UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS

MONTAGEM ÓTICA PARA MEDIDAS
COM CAMPO MAGNÉTICO:
APLICAÇÃO EM $GdAlO_3:Cr^{+3}$

GERSON KNIPHOF DA CRUZ

Dissertação apresentada ao Instituto
de Física e Química de São Carlos,
para a obtenção do título de MESTRE
EM FÍSICA APLICADA.

OK

USP / IFQSC / SDI

8-2-000956

Orientador: Prof. Dr. Heitor Cury Basso

Departamento de Física e Ciência dos Materiais
São Carlos - 1992

SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO - IFQSC
FÍSICA

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE Gerson Enrichoff da Cruz APRESENTADA AO
INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS, DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 10/09/1997

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Heitor Cury Basso

Prof. Dr. Claudio José Mazon

Prof. Dr. Massao Matsuo

a meus pais e irmãos que mesmo
longe sempre estiveram comigo

Para não esquecer de ninguém, quero agradecer a todos que auxiliaram na realização deste trabalho. Cada um saberá receber essa forma pela qual resolvi agradecer pois acredito que cada um sabe o quanto me auxiliou. Da forma mais simples e pura que um amigo agradece a um verdadeiro amigo

MUITO OBRIGADO.

Ao mesmo tempo que não quero esquecer-me de ninguém, não posso deixar de agradecer em especial a algumas pessoas que conviveram comigo no dia a dia e que sempre me consideraram um profissional.

Heitor,
talvez não fui o aluno que tu quiseste, mas tu foste o mestre que me auxiliou. Obrigado pela confiança que sempre depositaste em mim e obrigado também pela atenção que tu sempre me deste desde o primeiro dia.

Renê e Cristina,
não sei o que dizer pois foram vocês quem permitiram que este trabalho fosse realizado. A vocês, meu agradecimento muito especial.

Carlinhos, obrigado por estar sempre presente.

Isabel, obrigado por resolver todos os meus problemas burocráticos e pela amizade.

Não poderia deixar de agradecer especialmente também:

à família BACKES que sempre me recebeu como amigo, mesmo sendo um desconhecido e

à família BONARDI que foi muito importante principalmente na fase final do trabalho.

...VOCÊ SABE DE QUEM ESTOU FALANDO POIS VOCÊ SABE
TAMBÉM O QUE SINTO E QUEM SOU EU.

CLÁUDIA,
OBRIGADO PELO AMOR, PELO CARINHO, PELA
ATENÇÃO E PACIÊNCIA QUE VOCÊ DEU A MIM
E AO MEU TRABALHO PRINCIPALMENTE NOS MOMENTOS
DE CRISE.

ÍNDICE

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE TABELAS

LISTA DO MATERIAL UTILIZADO

RESUMO

ABSTRACT

INTRODUÇÃO 01

CAPÍTULO I - O CRISTAL DE ALUMINATO DE GADOLÍNIO DOPADO

COM CROMO: $GdAlO_3:Cr^{+3}$ 03

CAPÍTULO II - DESCRIÇÃO DA MONTAGEM 08

2.1 - Fontes de excitação 08

2.2 - Sistema ótico 10

2.2.1 - A idéia original 10

2.2.2 - O novo sistema ótico 13

2.3 - Sistema criogênico 14

2.4 - Sistema de aquisição de dados 15

2.5 - Acessórios da montagem 16

2.5.1 - Blindagem magnética 16

2.5.2 - Polarizadores, filtros, fenda
regulável e obturador 16

2.5.3 - Proteção à luz externa 17

CAPÍTULO III - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL 18

3.1 - Arranjo experimental para medida de
absorção 18

3.2 - Arranjo experimental para medida de
luminescência 20

3.3 - Análise e procedimento experimental para a absorção e luminescência	22
3.4 - Arranjo e procedimento experimental para medida de tempo de vida de estados excitados	25
CAPÍTULO IV - ANÁLISE DOS RESULTADOS	26
CONCLUSÃO	34
BIBLIOGRAFIA	35

LISTA DE FIGURAS

Figura (1.1)	- Estrutura perovskita	03
Figura (1.2)	- Cella unitária do $GdAlO_3$	04
Figura (1.3)	- Diagrama de fase magnética do $GdAlO_3$	05
Figura (1.4)	- Esquema de níveis de energia para o ion Cr^{+3} em um cristal de rubi	07
Figura (2.1)	- Esquema geral da montagem	09
Figura (2.2)	- Esquema do sistema ótico original	10
Figura (2.3)	- O novo sistema ótico	13
Figura (2.4)	- Esquema eletrônico do sistema de aquisição de dados	15
Figura (3.1)	- Esquema geral para medida de absorção	19
Figura (3.2)	- Esquema Geral para medida de luminescência	21
Figura (3.3)	- Sinal luminoso que incide na fotomultiplicadora	22
Figura (4.1)	- Ilustração dos sinais registrados em uma medida de absorção	27
Figura (4.2)	- Espectro de absorção	28
Figura (4.3)	- Espectro de luminescência	30
Figura (4.4)	- Dependência da área dos picos com o campo magnético (E//b)	31
Figura (4.5)	- Dependência da área dos picos com o campo magnético (E//a)	32
Figura (4.6)	- Barra de erro para as medidas da figura (4.4)	33

LISTA DE TABELAS

Tabela I - Linhas do laser de argônio	09
Tabela II - Informações sobre as lentes do sistema	13

