

**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA - UNESP  
“JÚLIO MESQUITA FILHO”**

Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais  
POSMAT

Flávio Makoto Shimizu

**ESTUDO DA ORIENTAÇÃO DIPOLAR FOTOASSISTIDA DE GRUPOS  
AZOBENZÊNICOS EM FILMES FINOS ATRAVÉS DE MEDIDAS DA  
ATIVIDADE ELETRO-ÓPTICA**

PRESIDENTE PRUDENTE/SP  
2012

Flávio Makoto Shimizu

**ESTUDO DA ORIENTAÇÃO DIPOLAR FOTOASSISTIDA DE GRUPOS  
AZOBENZÊNICOS EM FILMES FINOS ATRAVÉS DE MEDIDAS DA  
ATIVIDADE ELETRO-ÓPTICA**

Tese apresentada como requisito à obtenção do título de Doutor em Ciência e Tecnologia de Materiais à Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, área de concentração em Materiais poliméricos, sob a orientação do prof. Dr. José Alberto Giacometti

**PRESIDENTE PRUDENTE/SP**  
2012

S559e

Shimizu, Flávio Makoto.

Estudo da orientação dipolar fotoassistida de grupos azobenzênicos em filmes finos através de medidas da atividade eletro-óptica / Flávio Makoto Shimizu. – Presidente Prudente: [s.n.], 2010  
77 f. : il.

Orientador: José Alberto Giacometti

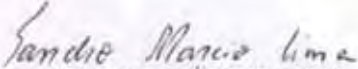
Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências de Bauru

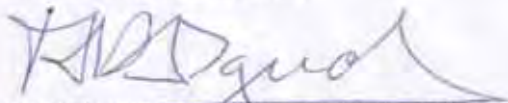
1. Atividade eletro-óptica. 2. Interferômetro de Mach-Zehnder. 3. Polarização fotoassistida. I. Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências de Bauru. II. Título.


**ATA DA DEFESA PÚBLICA DA TESE DE DOUTORADO DE FLÁVIO MAKOTO SHIMIZU, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DO(A) FACULDADE DE CIÊNCIAS DE BAURU.**

Aos 22 dias do mês de junho do ano de 2012, às 14:00 horas, no(a) Sala de Audiovisual da Biblioteca da UNESP de Presidente Prudente, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. JOSE ALBERTO GIACOMETTI do(a) Departamento de Física, Química e Biologia / Faculdade de Ciências e Tecnologia de Presidente Prudente, Prof. Dr. SANDRO MÁRCIO LIMA do(a) Departamento de Física / Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul, Prof. Dr. FERNANDO FUZINATTO DALL'AGNOL do(a) Divisão de Superfícies de Interação e Displays / Centro de Tecnologia Da Informação Renato Archer, Prof. Dr. VICTOR CIRO SOLANO REYNOSO do(a) Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, Profa. Dra. CLARISSA DE ALMEIDA OLIVATI do(a) Departamento de Física, Química e Biologia / Faculdade de Ciências e Tecnologia de Presidente Prudente, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da TESE DE DOUTORADO de FLÁVIO MAKOTO SHIMIZU, intitulado "ESTUDO DA ORIENTAÇÃO DIPOLAR FOTO-ASSISTIDA DE GRUPOS AZOBENZENICOS EM FILMES FINOS ATRAVÉS DE MEDIDAS DA ATIVIDADE ELETRO-ÓPTICA". Após a exposição, o discente foi arguido oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final: APROVADO. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que, após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.

  
Prof. Dr. JOSE ALBERTO GIACOMETTI

  
Prof. Dr. SANDRO MÁRCIO LIMA

  
Prof. Dr. FERNANDO FUZINATTO DALL'AGNOL

  
Prof. Dr. VICTOR CIRO SOLANO REYNOSO

  
Profa. Dra. CLARISSA DE ALMEIDA OLIVATI

*Dedico este trabalho aos meus pais Antônio e Maria, à minha irmã Cláudia e principalmente ao meu orientador José Alberto Giacometti e sua esposa Maria que sempre apoiaram e deram muita força nessa etapa da minha vida.*

