (2.16)$$

Todos os ângulos são medidos com relação a normal.

Dessa expressão, e da eq. 2.12 ($k_I = k_R$), podemos também derivar a **segunda lei da óptica geométrica** que diz, que o ângulo de incidência é igual ao ângulo de reflexão (lei da reflexão):

$$\theta_I = \theta_R \quad (2.17)$$

Para que as fases sejam as mesmas:

$$\frac{k_I}{k_T} = \frac{\sin\theta_T}{\sin\theta_I} \quad (2.18)$$

Lembrando que: $k_T = \frac{n_2}{n_1} k_I$, teremos:

$$\frac{n_1}{n_2} = \frac{\sin\theta_T}{\sin\theta_I} \Rightarrow n_1 \sin\theta_I = n_2 \sin\theta_2 \quad (2.19)$$

Relação que é conhecida como lei de Snell-Descartes ou terceira lei da óptica geométrica. Estas leis valem para qualquer tipo de onda.

Considerando as condições de contorno para os campos elétrico e magnético na interface^[4]:

$$\left\{ \begin{array}{l} (i) D_1^\perp - D_2^\perp = 0 \Rightarrow \varepsilon_1 E_1^\perp - \varepsilon_2 E_2^\perp = 0 \Rightarrow \varepsilon_1 (\tilde{E}_{oI}^\perp + \tilde{E}_{oR}^\perp)_{\hat{z}} = \varepsilon_2 (\tilde{E}_{oT}^\perp)_{\hat{z}} \\ (ii) B_1^\perp = B_2^\perp \Rightarrow (\tilde{B}_{oI} + \tilde{B}_{oR})_{\hat{z}} = (\tilde{B}_{oT})_{\hat{z}} \\ (iii) E_1^\parallel = E_2^\parallel \Rightarrow (\tilde{E}_{oI} + \tilde{E}_{oR})_{\hat{x},\hat{y}} = (\tilde{E}_{oT})_{\hat{x},\hat{y}} \\ (iv) H_1^\parallel = H_2^\parallel \Rightarrow \frac{1}{\mu_1} B_1^\parallel = \frac{1}{\mu_2} B_2^\parallel \Rightarrow \frac{1}{\mu_1} (\tilde{B}_{oI} + \tilde{B}_{oR})_{\hat{x},\hat{y}} = \frac{1}{\mu_2} (\tilde{B}_{oT})_{\hat{x},\hat{y}} \end{array} \right.$$

Nas quais, $\tilde{B}_o = \frac{1}{v} (\hat{k} \times \tilde{E}_o)$, D é o deslocamento elétrico, H é conhecido como campo auxiliar, μ é permeabilidade magnética relativa do meio e ε é a constante dielétrica do meio. A terminologia \perp e \parallel , significa perpendicular e paralelo ao plano de incidência, respectivamente.

Supondo agora que a polarização da onda incidente seja *paralela* ao plano de incidência, também teremos que as ondas refletida e transmitida são polarizadas nesse plano, como pode ser visto na figura (2.2).

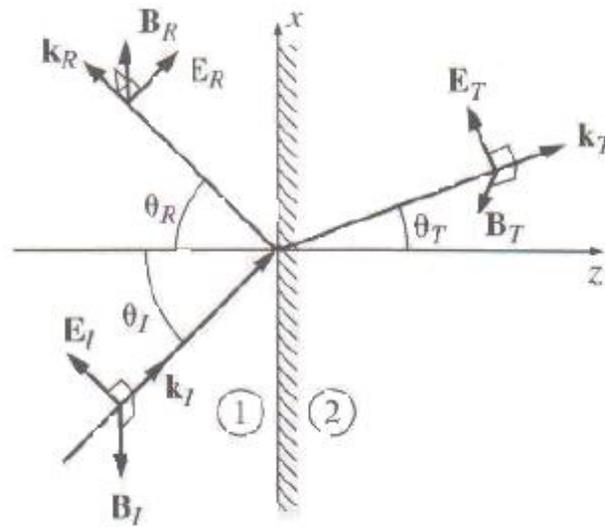


Figura (2. 2): Onda com o campo elétrico polarizado paralelamente ao plano de incidência^[4].

Na figura (2.2), tomamos o campo elétrico orientado no plano xz , enquanto que o campo magnético orienta-se na direção y .

Aplicando as condições de contorno, lembrando que os fatores exponenciais que aparecem nos campos se cancelam, teremos:

De (i):

$$\varepsilon_1(\tilde{E}_{oI} + \tilde{E}_{oR}) \cdot \hat{k} = \varepsilon_2 \tilde{E}_{oT} \cdot \hat{k} \quad (2.20)$$

Ou

$$\varepsilon_1(-\tilde{E}_{oI} \sin\theta_I + \tilde{E}_{oR} \sin\theta_R) = \varepsilon_2(-\tilde{E}_{oT} \sin\theta_T) \quad (2.21)$$

A condição (ii) vai a zero, uma vez que o campo magnético não está na componente z , e de (iii), temos:

$$\tilde{E}_{oI} \cos\theta_I + \tilde{E}_{oR} \cos\theta_R = \tilde{E}_{oT} \cos\theta_T \quad (2.22)$$

Da condição (iv), teremos:

$$\frac{1}{\mu_1 v_1} (\tilde{E}_{oI} - \tilde{E}_{oR}) = \frac{1}{\mu_2 v_2} \tilde{E}_{oT} \quad (2.23)$$

Substituindo (2.17) e (2.19) em (2.21), teremos:

$$\tilde{E}_{oI} - \tilde{E}_{oR} = \frac{\varepsilon_2 n_1}{\varepsilon_1 n_2} \tilde{E}_{oT} \quad (2.24)$$

Sabendo que a velocidade da onda eletromagnética pode ser dada por $v = \frac{1}{\sqrt{\varepsilon\mu}}$, então $\varepsilon = \frac{1}{v^2\mu}$, e assim teremos:

$$\tilde{E}_{oI} - \tilde{E}_{oR} = \frac{v_1^2 \mu_1 n_1}{v_2^2 \mu_2 n_2} \tilde{E}_{oT} \quad (2.25)$$

Lembrando que $n = c/v$, então:

$$\tilde{E}_{oI} - \tilde{E}_{oR} = \frac{v_1 \mu_1}{v_2 \mu_2} \tilde{E}_{oT} \Rightarrow \tilde{E}_{oI} - \tilde{E}_{oR} = \beta \tilde{E}_{oT} \quad (2.26)$$

Na qual o parâmetro β está relacionado com a permeabilidade magnética relativa μ e do índice de refração de cada meio através da seguinte relação: $\beta = \frac{\mu_1 v_1}{\mu_2 v_2} = \frac{\mu_1 n_2}{\mu_2 n_1}$.