LISTA DO MATERIAL UTILIZADO

- Laser de Argônio da Spectra Physics modelo 166
- Laser de corante da Spectra Physics modelo 375
- Universal Arc Lamp Souces da Oriel Corporation
- Chopper de baixa frequência da EG&G Parc
- Monocromador da Jarrell-Ash 0,5 m instalado com rede de difração de 1180 linhas/mm
- Monocromador da Jarrell-Ash 0,25 m instalado com rede de difração de 1180 linhas/mm
- Fotomultiplicadora da RCA (tubo fotomultiplicador C31025C)
- Lock-in Amplifier SR530 da Stanford Research System
- Pré-amplificador dc modelo 113 da EG&G Parc
- Osciloscópio V-212 da Hitachi
- Signal Averager, modelo 4001 da PAR
- Computador Gateway 2000 - 386sx/16
- Impressora Epson FX1050
- Criostato da Janis Research System
- Solenóide supercondutor de NbTi da Intermagnetics General Corporation
- Fonte para a lâmpada - 6264B DC Power Suply da Hewlett-Packard
- Obturador 22-8411 da Ealing
- Polarizadores da Spindler & Hoyer Göttingen
- Filtros da Oriel
- Optical chopper da Stanford Research System model SR540
- 246 High Voltage Supply - Keithley Instruments
- Mesa de alumínio de dimensões (1x2)metros
- Bomba mecânica da Edwards modelo Es2000
- Válvula da Saunders Edwards
- Manômetro da Wallece & Tieran

RESUMO

Apresentamos, neste trabalho, um novo sistema ótico para medidas de absorção, luminescência e tempo de vida de estados excitados. O objetivo é desenvolver o sistema de modo a permitir que o arranjo para cada uma das diferentes medidas seja fácil e rapidamente obtido. O sistema opera na região de 0.2 até 1 micrometro do espectro eletromagnético e a temperaturas de 1.7 a 4.2K. Um campo magnético de até seis tesla pode ser aplicado sobre a amostra.

A montagem ótica, eficiência e pontos críticos, com o sistema eletrônico e de aquisição de dados são discutidos. Finalmente, resultados envolvendo medidas com $\text{GdAlO}_3:\text{Cr}^{3+}$ são apresentados.

ABSTRACT

We present, in this work, a new optical assembling for measurements of absorption, luminescence and time-decay for samples under magnetic field. The main propose was to develop a practical system where the different measurements could be quickly set and done. The assembling works between 0.2 to 1 micron of the eletromagnetic spectrum and temperature between 1.7 to 4.2K. The magnetic field can be up to 6T.

The optical design, efficiency and critical points, with eletrronics and data acquisition systems, will be discussed. Also ultimate noise in the different arrangements will be show. Finally, results involving measurements with $\text{GdAlO}_3:\text{Cr}^{3+}$ will be presented, with future improvements for better signal-to-noise ratio.

INTRODUÇÃO

Informações sobre níveis energéticos de átomos podem ser obtidas a partir de um estudo dos espectros de absorção e emissão desses átomos. Porém, é necesssário que esses espectros sejam confiáveis, o que somente se consegue com um bom equipamento de medida. Com esse objetivo, foi desenvolvido, nos últimos 11 meses, um trabalho para obter-se espectros confiáveis de absorção e emissão.

Um grande número de arranjos, para a obtenção dos espectros de absorção e emissão, seria facilmente obtido. Pensando-se nas dificuldades encontradas para obtê-los, a montagem que é aqui apresentada foi desenvolvida.

As maiores dificuldades estão relacionadas com as variações que ocorrem de um arranjo para outro, e também, em se tratando de medidas com campo magnético, com a variação na direção de incidência de luz em relação ao vetor campo magnético. O tempo necessário para se atingir as temperaturas criogênicas e os cuidados com o equipamento são motivos para a realização deste trabalho.

A montagem soluciona esses problemas introduzindo algumas desvantagens que são compensadas pela alta flexibilidade. Espelhos posicionados sobre trilhos e um sistema simétrico são elementos essenciais que proporcionam as vantagens na sua utilização.

Completada a etapa de projeto e construção, a montagem foi aplicada a investigações dos mecanismos que estão envolvidos

nas transições entre os níveis $^4A_2 - ^2E$ do Cr^{+3} em Aluminato de Gadolínio ($GdAlO_3$). No capítulo I é feita uma breve introdução a esse sistema cristalino. Em seguida encontramos, no capítulo II, uma descrição da montagem. No capítulo III são apresentados os arranjos particulares de cada uma das medidas e a forma pela qual é feita a aquisição de dados.

No capítulo IV, estão os resultados experimentais obtidos com a montagem, para o caso do $GdAlO_3:Cr^{+3}$, e a discussão dos resultados.

CAPÍTULO I - O CRISTAL DE ALUMINATO DE GADOLÍNIO DOPADO COM CROMO : $\text{GdAlO}_3:\text{Cr}^{+3}$

O aluminato de gadolínio (GdAlO_3) possui uma estrutura cristalina do tipo perovskita. Essa estrutura é geralmente encontrada em compostos do tipo ABX_3 onde A e B são cátions e X é um ânion. Em sua forma ideal uma perovskita apresenta o cátion maior no centro, um cátion menor nos seus oito vértices e os ânions X em um ponto médio nas doze arestas do cubo, formando a cela unitária, figura (1.1a).

Figura (1.1) - A unidade estrutural básica da perovskita é um cubo. (a) um cátion A no centro, oito cátions B menores nos oito vértices do cubo e os doze ânions X no ponto médio das doze arestas do cubo. (b) representação dos octaedros no centro dos quais estão posicionados os cátions com raio iônico menor.