## *Agradecimentos*

*Agradeço principalmente a Deus, que sempre esteve presente nas horas de desânimo e cansaço dando muita força para prosseguir nessa caminhada.*

*Aos meus pais Antonio e Maria e minha irmã Cláudia, obrigado por ensinarem a seguir o caminho da sabedoria, dando todo o apoio para conquistar meus objetivos e nunca desistir.*

*Ao Prof. Dr. Giacometti, com quem tive a oportunidade de trabalhar, mostrando o perfil de um profissional. Obrigado também pela paciência, orientação e amizade por todos esses anos.*

*Aos meus amigos e companheiros de laboratório Michel, Ricardo, Élder, Fernandinho, Rafael, Marcelo e Neri obrigado por tudo o que fizeram por mim.*

*A todos os professores, funcionários e amigos do DFQB, muito obrigado pela força e momentos de descontração. Desculpem se não coloquei o nome de todos, mas cada um sabe o carinho especial que tenho por vocês.*

*Aos meus amigos de todas as horas, com quem partilhei situações difíceis, mas também muitos momentos de alegria.*

*À minha noiva Natiely que foi minha fundamental companheira nessa louca vida que foi o doutorado, sou muito feliz pelo amor, compreensão e dedicação.*

*À Fapesp, CNPq e INEO pelo apoio financeiro.*

*Enfim, a todos aqueles que torceram por mim. Meu muito obrigado!!!*

Shimizu, F.M. **Estudo da orientação dipolar fotoassistida de grupos azobenzênicos em filmes finos através de medidas da atividade eletro-óptica**. 2008, 78 f, Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Materiais) - UNESP, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Presidente Prudente, 2012.

## RESUMO

Foi desenvolvida uma montagem experimental para estudar o processo de polarização fotoassistida (PAP) de filmes finos poliméricos utilizando um interferômetro de Mach-Zehnder (IMZ). Ela permite determinar a atividade eletro-óptica do filme durante e após o processo de polarização. Um cristal de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  (KDP) e o filme *guest-host* do polímero acrílico poli(metacrilato de metila), PMMA, dopado com o corante vermelho disperso 1, DR1, mostraram o bom funcionamento do sistema de medição IMZ/PAP. Dois azopolímeros acrílicos, o poli(metacrilato de vermelho disperso 1), PMDR1, e o poli(metacrilato de metila)-*co*-(metacrilato de vermelho disperso 1), PMMcoMDR1, foram estudados variando-se a tensão *dc* de polarização e a intensidade da luz de excitação. Os dados experimentais obtidos foram ajustados por equações fenomenológicas de *Sekkat* e *KWW* para obtenção dos tempos característicos de cada processo durante e após a polarização do filme. O valor máximo do coeficiente eletro-óptico de  $\sim 20$  pm/V foi obtido para o filme do polímero acrílico de PMDR1, enquanto que para os filmes de PMMA/DR1 e PMMcoMDR1 os valores foram de 0,5 e 1,6 pm/V.

**Palavras-chave:** polarização fotoassistida, interferômetro de Mach-Zehnder, PMMA, DR1, azopolímero, copolímero, polímero acrílico, efeito eletro-óptico.

Shimizu, F.M. **Study of photoassisted dipolar orientation of azobenzene groups in thin films using electro-optical activity measurements.** 2008, 78 p, Thesis (Doctor's in Science and Technology of Materials) - UNESP, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Presidente Prudente, 2012.

## **ABSTRACT**

We developed an experimental setup aiming to study the photoassisted poling (PAP) of polymeric films using a Mach-Zehnder interferometer (MZI). It allows measuring the electric optic coefficient during and after the photoassisted poling process. The proper operation the IMZ/PAP measurement system was demonstrated using a  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  (KDP) crystal and poly(methyl methacrylate), PMMA, doped with the dye disperse red 1, DR1, *guest-host* films. Two acrylic azopolymers, poly(methacrylate disperse red 1), PMDR1, and poly(methyl methacrylate)-*co*-(methacrylate disperse red 1), PMMcoMDR1 were studied under different *dc* voltage poling and light excitation intensity. The experimental data obtained were fitted by *Sekkat* and *KWW* equations to give the characteristics time of each poling process and its decays. The maximum electro-optical coefficient of  $\sim 20$  pm/V were obtained with the PMDR1 acrylic polymer film while for PMMA /DR1 and PMMcoMDR1 the values were 0.5 and 1.6 pm/V.