Da condição (iii), usando a lei da reflexão, podemos escrever:

$$\tilde{E}_{oI} + \tilde{E}_{oR} = \frac{\cos\theta_T}{\cos\theta_I} \tilde{E}_{oT} \Rightarrow \tilde{E}_{oI} + \tilde{E}_{oR} = \alpha \tilde{E}_{oT} \quad (2.27)$$

Onde o parâmetro α depende do ângulo transmitido θ_T e incidente θ_I e pode ser expresso da seguinte forma: $\alpha = \frac{\cos\theta_T}{\cos\theta_I}$.

Formando, assim, um conjunto de equações:

$$\begin{cases} \tilde{E}_{oI} - \tilde{E}_{oR} = \beta \tilde{E}_{oT} \\ \tilde{E}_{oI} + \tilde{E}_{oR} = \alpha \tilde{E}_{oT} \end{cases}$$

Cuja solução é:

$$\tilde{E}_{oR} = \left(\frac{\alpha - \beta}{\alpha + \beta} \right) \tilde{E}_{oI} \quad ; \quad \tilde{E}_{oT} = \left(\frac{2}{\alpha + \beta} \right) \tilde{E}_{oI}. \quad (2.28)$$

Essas equações são conhecidas como **equações de Fresnel**, para o caso de polarização no plano de incidência. A onda transmitida está sempre em fase com a onda incidente, mas quando $\beta < \alpha$ a onda refletida tem uma defasagem de 180° com relação a onda incidente. Além disso, as amplitudes das ondas refletida e transmitida dependem do ângulo de incidência, já que:

$$\alpha = \frac{\cos\theta_T}{\cos\theta_I} \quad (2.29)$$

Usando a lei de Snell, pode ser reescrita da seguinte forma:

$$\alpha = \frac{\sqrt{1 - \left(\frac{n_1}{n_2}\right)^2 \sin^2\theta_I}}{\cos\theta_I} \quad (2.30)$$

De onde podemos ver que quando $\theta_I = 0$, ou seja, quando tivermos uma incidência normal, $\alpha = 1$. Quando a onda tem uma incidência rasante, ou seja, $\theta_I = 90^\circ$, α diverge e a onda é completamente refletida.

Analisando a expressão: $\tilde{E}_{oR} = \left(\frac{\alpha - \beta}{\alpha + \beta}\right) \tilde{E}_{oI}$, vemos que, para determinados valores dos parâmetros α e β o campo refletido \tilde{E}_{oR} pode se anular. Isso acontece quando $\alpha = \beta$, ou seja:

$$\frac{\sqrt{1 - \left(\frac{n_1}{n_2}\right)^2 \sin^2\theta_I}}{\cos\theta_I} = \beta \quad (2.31)$$

Ou, então:

$$\sin^2\theta_B = \frac{\beta^2 - 1}{\beta^2 - \left(\frac{n_1}{n_2}\right)^2} \quad (2.32)$$

Onde o ângulo θ_B é conhecido como **ângulo de Brewster**.

Quando uma onda linearmente polarizada incide com um ângulo igual ao ângulo de Brewster (θ_B), se ela for polarizada de modo que o campo elétrico esteja numa direção paralela ao plano de incidência, a onda será totalmente transmitida, não havendo onda refletida. Assim quando uma onda não polarizada incide numa superfície com ângulo θ_B , a onda refletida é polarizada na direção perpendicular à superfície, o que é conhecido como polarização por reflexão.

Para um caso particular, onde $\mu_1 \sim \mu_2 \sim \mu_0$, então $\beta \simeq \frac{n_2}{n_1}$, $\sin^2 \theta_B \simeq \frac{\beta^2}{(1+\beta^2)}$, e, portanto:

$$\operatorname{tg} \theta_B \cong \frac{n_2}{n_1} \quad (2.33)$$

É interessante notar que, nesse limite, o ângulo entre o feixe incidente e o transmitido é de 90° .

O mesmo pode ser feito para uma onda incidente polarizada perpendicularmente ao plano de incidência. Vemos que podemos obter o seguinte conjunto de equações^[5]:

$$\begin{cases} \tilde{E}_{oI} + \tilde{E}_{oR} = \tilde{E}_{oT} \\ \tilde{E}_{oI} - \tilde{E}_{oR} = \alpha\beta\tilde{E}_{oT} \end{cases}$$

Cuja solução pode ser expressa da seguinte forma^[5]:

$$\tilde{E}_{oR} = \left(\frac{1 - \alpha\beta}{1 + \alpha\beta} \right) \tilde{E}_{oI} \quad ; \quad \tilde{E}_{oT} = \left(\frac{2}{1 + \alpha\beta} \right) \tilde{E}_{oI}. \quad (2.34)$$

Analisando as equações (2.34), vemos que quando a onda incidente tem polarização perpendicular ao plano de incidência, ocorre reflexão em qualquer ângulo, não havendo um ângulo de Brewster para essa situação. Neste caso em θ_B existe onda refletida e transmitida, ao contrário do que ocorre quando o campo elétrico é paralelo a este plano.

3 Amostras Utilizadas e Técnicas de Caracterização

3.1 Amostras Utilizadas

Neste trabalho estudamos amostras de Alumino Silicato de Cálcio dopados com o íon terra-rara Európio (Eu_2O_3), variando a concentração de Sílica (SiO_2) em porcentagem de massa. As amostras foram preparadas pelo aluno de doutorado José Renato Viana, utilizando um forno a vácuo construído no nosso grupo com a colaboração do Prof. Dr. Juraci A. Sampaio. A figura (3.1) mostra uma foto do forno e um esquema de seus constituintes^[6].