Olhando, porém, para a figura (1.1b), vê-se que o cátion B ocupa uma posição no centro de um octaedro formado pelos seis ânions X [1].

Muitas perovskitas, entretanto, apresentam distorções. Este é o caso em que se encontra o aluminato de gadolínio, no qual a razão entre os raios iônicos dos cátions Al e Gd determinam uma cela unitária formada por quatro celas perovskitas. Nessa cela o alumínio está em uma posição com simetria de inversão, figura (1.2). O GdAlO_3 é isoestrutural ao GdFeO_3 [2].

Figura (1.2) - Cela unitária do GdAlO_3 . Os círculos maiores e com pontos representam os oxigênios nas quatro posições equivalentes. Os círculos maiores com traços são os oxigênios nas oito posições equivalentes.

Além da análise estrutural acima, duas características do GdAlO_3 devem ser lembradas: (1) o GdAlO_3 é um cristal biaxial apresentando atividade ótica em qualquer direção, exceto nos eixos óticos que coincidem com os eixos cristalinos; (2) medidas de susceptibilidade magnética mostraram existir uma transição antiferromagnética na temperatura de 3.89K, figura (1.3), sendo que o alinhamento magnético se dá na direção do eixo cristalino "a" [3].

Ao dopar-se o GdAlO_3 com Cr^{3+} , quem preferencialmente

cede sua posição para o cromo é o alumínio. Isso acontece por terem o cromo e o alumínio raios iônicos semelhantes. O cromo, nesse caso, está em uma posição com simetria de inversão sendo seus elétrons mais externos afetados pela ação do campo cristalino octaédrico. Esse sistema se torna interessante, portanto, para estudos pois o íon cromo interage magneticamente com a rede.

Pertencente ao grupo do ferro, o cromo no estado trivalente, Cr^{+3} , possui configuração $[\text{Ar}]^{+3}3d^3$ sendo que seus níveis de energia já foram extensivamente estudados.

Figura (1.3) - Diagrama de fase magnética do GdAlO_3 .
 ↑↑ estado antiferromagnético
 ↘↗ estado spin-flop
 ↑↑ estado paramagnético.

Os níveis de energia para o ion cromo Cr^{+3} em um campo cristalino octaédrico também já foram bastante estudados, tendo sido o cristal de rubi ($\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{+3}$) o centro das atenções, figura (1.4). O estudo desse material é explicado pela vasta aplicação desse cristal como meio ativo em lasers.

O objetivo da investigação está centrado no entendimento dos mecanismos que envolvem as transições entre os níveis $^4\text{A}_2 - ^2\text{E}$, cuja diferença de energia está na região do visível [4].

Como o cromo está em um centro com simetria de inversão, transições de dipolo elétrico não seriam permitidas. No entanto, termos perturbativos estão presentes e levam os níveis representados na figura (1.4b) a uma separação em subníveis, e transições que eram proibidas passam a ser permitidas [5][6]. Transições de pequena probabilidade significam pequenas absorções e, conseqüentemente, tempo de vida longo.

Figura (1.4) - Esquema de níveis de energia para o íon Cr^{3+} em um cristal com simetria octaédrica. (a) nível energético para o íon Cr^{3+} livre; (b) estrutura obtida considerando-se o íon Cr^{3+} sujeito a um campo cristalino octaédrico [7].

CAPÍTULO II - DESCRIÇÃO DA MONTAGEM

Neste capítulo é feita uma apresentação de cada uma das partes da montagem cujo esquema geral é apresentado na figura (2.1). Inicialmente são apresentadas as fontes de excitação. Em seguida, são descritos o sistema ótico, o sistema criogênico e o sistema de aquisição de dados. Completando o capítulo, estão os acessórios.

2.1 - FONTES DE EXCITAÇÃO

Diferentes experiências podem ser realizadas com a utilização da montagem, tornando a escolha da fonte de excitação de importância fundamental. Duas fontes são possíveis: ou um laser de Argônio da Spectra Physics modelo 166 ou uma Universal Arc Lamp Sources da Oriel Corporation.

O laser pode ser usado para excitar-se diretamente a amostra ou para bombear o laser de corante da Spectra Physics modelo 375. As linhas do laser de argônio são mostradas na tabela I.

A segunda opção permite a instalação, como fonte de excitação, de uma lâmpada adequada a cada experiência.

Tabela I - Linhas do Laser de Argônio

VERDE	514,5 nm	800 mW
	501,7 nm	140 mW
AZUL	496,5 nm	300 mW
	488,0 nm	700 mW
	476,5 nm	300 mW
	472,7 nm	60 mW
VIOLETA	465,8 nm	50 mW
	457,9 nm	150 mW

Figura (2.1) - Esquema geral da montagem feita em laboratório.

2.2 - SISTEMA ÓTICO

2.2.1 - A IDÉIA ORIGINAL

Parte mais importante da montagem, o sistema foi simetricamente projetado a fim de permitir que espelhos posicionados sobre trilhos sejam transladados sem perda no alinhamento e na focalização. Na figura (2.2) é apresentado o esquema do sistema ótico em sua forma original. A geometria de eixos cruzados e a simetria em relação à amostra proporcionam ao sistema a sua grande flexibilidade.

Figura (2.2) - Esquema do sistema ótico.