**Keywords:** photoassisted poling, Mach-Zehnder interferometer, PMMA, DR1, azopolymer, copolymer, acrylic polymer, electro-optical effect.

## SUMÁRIO

<b>I. INTRODUÇÃO</b> .....	01
<b>II. CONCEITOS TEÓRICOS</b> .....	03
<b>2.1. Azocorantes</b> .....	03
<b>2.2. Efeito eletroóptico</b> .....	05
<b>2.3. Técnicas de polarização elétrica de filmes poliméricos</b> .....	09
2.3.1. Polarização termoassistida (TAP – Thermal-Assisted Poling).....	09
2.3.2. Polarização puramente óptica (AOP – All Optical Poling) .....	10
2.3.3. Polarização fotoassistida (PAP – Photoassisted Poling).....	11
2.3.4. Considerações gerais sobre os processos de polarização .....	12
<b>III. DETERMINAÇÃO DO COEFICIENTE ELETRO ÓPTICO E A TÉCNICA PAP</b> .....	14
<b>3.1. Teoria do interferômetro de Mach-Zehnder</b> .....	15
<b>3.2. Determinação do coeficiente eletroóptico</b> .....	16
<b>3.3. Implementação do interferômetro e da técnica PAP</b> .....	19
3.3.1. Implementação do interferômetro de Mach-Zehnder.....	20
3.3.2. A técnica PAP .....	22
<b>3.4. Medida teste do cristal de KDP</b> .....	25
<b>3.5. Discussão</b> .....	28
<b>IV. MEDIDAS REALIZADAS COM O IMZ E O USO DA TÉCNICA PAP</b> .....	29
<b>4.1. Preparação das amostras</b> .....	29
4.1.1. Fabricação de filmes por solução .....	31
4.1.2. Deposição dos eletrodos por evaporação a vácuo .....	31
<b>4.2. Efeitos eletromecânicos nos filmes</b> .....	33
4.2.1. Efeito da tensão de modulação ac .....	33
4.2.2. Medida do coeficiente piezoelétrico .....	36
<b>4.3. Medida do efeito eletro-óptico com o filme de PMMA/DR1</b> .....	38
4.3.1. Efeito da intensidade da luz de excitação .....	41
4.3.2. Efeito da tensão dc .....	42
4.3.3. Efeito da temperatura .....	43
<b>4.4. Ajuste das curvas da atividade eletro-óptica</b> .....	44
4.4.1. Ajuste das curvas variando a intensidade da luz de excitação .....	46

4.4.1.1. Constantes de tempo com a luz de excitação ligada .....	47
4.4.1.2. Constantes de tempo com a luz desligada .....	47
4.4.1.3. Constantes de tempo durante o decaimento .....	48
4.4.2. Ajuste das curvas das medidas variando a tensão dc .....	48
4.4.2.1. Constantes de tempo com a luz de excitação ligada .....	49
4.4.2.2. Constantes de tempo com a luz desligada .....	49
4.4.2.3. Constantes de tempo durante o decaimento .....	49
4.4.3. Ajuste das curvas das medidas variando a temperatura .....	50
4.4.3.1. Constantes de tempo com a luz de excitação ligada .....	51
4.4.3.2. Constantes de tempo com a luz desligada .....	51
4.4.3.3. Constantes de tempo durante o decaimento .....	51
<b>4.5. Discussão .....</b>	<b>52</b>
<b>V. MEDIDAS REALIZADAS COM AZOPOLÍMEROS COM GRUPOS AZOBENZÊNICOS LATERAIS ÀS CADEIAS.....</b>	<b>55</b>
<b>5.1. Preparação das amostras .....</b>	<b>55</b>
5.1.1. Fabricação de filmes por solução .....	56
<b>5.2. Efeitos eletromecânicos nos filmes .....</b>	<b>57</b>
<b>5.3. Medidas do efeito eletro-óptico com o filme de PMMcoMDR1 .....</b>	<b>57</b>
5.3.1. Efeito da intensidade da luz de excitação .....	58
5.3.2. Efeito da tensão dc .....	59
5.3.3. Ajuste das curvas variando a intensidade da luz de excitação .....	61
5.3.4. Ajuste das curvas das medidas variando a tensão dc .....	62
<b>5.4. Medidas do efeito eletro-óptico com o filme de PMDR1.....</b>	<b>63</b>
5.4.1. Efeito da intensidade da luz de excitação .....	63
5.4.2. Efeito da tensão dc .....	65
5.4.3. Ajuste das curvas variando a intensidade da luz de excitação .....	66
5.4.4. Ajuste das curvas das medidas variando a tensão dc .....	67
<b>5.5. Discussão .....</b>	<b>68</b>
<b>VI. CONSIDERAÇÕES FINAIS E CONCLUSÕES .....</b>	<b>71</b>
<b>VII. BIBLIOGRAFIA .....</b>	<b>75</b>