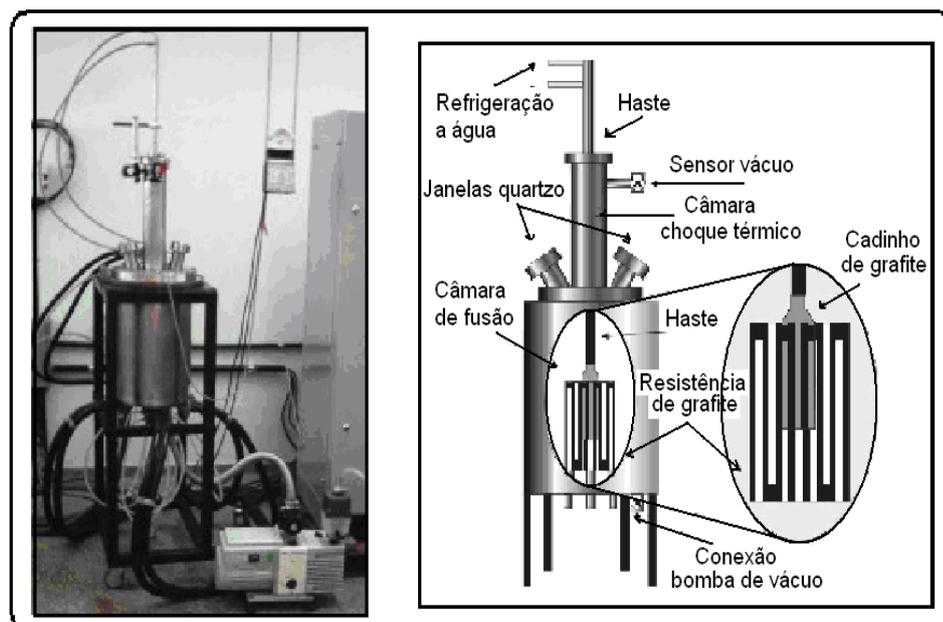


Figura (3. 1): Foto do forno (á esquerda), ilustração de seus constituintes (á direita).

O motivo de prepararmos as amostras em um forno a vácuo é que este nos permite eliminar a banda de absorção do vidro presente entre 2,8 e 3,5 μm , resultado da existência de hidroxila (OH^-) na estrutura, assim como, um melhor controle das

condições de temperatura e pressão durante o preparo, o que garante uma melhor qualidade dos vidros obtidos^[8].

Para produção das amostras, inserimos os reagentes homogeneizados em um cadinho de grafite o qual está inserido em um local cercado por uma resistência também de grafite dentro da câmara de fusão. Para fundirmos o material, aumentamos a temperatura lentamente até sua temperatura de fusão através do aumento da corrente elétrica que passa pela resistência. Após atingida a temperatura de fusão da amostra esta é mantida constante durante 1h30min, a fim de eliminar todas as possíveis bolhas existentes, para em seguida o cadinho ser levado rapidamente até a câmara de choque térmico, onde permanece em torno de seis a oito minutos para em seguida retornar a câmara de fusão com a corrente já desligada, para tratamento térmico de forma que minimizemos o stress mecânico causado pelo choque térmico.

Na tabela (3.1) a seguir apresentamos a nomenclatura das amostras utilizadas neste trabalho, assim como as concentrações em massa de cada constituinte para cada amostra.

AMOSTRAS	COMPOSIÇÃO (% EM MASSA)				
	CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	Eu ₂ O ₃
LSCAS	44,7	38,7	7	4,1	2,5
CAS30	35,07	29,17	29,1	4,1	2,5
CAS35	32,67	26,56	34,17	4,1	2,5
CAS40	30,17	24,1	30,17	4,1	2,5
CAS45	27,67	21,16	44,16	4,1	2,5
CAS50	25,06	19,16	49,16	4,1	2,5
CAS55	22,57	16,67	54,16	4,1	2,5
CAS60	20,07	14,17	59,16	4,1	2,5

Tabela (3. 1): Composição das amostras dopadas com Eu₂O₃ em porcentagem de massa.

3.2 Técnicas de Caracterização

Nas próximas seções serão apresentadas as técnicas de caracterização experimentais utilizadas neste trabalho, descrevendo a montagem experimental e os métodos utilizados para a realização das medidas de dS/dT e índice de refração.

3.3 Interferometria Óptica de Múltiplas Reflexões

As medidas do coeficiente térmico do caminho óptico foram realizadas utilizando um interferômetro de múltiplas reflexões cuja configuração experimental é mostrada na figura (3.2), ressaltamos a importância de ter as superfícies das amostras bem paralelas para que ocorra o fenômeno, como mostraremos adiante.

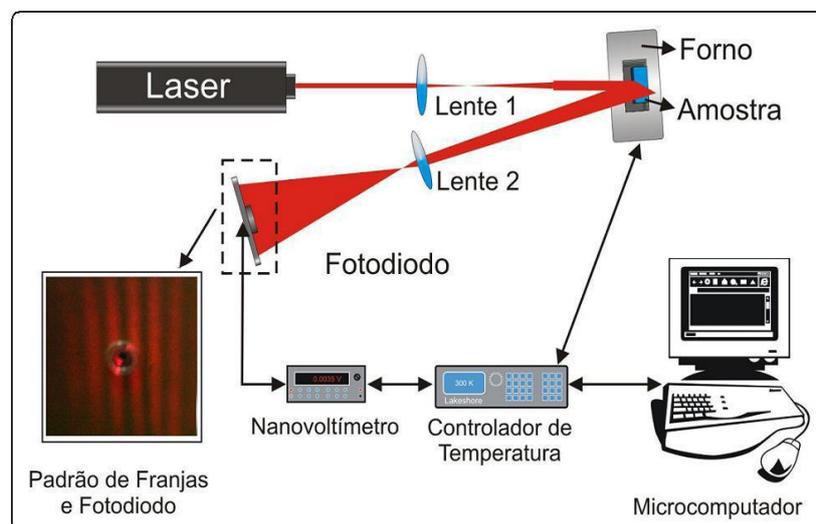


Figura (3. 2): Esquema da montagem experimental para as medidas de interferometria de múltiplas reflexões^[2: 8;9].

Para esta montagem utilizamos um laser de He-Ne ($\lambda = 632,8\text{nm}$) não polarizado com potência de 3mW, o feixe de laser passa pela lente convergente de foco 10cm (Lente 1) colocada a 15cm do laser, de modo que o feixe seja expandido até atingir a

amostra que esta a 30cm da Lente 1. O feixe incide quase perpendicular ($\theta = 0,8^\circ$) à superfície da amostra de modo que a reflexão da primeira superfície da amostra venha interferir com a reflexão da segunda superfície. Estas reflexões são expandidas pela lente convergente de foco 3cm (Lente 2), até atingir o fotodiodo de 3mm de diâmetro colocado a uma distancia de 20cm da Lente 2^[8].