Caso deseje-se um feixe de excitação sintonizável,

passa-se a luz da fonte pelo monocromador (MO1) da Jarrell-Ash 0.25 m instalado com rede de difração de 1180 linhas/mm [8]. O feixe monocromático incide no chopper. O chopper, equipado com pás espelhadas, ora permite a passagem de luz na direção da lente L_3 , ora reflete o feixe de luz na direção de L_2 . Em ambos os casos, o feixe pode ou não ser direcionado para a amostra. O direcionamento é realizado pelos espelhos que podem ser transladados sobre trilhos, M_1 entre P_1 e P_2 e M_2 entre P_3 e P_4 .

Na parte posterior, da mesma maneira que na parte anterior à amostra, espelho e lente trabalham em conjunto. Em ambos os caminhos, o feixe de luz é focalizado num ponto após o beam splitter, e para a análise espectral é direcionado através de M_7 e M_8 para o segundo monocromador (MO2), de fenda variável, da Jarrell-Ash 0.5 m com rede de difração de 1180 linhas/mm [9] que tem na fenda de saída a fotomultiplicadora. Cada medida utiliza um conjunto particular de elementos para a formação do arranjo experimental. Portanto, não necessariamente todos os elementos da figura (2.2) são utilizados simultaneamente.

Antes de analisar o sistema mais detalhadamente é preciso mencionar que perdas significativas de luz acontecem em função de uma homogeneidade na iluminação da amostra. Definindo-se um fator G como segue

$$G = \frac{S \cdot L_s}{p^2} \quad (2.1)$$

onde S - área da fonte (ou imagem)

L_s - área iluminada do elemento analisado

p - distância que separa a fonte do elemento analisado

podem ser obtidas informações sobre a extensão geométrica do sistema. Extensão geométrica deve ser entendida como a capacidade de cada elemento do sistema captar luz [10]. Utilizando a definição (2.1) e trabalhando dentro das condições para as quais ela é válida (ângulos pequenos) pode-se obter uma estimativa da quantidade de luz que incide na fotomultiplicadora.

Como ilustração, é feito o cálculo do valor de G para a lente L_1 que tem como função projetar a imagem da fenda do monocromador sobre o plano de rotação do chopper. No caso, a lente de distância focal 50 mm e diâmetro 45 mm deve projetar a imagem de um objeto de $(0.1 \times 5) \text{ mm}$ (abertura da fenda) posicionada a 100 mm de distância. Seguindo a definição, um valor $G = 0.079 \text{ mm}^2$ é encontrado. Cálculos semelhantes poderiam ser realizados, utilizando os dados da tabela II, para cada um dos elementos do sistema. Na tabela II são dados os valores da distância focal (f) de cada uma das lentes do sistema, a distância objeto-lente (o), a distância lente-imagem (i) e o diâmetro d de cada lente.

Visto que a definição do fator G leva em consideração a área iluminada de cada elemento, deve-se ressaltar que o elemento com menor valor de G limita a capacidade do sistema de captar luz. Para melhor entender essa definição, considera-se que uma lente de diâmetro d seja posicionada a uma distância p de uma fonte puntiforme (caso ideal). A lente deve ser posicionada de maneira a seu eixo ótico ficar sobre uma reta que vai da fonte ao infinito. Nestas condições, uma determinada quantidade de energia luminosa, proveniente da fonte, atravessa a lente. Aumentando-se o diâmetro da lente, aumenta-se também a quantidade de energia que a atravessa. Este é o ponto importante e que é considerado quando da definição (2.1). Cada elemento deixa passar somente uma quantidade de energia luminosa proveniente da fonte. De nada adianta uma boa captação de luz por uma lente na entrada de um caminho ótico se, em seguida, no mesmo caminho ótico, parte da energia será perdida. Especificamente para a nossa montagem, a lente L_4 é o elemento crítico e possui $G = 0.0012 \text{ mm}^2$.

Além das perdas por limitação de extensão ótica, outras são facilmente verificadas pois um grande número de reflexões torna-se necessário em troca da grande flexibilidade.

Tabela II - Informações sobre as lentes do sistema.

	f (mm)	o (mm)	i (mm)	d (mm)
L ₁	50	100	100	45
L ₂	130	156	780	35
L ₃	140	170	780	35
L ₄	120	670	146	35
L ₅	120	670	146	35
L ₆	200	400	400	35

2.2.2 - O NOVO SISTEMA ÓTICO

Pensando em eliminar as perdas por reflexão uma otimização do sistema ótico pode ser vista na figura (2.3).

Figura (2.3) - O novo sistema ótico.

Esse novo sistema possui quatro modificações em relação ao anterior sendo elas: (1) o conjunto fonte-monocromador apresenta-se rodado de 90 graus em relação à posição ocupada anteriormente (ver figura (2.2)); (2) o chopper que permitia a passagem de luz na direção de lente L_3 agora, rodado de 180 graus, permite a passagem na direção de L_2 ; (3) o espelho M_7 é retirado da montagem diminuindo-se desta forma uma reflexão e (4) a lente L_4 , que antes possuía um fator $G = 0.0012\text{mm}^2$, foi trocada e possui agora um fator igual a 0.0018mm^2 aumentando um pouco a quantidade de luz captada pelo sistema. Esse é o ponto mais importante na modificação do primeiro sistema ótico para o segundo.