## I. INTRODUÇÃO

As propriedades eletro-ópticas de meios cristalinos foram relatadas pela primeira vez em 1875<sup>1</sup> e somente após 1960 a área de óptica não linear (ONL) surgiu efetivamente com a invenção do laser de alta potência. Posteriormente, esforços têm sido direcionados para a busca e o desenvolvimento de novos materiais com propriedades ópticas não lineares de segunda ordem ( $\chi^{(2)}$ ) para a construção de dispositivos moduladores e conversores de frequência, de chaveamento óptico<sup>2</sup>, etc, imprescindíveis na área de comunicação óptica.

Materiais que apresentam este tipo de característica e muito utilizados são os cristais de KDP ( $KH_2PO_4$ ) e niobato de lítio ( $LiNbO_3$ ), que possuem suas propriedades eletro-ópticas conhecidas<sup>3</sup>, sendo até mesmo utilizados como referência na caracterização de outros materiais. Entretanto, o custo de preparo desses cristais é ainda muito dispendioso. Neste trabalho, os materiais de interesse são os poliméricos contendo o grupo azobenzênico<sup>4</sup>, cujas características são interessantes pelo fato de possuírem grande momento de dipolo permanente e exibir valores elevados de susceptibilidades não lineares de segunda ( $\chi^{(2)}$ ) e terceira ordem ( $\chi^{(3)}$ ). O fenômeno físico de fotoisomerização *trans-cis-trans* dos azobenzenos é a propriedade que possibilita um grande número de aplicações em óptica não linear nos filmes poliméricos.

Os materiais poliméricos contendo grupos azobenzênicos têm a vantagem de poderem ser preparados na forma de filmes finos e como possuem pequena constante dielétrica o limite superior da frequência de operação de dispositivos eletro-ópticos é maior que nos materiais inorgânicos. Além disto, os filmes poliméricos são facilmente

preparados, tem baixo custo e podem ser obtidos com técnicas que permitem o controle de sua estrutura molecular.

Como os filmes poliméricos são obtidos na forma isotrópica (centrossimétrico), é necessário polarizá-los eletricamente para quebrar sua simetria de inversão (não centrossimetria) e conseqüentemente obter efeitos não lineares de segunda ordem. Os grupos dipolares têm de ser orientados ao longo de uma direção preferencial e várias técnicas experimentais podem ser utilizadas para esse fim: aplicação de um campo elétrico *dc* a temperaturas próximas a de transição vítrea do polímero e/ou com o uso de uma luz de excitação.

Neste trabalho utilizou-se o método de orientação dipolar fotoassistida (PAP - *photoassisted poling*) para orientar os grupos azobenzênicos em um filme polimérico e um interferômetro de Mach-Zehnder para medir seu coeficiente eletro-óptico. A inovação do trabalho consiste no desenvolvimento de uma montagem experimental que permite estudar o processo de polarização fotoassistida em tempo real e posteriormente acompanhar o decaimento da atividade eletro-óptica.