A amostra é colocada dentro de um forno resistivo, que é aquecido a uma taxa de $1^\circ\text{C}/\text{min}$, através de um controlador de temperatura (Lakeshore – mod.340), utilizando como sensor um PT-100. Uma variação de temperatura na amostra produz um deslocamento de máximos e mínimos de intensidade das franjas de interferência, que são detectadas pelo fotodiodo e transmitidas a um micro voltímetro (Agilent, mod. 34401A) para por fim serem enviadas ao computador para análise. As medidas foram realizadas com a temperatura variando desde temperatura ambiente (em torno de 25°C) até 180°C .

Para que ocorra interferência entre as reflexões das superfícies da amostra, esta deve ter suas superfícies paralelas com precisão na ordem do comprimento de onda do laser incidente. Portanto as amostras foram cortadas e polidas de modo que suas superfícies ficassem paralelas.

O feixe de laser ao incidir na amostra é parcialmente refletido e refratado pela primeira superfície da amostra, o feixe refratado propaga-se pela amostra até ser refletido novamente pela segunda superfície da amostra conforme mostrado na figura (3.3).

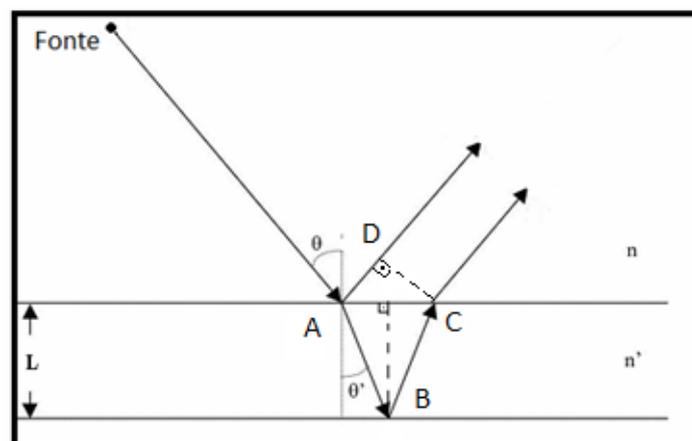


Figura (3. 3): Placa plana e paralela, com um feixe de luz monocromático que após incidir na primeira e na segunda superfície gera uma figura de interferência^[10].

Da figura (3.3), θ é o ângulo de incidência da luz na amostra, θ' é o ângulo de refração em relação à normal, n é o índice de refração do ar, n' é o índice de refração da amostra e L a espessura da amostra.

Podemos obter a diferença de caminho óptico (ΔS) entre os feixes refletidos na primeira e segunda superfície da amostra através da seguinte relação:

$$\Delta S = n'(AB + BC) - nAD \quad (3.1)$$

Onde podemos definir:

$$AB = BC = \frac{L}{\cos \theta'} \quad (3.2)$$

e

$$AD = AC \sin \theta = 2L \tan \theta' \sin \theta \quad (3.3)$$

Utilizando a Lei de Snell-Descartes, que estabelece a relação entre o feixe incidente e refratado $n' \cdot \sin \theta' = n \cdot \sin \theta$, juntamente com as equações (3.1), (3.2) e (3.3) obtemos:

$$\Delta S = 2nL \cos \theta \quad (3.4)$$

Como dito anteriormente, uma variação da temperatura na amostra provoca um deslocamento dos máximos e mínimos de intensidade das franjas de interferência, em decorrência da mudança do caminho óptico com a temperatura, gerando assim, a variação na diferença de potencial do fotodiodo. Na figura (3.4), mostramos o sinal no fotodiodo em função da temperatura para uma amostra com 30% de SiO₂, que foi utilizada neste trabalho, onde vemos os máximos e mínimos de intensidade da luz refletida.

Esta variação da intensidade no padrão das franjas para o caso de máximos e mínimos de intensidade pode ser expressa, por:

$$2nL \cos \theta = m\lambda \quad (3.5)$$

onde m é o número de ordem das franjas de interferência, sendo $m = 0, 1, 2, \dots$ para máximos e $m = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \dots$ para mínimos e λ o comprimento de onda do laser que é $\lambda \approx \Delta S$ ^[11].

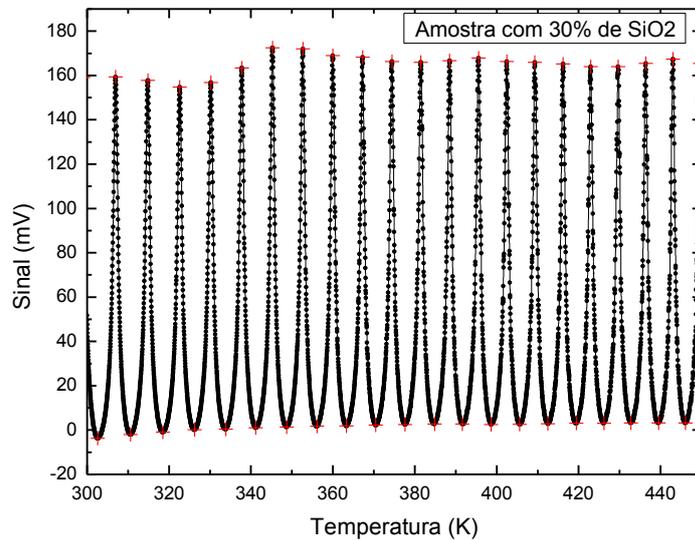


Figura (3.4): Sinal (d.d.p.) no fotodiodo em função da temperatura para amostra com 30% de SiO₂.

Considerando o ângulo de incidência θ muito pequeno tal que $\cos\theta \approx 1$, então a equação (3.5) fica:

$$\Delta S = 2nL = \lambda m \quad (3.6)$$

Como para um sistema homogêneo $s = nL = \Delta S/2$, temos:

$$s = nL = \frac{\lambda}{2} m \quad (3.7)$$

Ao derivarmos a equação (3.7) em função da temperatura, obtemos^[9]:

$$\frac{ds}{dT} = L \frac{dn}{dT} + n \frac{dL}{dT} = \frac{\lambda}{2} \frac{dm}{dT} \quad (3.8)$$

onde, dm é o número de franjas que passam pelo detector no intervalo de temperatura dT .

Podemos também, através do sinal em função da temperatura, obter os valores das temperaturas onde ocorrem os máximos e mínimos de interferência. Com estes dados, construímos o gráfico do número m (de máximos e mínimos) em função da temperatura, como pode ser visto na figura (3.5), a seguir.