2.3 - SISTEMA CRIOGÊNICO

As temperaturas criogênicas são obtidas em processo de imersão da amostra em banho de Hélio líquido, bombeado. O criostato utilizado, da Janis Research Company, possui acesso ótico lateral. O porta-amostra permite a instalação de três amostras de cada vez e o acesso é feito pela parte superior do criostato. O tamanho da amostra é um fator limitante pois o posicionamento dela no centro da bobina é feito através de um tubo quadrado de 1 cm^2 de área. A amostra é fixa ao porta amostra por uma chapinha de cobre com um parafuso em cada lado. Antes de ser fixada, a amostra é colocada em uma matriz de parafina evitando que a mesma movimente-se durante a realização de uma medida.

A razão principal de levar o Hélio líquido a seu estado superfluido (ponto λ) é que, tanto a amostra como a bobina supercondutora de NbTi da Intermagnetics General Corporation, são resfriadas no mesmo banho. Sem essa condição, a relação sinal ruído ficaria comprometida pois o feixe de excitação teria que atravessar uma espessa camada de Hélio líquido borbulhante.

A temperatura é variada pela válvula que controla o bombeio. O bombeamento é conseguido com a ajuda de uma bomba

mecânica da Edwards modelo Es2000 e uma válvula da Saunders Edwards. O valor da temperatura é obtido por leitura direta com o auxílio de dois manômetros, um de coluna de mercúrio (precisão de mmHg) e outro da Wallece & Tieran com leitura abaixo de 20mmHg (precisão de 0.01mm de Hg).

2.4 - SISTEMA DE AQUISIÇÃO DE DADOS

Um diagrama eletrônico do sistema de aquisição de dados é apresentado na figura (2.4). O sinal luminoso incide na fotomultiplicadora RCA (tubo fotomultiplicador C31025C) [11] onde é transformado em um sinal elétrico. Esse sinal serve como entrada para o amplificador lock-in SR530 da Stanford Research System [12] e o pré-amplificador dc modelo 113 da EG&G Parc [13]. Passando pelo pré-amplificador dc, o sinal pode ser enviado para o osciloscópio de Hitachi V-212 que permite a visualização do sinal a ser medido, ou para o Signal Averager modelo 4001 da PAR [14] que é utilizado em uma medida de tempo de vida de estados excitados.

Figura (2.4) - Esquema eletrônico do sistema de aquisição de dados.

Os dados medidos são enviados através de uma interface SR232 para o computador Gateway 2000-386sx/16, onde são armazenados em disco flexível. Após o armazenamento, os dados podem ser registrados através da impressora Epson FX-1050. Os detalhes da utilização de cada um dos aparelhos serão apresentados posteriormente, no momento em que forem sendo citados.

2.5 - ACESSÓRIOS DA MONTAGEM

Neste item são apresentadas algumas partes da montagem que são de suma importância e que não foram ainda discutidas.

2.5.1 - BLINDAGEM MAGNÉTICA

A blindagem magnética tem como função proteger o chopper do campo magnético aplicado sobre a amostra. Essa proteção se faz necessária pois o campo magnético pode afetar seu perfeito funcionamento.

2.5.2 - POLARIZADORES, FILTROS, FENDA REGULÁVEL E OBTURADOR

Experiências com luz polarizada podem ser realizadas com a utilização da montagem. Os polarizadores podem ser posicionados na parte anterior ou posterior à amostra.

Filtros podem ser posicionados a fim de permitir a passagem apenas da banda onde encontra-se o sinal de interesse.

A fenda regulável será utilizada no caso de medidas de absorção, tendo como função apenas diminuir a intensidade do feixe de referência. Posteriormente, quando for analisado o procedimento experimental para medida de absorção, ficará claro o motivo desta fenda estar presente na montagem.

O obturador mecânico da Ealing é utilizado em medidas de tempo de vida de estados excitados. Com ele o feixe de excitação poder ser interrompido, permitindo a obtenção de pulsos luminosos de determinada duração, que excitarão a amostra.

2.5.3 - PROTEÇÃO À LUZ EXTERNA

Quando se realiza uma medida de absorção utilizando-se o primeiro monocromador, a fotomultiplicadora que está na fenda de saída do segundo monocromador é posicionada logo após o beam splitter. Como a fotomultiplicadora tem uma abertura muito grande, nessa posição o catodo fica exposto a uma quantidade apreciável de luz externa, podendo acarretar em uma danificação do equipamento. Para solucionar esse problema, uma caixa de isopor forrada com cartolina preta foi montada em torno de toda a mesa.

Para os casos em que o segundo monocromador é utilizado, a fotomultiplicadora fica posicionada logo na saída do monocromador ficando facilitada a proteção contra a luz externa.

CAPÍTULO III - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Neste capítulo estão discutidos os arranjos experimentais para a realização das medidas. No item 3.1 descreve-se a medida de absorção o mesmo acontecendo para o caso de luminescência, no item 3.2. A forma pela qual a aquisição de dados é realizada, nesses casos, é discutida e desenvolvida no item 3.3. Finalizando o capítulo está o item referente à medida de tempo de vida de estados excitados.

3.1 - ARRANJO EXPERIMENTAL PARA MEDIDA DE ABSORÇÃO

No arranjo para medida de absorção são necessários dois caminhos óticos, estando num deles a amostra. Na figura (3.1) é apresentado o esquema geral para medida de absorção obtido a partir da montagem geral, figura (2.1).

Numa primeira variação, utiliza-se o monocromador em frente à fonte. Equipada com lâmpada incandescente de filamento de tungstênio, a fonte produz um feixe com espectro contínuo de radiação e trabalhando em conjunto com o monocromador permite a obtenção de um feixe monocromático.