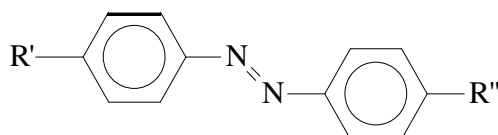
O texto está dividido da seguinte forma: o capítulo II aborda os conceitos gerais utilizados na discussão dos resultados. O capítulo III apresenta os fundamentos teóricos e os detalhes experimentais da técnica de determinação do coeficiente eletro-óptico e detalhes da implementação da técnica PAP. Neste capítulo também são apresentadas as medidas com o cristal de KDP para testar se a modificação no circuito elétrico do interferômetro afeta a determinação do coeficiente eletro-óptico. Os capítulos IV e V apresentam os resultados obtidos com a nova técnica e o capítulo VI apresenta as discussões e as conclusões do trabalho da tese de doutorado.

## II. CONCEITOS GERAIS

Nessa seção serão apresentados os conceitos básicos sobre fotoisomerização e suas aplicações, uma breve introdução sobre o efeito eletro-óptico e informações sobre as técnicas que são usadas para orientar os dipolos azobenzênicos para se obter efeitos não lineares de segunda ordem.

### 2.1. Azocorantes

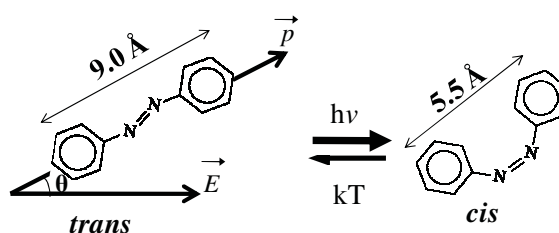
O termo azobenzeno é utilizado na literatura para descrever uma ampla variedade de moléculas as quais possuem em comum, como ilustrado na Figura 1, um grupo cromóforo de azobenzeno ( $-N=N-$ ) com alta polarizabilidade e momento de dipolo devidos a um grupo aceitador ( $R'$ ) e outro doador ( $R''$ ) de elétrons. A ligação do tipo  $\pi$  entre os átomos de nitrogênio permite a transferência de elétrons entre os grupos  $R'$  e  $R''$ . A deslocalização eletrônica promovida pelos grupos doador e receptor gera um elevado momento de dipolo permanente e também é responsável pela intensa resposta não linear da molécula sob o campo óptico. Essas moléculas possuem um grande momento de dipolo permanente da ordem de uma dezena de Debyes o que é importante para a sua aplicação em dispositivos ópticos<sup>5</sup>.



**Figura 1.** Estrutura química de um grupo azobenzênico, onde  $R'$  e  $R''$  são os grupos aceitadores e doadores de elétrons, respectivamente.

Uma das características do grupo azobenzeno e de seus derivados é a de possuir duas conformações moleculares com geometrias e energias distintas, as formas

*cis* e *trans*. A Figura 2 ilustra as duas formas isoméricas e as dimensões moleculares nos estados *trans* e *cis*. Ao iluminar uma amostra com luz de comprimento de onda adequado há uma probabilidade de ocorrer a conversão entre as duas conformações, *trans-cis* e *cis-trans*, fenômeno esse conhecido como fotoisomerização. O fóton absorvido excita a molécula, *trans* ou *cis*, transformando a ligação  $\pi$  entre os átomos de nitrogênio em  $\pi^*$  e a partir desse estado excitado existe uma probabilidade de ocorrer uma transição para a outra configuração isomérica.