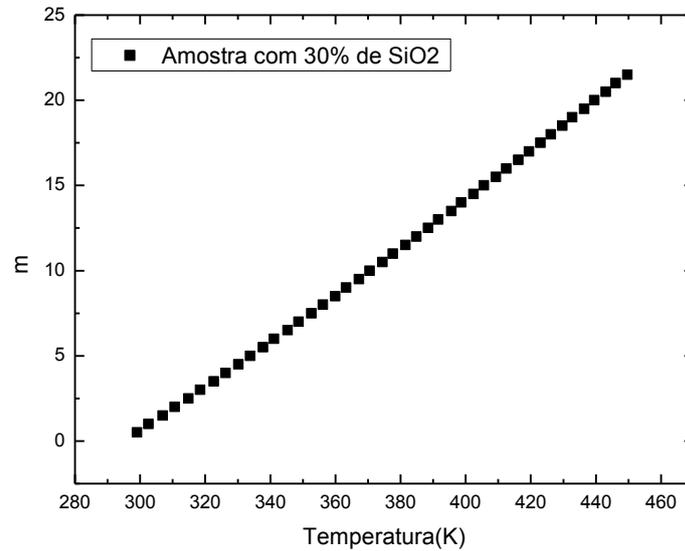


Figura (3. 5): Número de máximos e mínimos (m) em função da temperatura obtido na medida de dS/dT para amostra com 30% de SiO_2 .

Com os valores de m em função da temperatura, obtemos o dm/dT . Dividindo a equação (3.8) pela espessura L , obtemos:

$$\frac{1}{L} \frac{ds}{dT} = \frac{dn}{dT} + \frac{n}{L} \frac{dL}{dT} = \frac{\lambda}{2L} \frac{dm}{dT} \quad (3.9)$$

Dizendo que:

$$\frac{dS}{dT} = \frac{1}{L} \frac{ds}{dT}; \quad e \quad \alpha = \frac{1}{L} \frac{dL}{dT} \quad (3.10)$$

onde α é o coeficiente térmico de expansão linear na direção do feixe de laser incidente.

Substituindo as equações (3.10) em (3.9), obtemos:

$$\frac{dS}{dT} = \frac{dn}{dT} + n\alpha = \frac{\lambda}{2L} \frac{dm}{dT} \quad (3.11)$$

A relação (3.11) nos diz que a variação no caminho óptico induzida por uma variação térmica do sistema $\left(\frac{dS}{dT}\right)$ depende do índice de refração n , do coeficiente de expansão térmica α , e do coeficiente térmico do índice de refração $\left(\frac{dn}{dT}\right)$ [3;11]. Podemos ainda através das equações (3.10) e (3.11) expressar a variação do caminho óptico da seguinte forma:

$$\frac{1}{L} \frac{dS}{dT} = \frac{dn}{dT} + n\alpha = \frac{\lambda}{2L} \frac{dm}{dT} = \frac{dS}{dT} \quad (3.12)$$

Por fim, a partir dos valores do dS/dT , α e n , calculamos os valores do coeficiente térmico do índice de refração dn/dT , através da seguinte relação:

$$\frac{dn}{dT} = \frac{dS}{dT} - n\alpha \quad (3.13)$$

3.4 Método do Ângulo de Brewster

O índice de refração foi determinado pelo método do ângulo de Brewster. Este método se baseia no fato de haver um ângulo para o qual a luz com determinada polarização não é refletida, o que resulta num máximo de transmissão para a determinada polarização. Esse ângulo está relacionado com o índice de refração dos materiais e é conhecido como o ângulo de Brewster.

Como visto anteriormente, a relação entre o ângulo de Brewster e o índice de refração dada pela equação (2.33) é dada por^[4;9]:

$$\tan\theta_B = \frac{n_2}{n_1}$$

onde, θ_B é o ângulo de Brewster ou ângulo de polarização, para o qual ocorre o mínimo de reflexão do laser.

Para o caso onde o meio 1 é o ar ($n_1 = 1$) e o meio 2 tem índice de refração $n_2 = n$, teremos:

$$\tan\theta_B = n \quad (3.14)$$

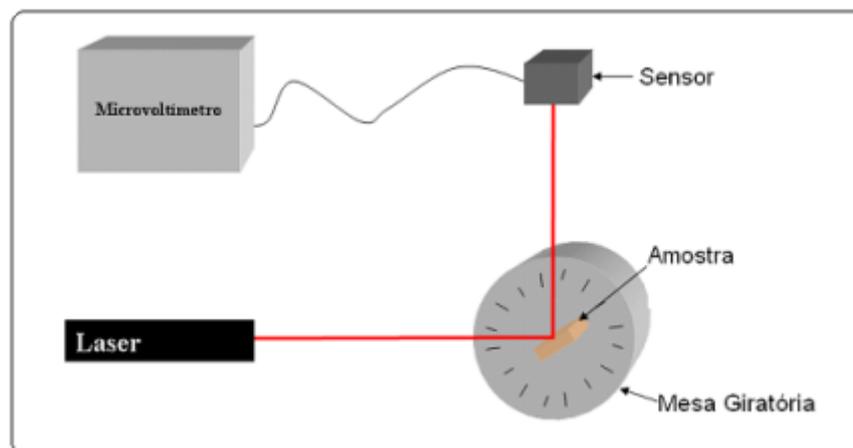


Figura (3. 6): Esquema da montagem utilizada para as medidas do índice de refração^[9].

Na figura (3.6) mostramos um esquema da montagem utilizada para realização das medidas, na qual utilizamos um laser de He-Ne com comprimento de onda de 632,8 nm. A metodologia utilizada para realização das medias foi a seguinte: posicionávamos a amostra na mesa giratória de forma que pudéssemos garantir que a primeira superfície da amostra, que ficava de frente para o laser, estivesse sempre a uma mesma distância do laser para todas as medidas. Em seguida girávamos a mesa no sentido horário e acompanhávamos a intensidade do feixe refletido pela amostra de forma a estimar o ângulo para o qual a intensidade do feixe de laser refletido era mínima. Fazíamos uma varredura minuciosa da intensidade do laser refletido em função do ângulo de incidência, em torno deste ponto. O mesmo era feito girando a mesa giratória no sentido anti-horário.

As medidas tanto no sentido horário quanto no sentido anti-horário, quando ajustadas, geram uma parábola com um ponto de mínimo. Quando colocamos as duas medidas num mesmo gráfico vemos que os pontos de mínimos podem estar deslocados, o que se deve ao posicionamento inicial da amostra. Devemos ajustar estes mínimos,

somando ou subtraindo sempre uma mesma quantidade de ambas as medidas na grandeza da coordenada x, de forma que os mínimos coincidam num mesmo ponto. Na figura (3.7), mostramos um exemplo de tais medidas para uma amostra padrão de Quartzo.