O direcionamento do feixe para a amostra pode ser feito de duas maneiras. A decisão sobre qual das duas deve ser utilizada fica na dependência de querer-se incidir o feixe sobre a amostra paralelo ou perpendicularmente ao vetor campo magnético.

Figura (3.1) - Esquema geral para medida de absorção. Em linha cheia, a representação do arranjo para uma medida com luz incidindo perpendicularmente ao vetor campo magnético. Em linha pontilhada, a variação para a incidência paralela.

Para fechar o sistema, ambos os feixes voltam a se encontrar no beam splitter e incidem na fotomultiplicadora que está na posição representada por linhas tracejadas. Ligado à

fotomultiplicadora encontra-se o sistema de aquisição de dados.

Em uma segunda variação, a fonte, com um filtro, deve ser posicionada no lugar do primeiro monocromador, que é retirado do arranjo. Os espelhos, da mesma maneira que antes, trabalham aos pares. A fotomultiplicadora que ocupava uma posição logo após o beam splitter, agora deve ser transferida para a fenda de saída do segundo monocromador, que passa a fazer parte do arranjo. Ligado à fotomultiplicadora está o sistema de aquisição de dados.

Esse arranjo diminui o nível de ruído gerado, pela iluminação da sala, na fotomultiplicadora. A desvantagem principal é o pequeno intervalo espectral que pode ser utilizado, limitado pelo filtro na fonte.

3.2 - ARRANJO EXPERIMENTAL PARA MEDIDA DE LUMINESCÊNCIA

Da mesma maneira que no caso de absorção, através dos espelhos M_1 e M_2 direciona-se o feixe de excitação à amostra. Na figura (3.2) é apresentado o esquema para medida de luminescência sendo que o primeiro chopper deve ficar desligado. Com M_1 , incidimos o feixe paralelamente ao vetor campo magnético e as pás do chopper devem ser posicionadas de maneira a permitir a passagem do feixe. Através de M_2 a incidência é perpendicular e as pás do chopper servem de espelho para direcionar o feixe para M_2 .

Como fonte de excitação utiliza-se o laser de argônio da Spectra Physics que está alinhado em emissão multilinhas.

O recolhimento da luz de luminescência pode ser realizado através de dois caminhos óticos. Se a excitação for feita utilizando-se o espelho M_1 , a luz de luminescência é recolhida com o espelho M_3 na posição P_4 , ou seja, perpendicularmente a direção de excitação. Excitando-se a amostra através de M_2 , o espelho M_4 deve ser posicionado em P_{10} ,

na saída do criostato, e o espelho M_3 transladado de P_4 para P_9 . Daqui para a frente o sistema funciona da mesma maneira para ambos os caminhos óticos.

Comparando o esquema para medida de luminescência figura (3.2) com o esquema geral da montagem, figura (2.1), vê-se que o recolhimento da luz de luminescência poderia ser realizado através de M_4 . A vantagem que surge ao posicionarmos

Figura (3.2) - Esquema geral para medida de luminescência.

M₁ na saída do criostato é a retirada do beam splitter do arranjo, aumentando o sinal que chega ao monocromador e consequentemente ao catodo da fotomultiplicadora. Ligado à fotomultiplicadora está o sistema de aquisição de dados.

3.3 - ANÁLISE E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL PARA A ABSORÇÃO E LUMINESCÊNCIA

Dos dois feixes que fazem parte do sistema, um passa pela amostra e o outro serve como referência. Ao atingir o beam splitter, o feixe que passou pela amostra possui intensidade igual a I_A enquanto o feixe de referência atinge o mesmo ponto com intensidade I_R . A figura (3.3) é um esquema representativo dessa situação que pode ser visualizada na tela do osciloscópio.

Incidindo na fotomultiplicadora, esse sinal luminoso é transformado em um sinal elétrico que posteriormente é medido

Figura (3.3) - Representação do sinal luminoso que incide na fotomultiplicadora.

pelo sistema de aquisição de dados. Além do osciloscópio, fazem parte desse sistema o amplificador lock-in, que permite medir a diferença ($I_R - I_A$), e o pré-amplificador dc onde obtém-se o valor médio desse mesmo sinal $[(I_R - I_A)/2]$.

Um feixe de intensidade I_0 ao atravessar uma amostra

de espessura x e coeficiente de absorção λ possui intensidade final dada por

$$I = I_0 \cdot e^{-\lambda x} \quad (2.1)$$

onde

$$A = \lambda \cdot x \quad (2.2)$$

Essa expressão, juntamente com a análise da função de cada um dos aparelhos (amplificador lock-in e pré-amplificador dc) e da aproximação $(I_R - I_A) \ll (I_R + I_A)/2$, permite concluir que para uma medida experimental de absorção deve-se multiplicar por dois o quociente entre o sinal medido pelo amplificador lock-in pelo sinal medido pelo pré-amplificador dc, ou seja

$$A = 2 * 1,18 * \frac{(\text{Amplificador Lock-in})}{(\text{Pré-amplificador dc})} \quad (2.3)$$

O fator 1,18 aparece devido a uma correção necessária no sinal medido no amplificador lock-in. O ajuste $(I_R - I_A) \ll (I_R + I_A)/2$ pode ser facilmente obtido com o auxílio da fenda regulável instalada no caminho ótico do feixe de referência.

Para gerenciar a aquisição de dados é utilizado o software SR575 para o Stanford Research System SR530 Lock-in Amplifier que permite a aquisição simultânea de três dados diferentes: o canal um do amplificador lock-in onde é medido a diferença entre as intensidades, a entrada analógica X1 por onde é enviada a média obtida pelo pré-amplificador dc e a entrada analógica X2 onde é recebido um sinal de onda quadrada enviado pelo monocromador, que permite o conhecimento do comprimento de onda no qual ocorreu a absorção.