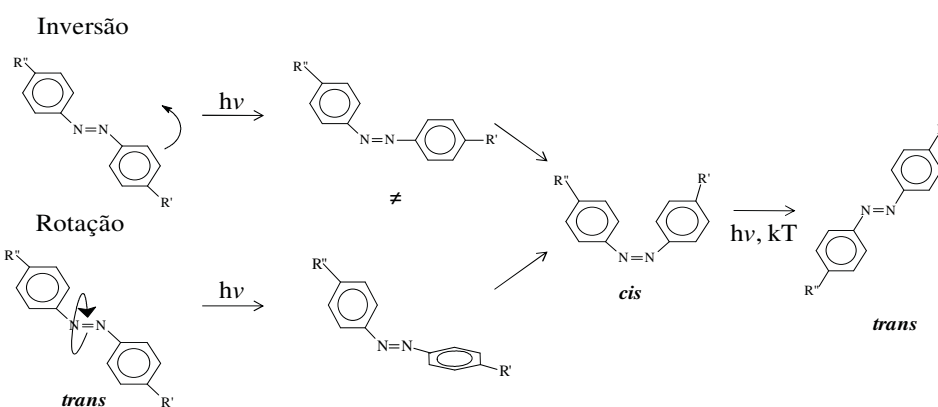


**Figura 2.** Desenho esquemático das formas *trans* e *cis* e da fotoisomerização reversível *trans-cis-trans*.

Termodinamicamente a forma *trans* é mais estável e, portanto, à temperatura e iluminação ambiente, os derivados de azobenzeno adotam predominantemente a forma *trans*. Entretanto, quando irradiados por luz e ocorrer a sua absorção na forma *trans*, o equilíbrio é deslocado favorecendo o aparecimento de uma maior quantidade de isômeros da forma *cis*. Nessa configuração, devido à proximidade dos grupos benzênicos<sup>6</sup>, é gerada uma repulsão eletrostática entre os orbitais eletrônicos dos anéis aromáticos (impedimento estérico), motivo pelo qual essa forma isomérica é considerada instável. A diferença energética entre essas duas formas é de aproximadamente 50 kJ/mol. O decaimento de *cis* para *trans* pode ocorrer por: luz, energia térmica ou tunelamento, e após decair o cromóforo pode adotar uma direção arbitrária, em relação à orientação inicial.

Existem dois mecanismos para explicar o processo da isomerização *trans-cis*, conforme esquematizado na Figura 3. O primeiro é o de inversão, no qual um dos

nitrogênios sofre um processo de hibridização do tipo *sp* no estado de transição devido a transição *n-π\** e o segundo envolve rotação de um anel de benzeno entorno do eixo da ligação *-N=N-* e ocorre a partir da transição *π-π\**. A rota de conversão a ser seguida pela molécula dependerá do volume livre disponível na matriz polimérica. Segundo *Naito et al*<sup>7</sup> a isomerização por rotação ocorre se houver um volume crítico de  $\sim 0,25 \text{ nm}^3$ , enquanto a isomerização por inversão ocorrerá para um volume crítico de  $\sim 0,12 \text{ nm}^3$ .



**Figura 3.** Mecanismos de inversão e rotação na fotoisomerização reversível *trans-cis-trans* (Figura adaptada da ref. 7).

Saliente-se que os materiais poliméricos, contendo grupos azobenzênicos, podem ser de três tipos: os polímeros com grupos cromóforos ligados lateralmente a cadeia (sistema *side-chain*), os polímeros com grupos ligados ao longo da cadeia (sistema *main-chain*) e polímeros com os cromóforos misturados fisicamente, ou seja, sem ligação com a cadeia principal (sistema *guest-host*).

## 2.2. Efeito eletro-óptico

O efeito eletro-óptico (EO) é imprescindível para a modulação da luz e a comutação de sinais ópticos e essa propriedade é amplamente empregada em dispositivos para comunicação óptica, por exemplo, modulador de luz para transmissão de informação. Vários são os materiais estudados para tais aplicações, como: cristais

orgânicos e inorgânicos, sais orgânicos, sistemas sol-gel e polímeros. O maior coeficiente eletro-óptico conhecido é o do sal orgânico tosilato de 4-dimetilamino-N-metilestilbazolio (DAST)<sup>8</sup>, que é igual a 400 pm/V. Os materiais orgânicos poliméricos apresentam algumas vantagens, tais como, baixo custo, facilidade de obtenção e principalmente devido à flexibilidade de se obter a estrutura química com grupos funcionais desejados. Os polímeros oferecem uma vasta gama de materiais que podem ser utilizados em dispositivos eletro-ópticos. Em comparação aos materiais mais comumente utilizados como o KDP e o LiNbO<sub>3</sub><sup>9</sup>, os polímeros podem possuir o coeficiente EO igual e até maior que o desses cristais, da ordem de 35 - 50 pm/V<sup>10,11</sup>.

O efeito EO baseia-se na mudança no índice de refração resultante da aplicação de um campo elétrico *dc* no meio material, portanto, o seu efeito é alterar a fase de uma onda luminosa que propaga no material em relação a uma onda no vácuo.