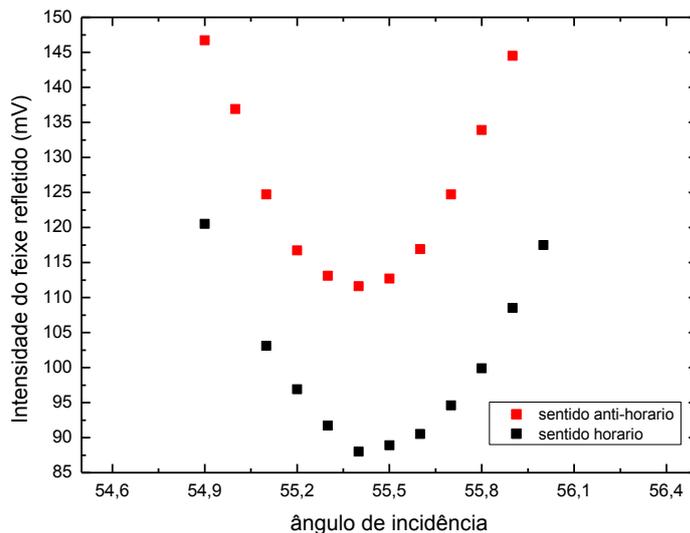


Figura (3. 7): Intensidade do feixe refletido em função do ângulo de incidência, realizada no sentido horário e anti-horário para uma amostra padrão de Quartzo.

Com as curvas ajustadas (sobrepostas), calculávamos a derivada numérica de cada curva e tomávamos o ponto (ângulo) no qual esta derivada se anula para determinarmos o ponto de mínimo, que na realidade era o ângulo de Brewster. Sabendo o ângulo de Brewster, utilizamos a equação (3.14) para calcularmos o índice de refração da amostra.

Enfatizamos a importância das medidas serem realizadas em ambiente com pouquíssima iluminação de forma que apenas a reflexão do feixe de laser incida no sensor e que a amostra esteja bem polida. Entretanto, não deve estar paralela para que se consiga apenas a reflexão do feixe laser da primeira superfície incidindo no sensor.

4 Resultados e Discussão

Para as medidas de dS/dT , em cada amostra foram realizadas quatro varreduras de temperatura para uma melhor garantia dos resultados. Os dados obtidos em cada medida, para determinada amostra, foram ajustados e colocados em um mesmo gráfico onde podemos observar o comportamento do dS/dT , como exemplificado na figura (4.1) para a amostra com 30% de SiO_2 .

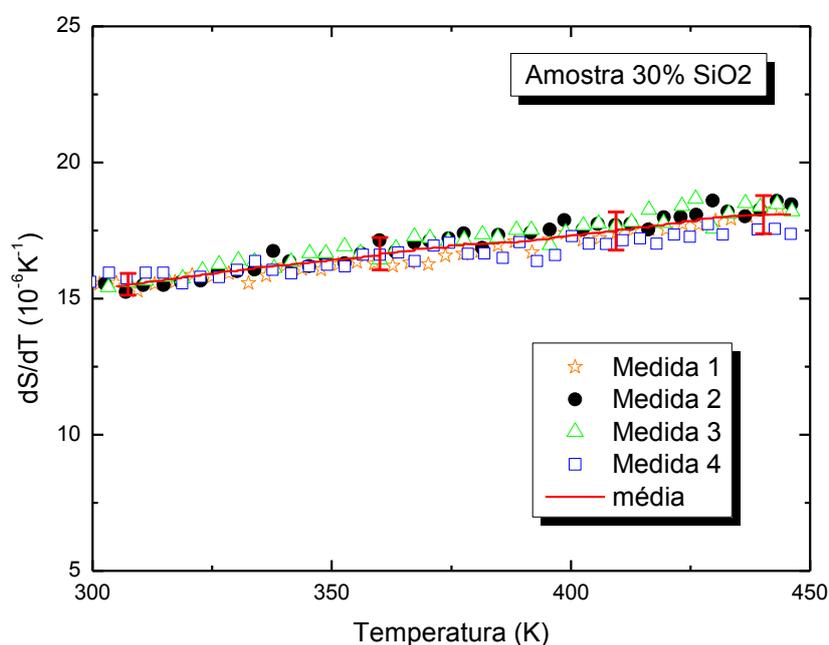


Figura (4. 1): Comportamento do dS/dT em função da temperatura para a amostra com 30% de SiO_2 .

A partir dos resultados obtidos para as quatro medidas calculamos o valor médio de dS/dT em cada temperatura, cujo resultado é representado pela linha na figura (4.1). A partir deste procedimento podemos também avaliar o desvio (incerteza) nos valores de dS/dT , representados pelas barras de erros na figura (4.1), o qual foi estimado em $\pm 0,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ em temperatura ambiente e $\pm 0,7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ para $T = 450\text{K}$, ou seja temos uma incerteza da ordem de 4%.

O mesmo procedimento foi realizado para as demais amostras, e o comportamento do dS/dT em função da temperatura para as diferentes quantidades de Silica é mostrado na figura (4.2).

Neste gráfico podemos observar uma redução do dS/dT para amostras com maior quantidade de SiO_2 , para concentrações em torno de 35% os valores do dS/dT variam de $15 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ a $18 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$, enquanto para amostra com 50% de SiO_2 o dS/dT varia de $12,5 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ a $15,5 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$, quando a temperatura é aumentada de ambiente para 450K.

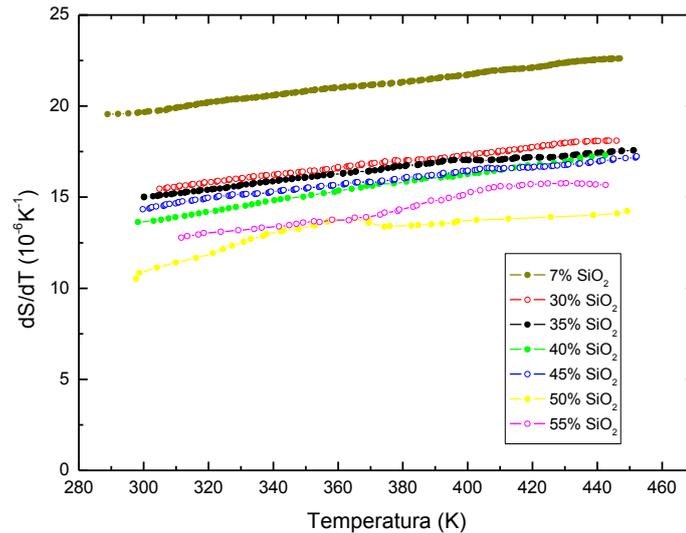


Figura (4. 2): Comportamento de dS/dT em função da temperatura para diferentes concentrações de SiO_2 .