No ajuste para a realização de uma medida fazem parte duas tarefas. A obtenção da aproximação que valida a equação (2.3) e o ajuste do equipamento. A aproximação é obtida, como já

mencionado, com o auxílio de uma fenda regulável instalada no caminho ótico do feixe de referência. Essa fenda, permite diminuir a intensidade do feixe até que a igualdade ($I_R = I_A$) seja obtida, o que torna verdadeira a expressão (2.3). Esse ajuste deve ser realizado próximo a região espectral de interesse a fim de garantir que quando uma varredura de comprimento de onda for feita para obter-se o espectro, possa-se observar um desbalanço entre os feixes. O feixe que passa pela amostra perde energia em comprimentos de onda onde ocorre absorção. Quanto maior a absorção, maior o desbalanço de energia observado e consequentemente maior o sinal medido pelo amplificador lock-in.

Para ajustar o equipamento uma varredura de comprimento de onda, na região de interesse, deve ser realizada. Com isso localiza-se o ponto, que no decorrer da medida, terá maior sinal garantindo que não ocorra sobrecarga na escala durante a medida. O sistema está preparado para a realização da medida que consiste simplesmente em fazer-se uma varredura de comprimento de onda para obter o espectro.

Para o caso de luminescência, a luz é recolhida e incide sobre a fotomultiplicadora. Porém, antes de chegar à fotomultiplicadora o sinal de luminescência passa pelo optical chopper modelo SR530 da Sanford Research System, onde é modulado.

Com o amplificador lock-in, que tem como referência o sinal do chopper, medimos a amplitude desse sinal modulado que é função do comprimento de onda que incide na fotomultiplicadora.

O gerenciamento do experimento é feito através do software SR575 sendo que na realização da medida dois sinais são registrados. O primeiro é o canal dois do amplificador lock-in onde é medido o sinal de luminescência e o segundo, a entrada analógica X2 por onde é enviado, pelo monocromador, o sinal que permite conhecer o comprimento de onda de emissão.

Da mesma maneira que anteriormente, para o caso de absorção, o ajuste do amplificador lock-in deve ser realizado, deixando o sistema pronto para a realização da medida.

3.4 - ARRANJO E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL PARA MEDIDA DE TEMPO DE VIDA DE ESTADOS EXCITADOS

Para a realização de uma medida de tempo de vida de estados excitados, utiliza-se a mesma montagem apresentada anteriormente para o caso de luminescência. O feixe incide sobre as pás do chopper, desligado, e é direcionado, através do espelho M_2 , para a amostra. Esse caminho ótico é para o caso de uma excitação perpendicular ao vetor campo magnético. Para a excitação paralela, as pás do chopper devem ser posicionadas de forma a permitir a passagem do feixe na direção de M_1 e daí para a amostra.

A diferença entre a excitação neste caso para o caso de luminescência é que aqui o obturador interrompe o feixe em determinados períodos de tempo, permitindo a obtenção de pulsos luminosos para a excitação. O obturador não está representado na figura (3.2) mas sua posição pode ser visualizada no esquema geral da montagem, figura (2.1).

Excitando-se a amostra com esse feixe pulsado, o decaimento luminoso da amostra é acompanhado pelo sistema de aquisição de dados. O sinal de decaimento luminoso incide na fotomultiplicadora onde é transformado em um sinal elétrico que serve como entrada para o pré-amplificador dc. Amplificado, o sinal é enviado para o Signal Averager que acompanhando a evolução temporal de cada decaimento, após n pulsos mediados, permite a realização da medida. Terminada a medida, os resultados são enviados para o computador sendo armazenados em disco flexível.

CAPÍTULO IV - ANÁLISE DOS RESULTADOS

Para auxiliar na análise dos resultados são apresentados na figura (4.1) os resultados obtidos para uma medida de absorção. O sinal medido pelo amplificador lock-in é apresentado na figura (4.1a). Como pode ser observado uma boa relação sinal/ruído é obtida. Este sinal, lembrando, é a diferença de intensidade entre o feixe que passou pela amostra e o feixe de referência. Para a mesma medida, é apresentada na figura (4.1b) a média das duas intensidades. Nesta mesma figura pode ser observada a linha de base que é feita para que se possa eliminar o sinal proveniente de outras fontes, na fotomultiplicadora.

Para conhecer o comprimento de onda onde ocorreu a absorção, utiliza-se o sinal representado na figura (4.1c). Esse sinal é proveniente de um relê no monocromador, acoplado ao mecanismo de rotação da rede de difração. Uma rampa é gerada a cada dez angstroms (Ex. 7220, 7210, etc...). O aparecimento de dois pulsos sucessivos advém de mal-contato do relê e pode ser reconhecido pela aperiodicidade.

Com os três sinais acima, a absorção pode ser obtida utilizando-se a equação (3.3). Na figura (4.2) é apresentado o resultado final da experiência após ter o processamento, ou seja, a aplicação da fórmula (3.3) aos dados e o ajuste dos eixos. Não foi feita eliminação de ruído por suavização numérica de sinal. Olhando-se a figura (4.2), pode-se observar que o ruído no coeficiente de absorção é de aproximadamente 0.006cm^{-1} , o que implica:

Figura (4.1) - Ilustração dos sinais que são registrados em uma medida de absorção. t_c - tempo depois do qual é cortada a iluminação para a obtenção da linha de base. (a) sinal medido no amplificador lock-in. (b) sinal medido no amplificador dc. (c) sinal proveniente do monocromador e que informa sobre o comprimento de onda onde ocorreu a absorção. Essa medida foi realizada a temperatura de 1,85K com campo magnético de 15 kGauss paralelo ao eixo cristalino "a" e $E//a$.