Em um material quando ocorre uma variação no índice de refração,  $\Delta n = n - n_0$ , a luz que atravessa esse material sofre uma variação de fase ( $\Delta\phi$ ), dada por<sup>12</sup>:

$$\Delta\phi = \frac{2\pi\ell}{\lambda} \Delta n \quad (1)$$

onde  $\ell$  é a espessura da amostra e  $\lambda$  o comprimento de onda.

A dependência do índice de refração com o campo elétrico aplicado no material foi descrita por Pockels (efeito eletro-óptico linear), e por Kerr (efeito eletro-óptico quadrático). No efeito Pockels<sup>13</sup> o índice de refração varia proporcionalmente ao campo elétrico aplicado (é um efeito não linear de segunda ordem), enquanto que no efeito Kerr depende do quadrado do campo elétrico aplicado (é um efeito não linear de terceira ordem).

O índice de refração de um meio eletro-óptico  $n(E)$  é uma função do campo elétrico  $E$  aplicado. Essa função varia somente com  $E$  e pode ser expandida por uma série de Taylor, escrita como:

$$n(E) = n + a_1 E + \frac{1}{2} a_2 E^2 + \dots \quad (2)$$

onde os coeficientes de expansão são  $n = n(0)$ ,  $a_1 = (dn/dE)|_{E=0}$ , e  $a_2 = (d^2n/dE^2)|_{E=0}$ . Por convenção a equação 2 é escrita em termos de dois novos coeficientes,  $r = -2a_1/n^3$  e  $s = -2a_2/n^3$ , conhecidos como coeficientes eletro-óptico linear e não linear, respectivamente, assim:

$$n(E) = n - \frac{1}{2} r n^3 E - \frac{1}{2} s n^3 E^2 + \dots \quad (3)$$

os termos de segunda e de maior ordem desta série são geralmente muitas ordens de grandeza menores que  $n$ . Logo, os termos de terceira ordem e superiores podem ser desprezados.

É conveniente derivar uma expressão para a impermeabilidade elétrica,  $\eta = \varepsilon_0/\varepsilon = 1/n^2$ , do meio eletro-óptico em função de  $E$ .  $\varepsilon$  e  $\varepsilon_0$  são respectivamente a permissividade do meio e do vácuo.

O parâmetro  $\eta$  é útil na descrição das propriedades ópticas do meio anisotrópico. O incremento da mudança  $\Delta\eta = \left(\frac{d\eta}{dn}\right) \Delta n = \left(-\frac{2}{n^3}\right) \left(-\frac{1}{2} r n^3 E - \frac{1}{2} s n^3 E^2\right) = rE + sE^2$ , de maneira que:

$$\eta(E) = \eta + rE + sE^2 \quad (4)$$

onde  $\eta = \eta(0)$ . Os coeficientes eletro-ópticos  $r$  e  $s$  são também os coeficientes de proporcionalidade dos dois termos de  $\Delta\eta$  com  $E$  e  $E^2$ , respectivamente.

A variação do índice de refração devido à aplicação de uma tensão de modulação, que gera o efeito eletro-óptico linear, a partir da equação 3 é expressa como<sup>12</sup>:

$$|\Delta n| = \frac{rn_0^3}{2} \cdot \frac{V_m}{d} \quad (5)$$

onde  $V_m$  é a amplitude de uma tensão senoidal de modulação aplicada aos eletrodos que distam  $d$  e  $n_0$  é o índice de refração da amostra sem campo elétrico. Note que se usou nos cálculos o valor máximo do campo aplicado da equação 3, ou seja,  $E_m = \frac{V_m}{d}$

Substituindo a equação (5) em (1), tem-se que a diferença de fase devida ao efeito eletro-óptico linear durante a propagação da luz através da amostra, sob a tensão máxima  $V_m$ , expressa como:

$$\Delta\phi = \frac{\pi rn_0^3}{\lambda} \frac{\ell}{d} V_m \quad (6)$$

No caso de filmes finos com a geometria de eletrodos paralelos, nos quais a luz propaga na direção perpendicular ao plano dos eletrodos, tem-se a razão  $\frac{\ell}{d} = 1$ .