O comportamento do dS/dT para amostras de 50% e 55% de SiO_2 mostraram um comportamento diferente das demais amostras, isto se deve ao fato das amostras apresentarem muitas estrias perdendo a qualidade óptica e dificultando as medidas.

O conhecimento do comportamento de dS/dT para um determinado material que se deseja usar como, por exemplo, meio ativo para laser de estado sólido é de grande importância uma vez que este parâmetro é quem descreve a defasagem da frente de onda da radiação eletromagnética ao passar por um meio submetido a uma variação de temperatura^[3]. No entanto, como mencionado anteriormente dS/dT não é um parâmetro intrínseco do material, depende da trajetória seguida pela onda no interior da amostra, da variação de temperatura do material, do aquecimento ser uniforme ou apresentar um gradiente, etc.

Assim, apesar do dS/dT refletir as alterações nas propriedades termo-ópticas das amostras, para uma melhor caracterização destas é importante determinar os parâmetros

intrínsecos (n , dn/dT e α) de modo que o dS/dT para outras configurações pode ser calculado.

Na figura (4.3) mostramos os valores do índice de refração para nossas amostras em função da porcentagem em massa de sílica, os quais foram obtidos utilizando o método do ângulo de Brewster, descrito no capítulo 3. Os valores obtidos são uma média de, no mínimo, duas medidas realizadas em pontos diferentes da amostra.

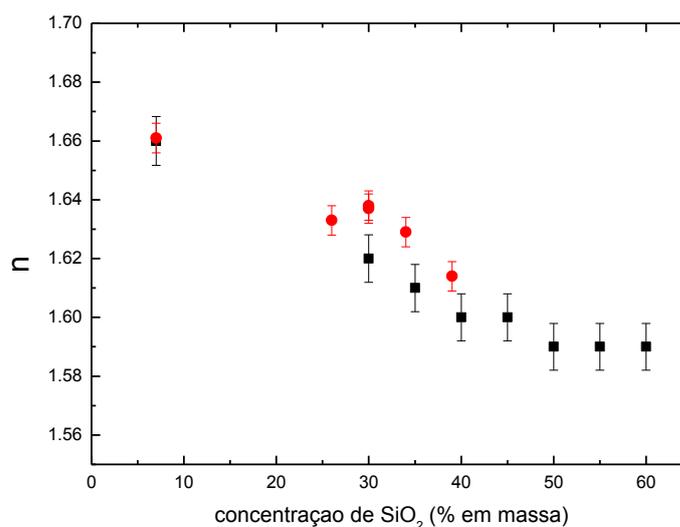


Figura (4. 3): Índice de refração dos vidros Aluminossilicato de Cálcio (CAS) em função da porcentagem em massa de sílica, (■) amostras CAS dopadas com Eu medido pelo método do ângulo de Brewster (neste trabalho) e (●) amostras CAS não dopadas medido no interferômetro de Michelson-Morley^[7].

Nesta figura apresentamos também os valores para o índice de refração obtidos para algumas amostras do vidro CAS base (não dopados), medidos através do interferômetro de Michelson-Morley^[7], na qual podemos observar a boa concordância entre ambos os métodos, e que as mudanças nos valores de n é governada, principalmente, pela quantidade de SiO₂ do vidro e não pela presença do dopante.

Podemos ver que o índice de refração diminui conforme aumentamos a concentração de sílica. Trabalhos anteriores mostram que esta diminuição do índice de refração pode estar relacionada com o número de oxigênios não ligados^[9].

A adição de SiO₂ diminui o número de oxigênios não ligados (NBO: nonbridging oxygen) por tetraedro de AlO₄ (T), conforme reportaram Dutt et al^[12] através de um modelo estrutural para o vidro aluminossilicato de cálcio com baixa concentração de

sílica. Utilizando o modelo estrutural proposto pelos autores, podemos estimar a razão NBO/T dado por:

$$\frac{NBO}{T} = \frac{2[Ca] - [Al]}{[Si] + [Al]} \quad (4.1)$$

Na qual as quantidades entre colchetes representam as concentrações dos constituintes.

Usando tal modelo podemos inferir que, com o aumento da quantidade de SiO₂, o número de oxigênios não ligados diminui e como estes são mais polarizáveis do que oxigênios ligados, as alterações na composição resultam na diminuição da polarizabilidade eletrônica e podem reduzir o índice de refração^[13].

Podemos relacionar o índice de refração (n) com a polarizabilidade eletrônica (γ) através das equações de Lorentz – Lorenz:

$$\gamma = \frac{3}{4\pi N} \left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right) \quad (4.2)$$

Na qual N é o número de átomos por unidade de volume.

Esta equação nos dá uma relação direta entre a polarizabilidade (γ) e o índice de refração (n), de modo que, quando diminuirmos um o outro também diminui, fato este observado em nossas medidas.

Conhecendo o comportamento do índice de refração em temperatura ambiente, do dS/dT e o coeficiente de expansão térmica (α) das amostras, podemos verificar o comportamento do índice de refração com a variação da temperatura (dn/dT), através da relação (3.13).

Fizemos o cálculo do dn/dT para as amostras com 7% (LSCAS) e 30% (CAS30) de SiO₂, utilizando os valores do dS/dT e do índice de refração n medidos anteriormente, e para o coeficiente de expansão térmica (α) utilizamos os valores de $8,7 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ e $7,7 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ para as amostras LSCAS e CAS30, respectivamente. Valores estes obtidos no trabalho de conclusão de curso do aluno Marcelo Sandrini^[1], os quais foram medidos utilizando um dilatômetro comercial marca Netzsch, modelo DIL 402 PC/4, disponível na Central de Análises Avançadas de Materiais (CAM) do Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa (COMCAP) / UEM.

O comportamento do dn/dT em função da temperatura é mostrado na figura (4.4) a seguir, na qual podemos verificar que o comportamento do dn/dT é similar ao do dS/dT , mostrando um aumento linear com a temperatura e a redução dos valores com o aumento da quantidade de sílica.