Figura (4.2) - Espectro de absorção. Medida realizada a temperatura de 1.85K com campo magnético de 35k Gauss paralelo ao eixo cristalino "a" e E//b.

$$\delta A = \delta k \cdot x = 0.003$$

(4.1)

onde δk - ruído no coeficiente de absorção
 δA - ruído na absorção
 x - espessura da amostra

o que mostra ser o nível de ruído 2.4% do maior sinal medido neste caso. Na figura (4.3) temos um exemplo de medida obtida para o caso de luminescência onde podemos observar que o nível de ruído é desprezível.

A aplicação da montagem para o estudo do $GdAlO_3:Cr^{+3}$ teve como objetivo observar as transições entre os níveis ($^4A_2 - ^2E$). Quatro linhas foram observadas sendo na figura (4.4) apresentada a dependência com campo magnético da integral do coeficiente de absorção para cada uma das linhas. Nela pode ser verificado que mesmo com o bom sinal que obtivemos uma das linhas ainda apresenta-se misturada com o sinal de ruído.

Os gráficos (4.4) e (4.5) foram obtidos a partir de uma decomposição por mínimos quadrados dos sinais em quatro gaussianas que tiveram suas áreas obtidas a partir da altura e largura (parâmetro das gaussianas). O erro apresentado no pico representado por círculos vazados em (4.4) e (4.5) é grande e devido ao sinal do pico estar misturado com o sinal de ruído.

Figura (4.3) - Espectro de luminescência.

Figura (4.4) - Dependência da área dos picos observados com campo magnético. H//a e E//b.
 ○ - linha em 13840 cm^{-1} , △ - linha em 13810 cm^{-1}
 ▽ - linha em 13790 cm^{-1} e ■ - linha em 13780 cm^{-1} .

Figura (4.5) - Dependência da área dos picos observados com campo magnético. H//a e E//a.
 ○ - linha em 13840 cm⁻¹ . △ - linha em 13810 cm⁻¹
 ▽ - linha em 13790 cm⁻¹ e ■ - linha em 13780 cm⁻¹.

Figura (4.6) - Barra de erro com 90% de confiança para as medidas da figura (4.4). (a) linha em 13840cm⁻¹; (b) linha em 13810cm⁻¹; (c) linha em 13790cm⁻¹ e (d) linha em 13780cm⁻¹.

CONCLUSÃO

Projetar e construir uma montagem do tipo a que nos propusemos neste trabalho não foi uma tarefa simples. Além da montagem no laboratório, todo o desenvolvimento do projeto se mostrou bastante trabalhoso, e um longo período de tempo transcorreu desde a fase inicial de concepção do projeto até sua execução. No estágio em que se encontra o trabalho, é preciso dizer que o sistema ótico opera nas melhores condições dentro de sua atual capacidade. Essa avaliação pode ser realizada visto ser alta a relação sinal/ruído, o que confirma o bom funcionamento da montagem. Mesmo não se conseguindo a visualização pretendida, três picos foram completamente resolvidos em absorção e o espectro de luminescência pode ser traçado sem dificuldades.

Mais importante é ressaltar que o sistema ótico foi a única fonte de ganho de sinal e que nenhuma tentativa de se aumentar o ganho na parte eletrônica e de software foi realizada. Da mesma forma que os resultados são armazenados eles também são trabalhados e apresentados, como nas figuras do Capítulo IV.

Na próxima fase que está se iniciando, algumas otimizações serão feitas. A primeira delas é com relação à mesa sobre a qual a nova montagem será realizada. Um novo sistema ótico já está projetado para ser testado e promete fornecer um sinal superior aos obtidos anteriormente.

BIBLIOGRAFIA

- [1] - HAZEN, Robert, perovskites, june 1988, 52, (1988)
- [2] - GELLER, S.; Wood E.A., Acta Cryst., 9, 563, (1956)
- [3] - BLAZEY, K.W.; Rohrer, H., Physical Review, 173, 2, 574 (1968)
- [4] - YEN, W.M.; Selzer, P.M.; Laser Spectroscopy of Solids, (1981)
- [5] - HELMAN, J.S.; Caride, A.O.; Basso, H.C.; Terrile, M.C.; Carvalho, R.A., Physical Review B, 44, 13, 6878 (1991)
- [6] - DUARTE, J.L., Tese de Doutorado, IFQSC - USP, São Carlos, (1990)
- [7] - BASSO, H.C., Tese de Mestrado, IFQSC, 1980
- [8] - Jarrell-Ash 82-410; 0.25 meter; Ebert Monochromator (manual)
- [9] - Jarrell-Ash; model 82-000 Series; 0.5 meter Ebert; Scanning; Spectrometer (manual)
- [10] - Instruments SA, Inc, The optics of Spectroscopy, (1988)
- [11] - C31025C - Photomultiplier tube; RCA Electronic Components
- [12] - STANFORD RESEARCH SYSTEMS; Model SR530 Lock-in Amplifier (manual)
- [13] - Low-noise preamplifier-Model 113 (manual)
- [14] - Signal Averager Model 4203 (manual)