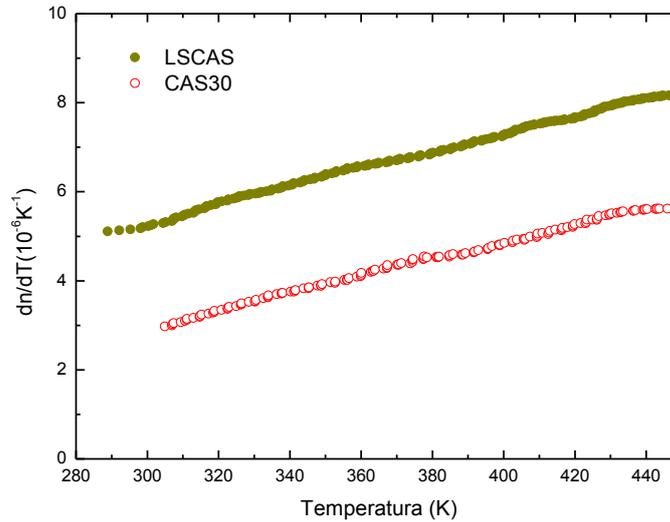


Figura (4. 4): coeficiente térmico do índice de refração (dn/dT) em função da temperatura para as amostras LSCAS e CAS30.

Derivando a expressão de Lorentz – Lorenz (equação 4.2) com relação a temperatura, obtém-se:^[7;10]

$$\frac{dn}{dT} = \frac{(n^2+2)(n^2-1)}{6n} \left[\frac{1}{\gamma} \frac{d\gamma}{dT} + \frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dT} \right] = \frac{(n^2+2)(n^2-1)}{6n} (\varphi - \beta) \quad (4.3)$$

Na qual φ é o coeficiente térmico da polarizabilidade e β o coeficiente de expansão térmica volumétrica, que para materiais isotrópicos pode ser escrito como $\beta = 2\alpha$.

Assim, as mudanças nos valores de dn/dT são governadas pela diferença entre estes dois fatores ($\varphi-\beta$), como o coeficiente de expansão térmica é reduzido com o aumento da sílica, a redução em dn/dT revela a diminuição no coeficiente térmico da polarizabilidade eletrônica. Este fato pode ser associado, também, a diminuição do número de oxigênios não-ligados (NBO) com o aumento da quantidade de sílica.

5 Conclusão

Neste trabalho, foram estudados vidros aluminosilicato de cálcio dopados com o íon terra-rara Európio (Eu_2O_3), com diferentes concentrações de sílica (SiO_2), resultando num total de oito amostras. Em particular, estudamos as propriedades termo-ópticas em função da temperatura e quantidade de sílica, para isto utilizamos as técnicas de interferência de múltiplas reflexões, com o objetivo de determinarmos o dS/dT , e o método do ângulo de Brewster, para encontrarmos o índice de refração. Com os valores do dS/dT , do índice de refração medidos para cada amostra e valor do coeficiente de expansão térmico linear obtidos em trabalhos anteriores para as amostras com 7% e 30% de SiO_2 , obtemos o comportamento do dn/dT das respectivas amostras.

Os valores do dS/dT dos vidros aluminosilicato de cálcio apresentaram aumento linear com a temperatura, com variação total de 20% no intervalo estudado. Os valores do índice de refração n , do coeficiente térmico do caminho óptico dS/dT e do coeficiente térmico do índice de refração dn/dT reduziram com o aumento da quantidade de sílica e não mostram variações significativas com a presença do dopante (Eu).

Para os vidros LSCAS tanto o valor do dS/dT quanto do n é alto, quando comparadas com o vidro CAS. A amostra LSCAS também apresenta cristalites prejudicando a qualidade óptica do vidro. Com relação aos CAS observamos que conforme aumentávamos a concentração de SiO_2 o valor do dS/dT , assim como do n diminuía, porém para concentrações maiores que 50%, o vidro ficava com muitas estrias, ou seja, a qualidade óptica do vidro era extremamente prejudicada, dificultando as medidas realizadas.

6 REFERÊNCIAS

- [1] Sandrini, M.; Estudo dos parâmetros termo-ópticos e análise térmica em vidros aluminossilicato de cálcio dopados com terras-raras; Trabalho de Conclusão de Curso, Universidade Estadual de Maringá, 2010.
- [2] A. Steimacher, Dissertação de mestrado, Determinação de propriedades termo-ópticas de vidros e cristais utilizados como meio ativo para lasers de estado-sólido utilizando técnicas de interferometria óptica 2004, Universidade Estadual de Maringá: Maringá.
- [3] BORN, M. ; WOLF, E. Principles of Optics. Pergamon Oxford, Cambridge. (1984)
- [4] D. J. Griffiths; Introduction to Electrodynamics, Prentice Hall, New Jersey (1999).
- [5] Machado, K. D.; Teoria do eletromagnetismo, volume III, Ponta Grossa: Editora UEPG, 2006.
- [6] Viana, J.R.M; Investigação do estado de oxidação dos íons Európio e Titânio incorporados na matriz vítrea aluminossilicato de cálcio; Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Maringá, 2010.
- [7] A. Steimacher; Desenvolvimento e caracterização de vidros aluminossilicato de cálcio dopados com Nd^{3+} ; Tese de Doutorado, DFI – UEM/PR (2008).
- [8] Barboza, M.J; Propriedades termo-ópticas e transferência de energia nos vidros aluminossilicatos de cálcio co-dopados com Er e Yb; Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Maringá, 2010.
- [9] Farias, A.M; Influência da composição nas propriedades termo-ópticas e espectroscópicas de vidros Aluminossilicato de Cálcio dopados com Er:Yb; Dissertação de mestrado, Universidade Estadual de Maringá, 2010.
- [10] Barboza, M.J; Desenvolvimento de um dilatômetro interferométrico e determinação dos parâmetros termo-ópticos de sistemas vítreos em função da temperatura; Dissertação de mestrado, Universidade Estadual de Maringá, 2006.

[11] Sierra, O.A; Caracterização termo-óptica de polímeros em função da temperatura via espectroscopia de lente térmica e espelho térmico; Dissertação de mestrado, Universidade Estadual de Maringá, 2011.

[12] D. A. Dutt. Chem. Glasses, 1992. **33**: p. 51.

[13] J. E. Shelby, Introduction to Glass Science and Technology. 1997, Cambridge: The Royal Society of Chemistry.