A variação do índice de refração  $\Delta n = rn_0^3 V_m / 2d$  é em geral muito pequena, mas produzem efeitos consideráveis. Valores típicos de  $r$  se situam entre 1 e 50 pm/V. Utilizando  $\frac{V_m}{d} = 10^6$  V/cm (valor menor que o campo de ruptura dielétrica de um sólido) e  $n_0 \sim 1,5$ , obtém-se  $\Delta n_{max} \sim 10^{-2}$ . Geralmente, nos dispositivos eletro-ópticos se utilizam campos da ordem de  $10^4$  V/cm, o que produz uma variação de  $\Delta n \sim 10^{-4}$ .

Neste trabalho será estudada a atividade eletro-óptica linear (efeito Pockels) em filmes poliméricos que geralmente são centrossimétricos (isotrópicos) e não apresentam efeitos não lineares de segunda ordem (resposta eletro-óptica, geração de segundo harmônico). Por essa razão há a necessidade do uso de uma técnica experimental para se orientar os dipolos dos grupos azobenzênicos (polarizar o filme), ou seja, induzir a quebra da centrossimetria aplicando um campo elétrico no filme polimérico e expondo-o a altas temperaturas ou a uma luz de excitação para induzir a mobilidade dos grupos azobenzênicos.

### 2.3. Técnicas de polarização elétrica de filmes poliméricos

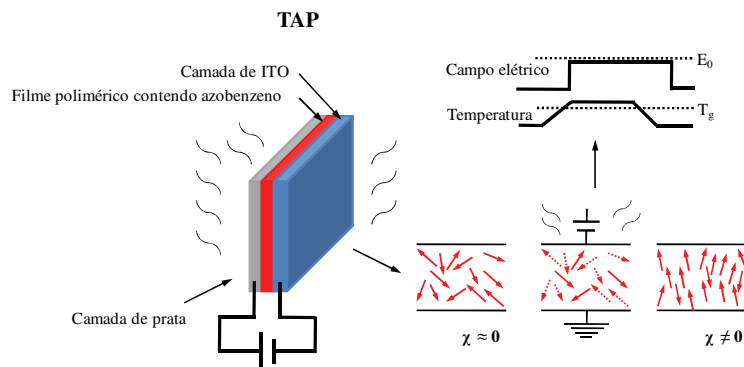
Para se obter o efeito eletro-óptico, ou seja, atividade óptica não linear de segunda ordem, é necessário que o material seja não centrossimétrico. No caso de filmes poliméricos a assimetria é obtida orientando os grupos dipolares azobenzênicos através de um processo de polarização elétrica ou óptica<sup>14</sup>. O processo de orientação dipolar consiste basicamente em aplicar um campo elétrico utilizando luz ou calor para proporcionar mobilidade aos grupos azobenzênicos. Os grupos dipolares tendem a se orientar sob a ação do campo elétrico até se conseguir uma orientação dipolar permanente ou quase permanente. O processo de orientação, denominado frequentemente de processo de polarização, pode ser feito através de várias técnicas experimentais, como descritas a seguir.

#### 2.3.1. Polarização termoassistida (TAP – Thermal Assisted Poling)

As técnicas mais tradicionais de se obter a orientação dipolar baseiam-se na aplicação de um campo elétrico por descarga corona<sup>15,16</sup> ou pela aplicação de uma *ddp* no filme, a uma temperatura próxima a temperatura de transição vítrea do polímero<sup>17</sup>, cujo procedimento é esquematizado na Figura 4. A temperatura mais elevada aumenta a mobilidade dos grupos azobenzênicos facilitando a orientação dos dipolos na direção ao campo aplicado. Após a orientação ter sido feita o material é resfriado até a temperatura ambiente mantendo o campo aplicado para “congelar” a polarização.

Quando o processo é realizado a temperaturas mais elevadas que a ambiente o processo é denominado de técnica de polarização termoassistida (TAP). Entretanto, este procedimento é trabalhoso e frequentemente durante o processo de polarização pela aplicação de uma tensão ocorre ruptura dielétrica do filme (devido também ao alto valor de campo utilizado). Qualquer microrruptura compromete o processo de polarização em

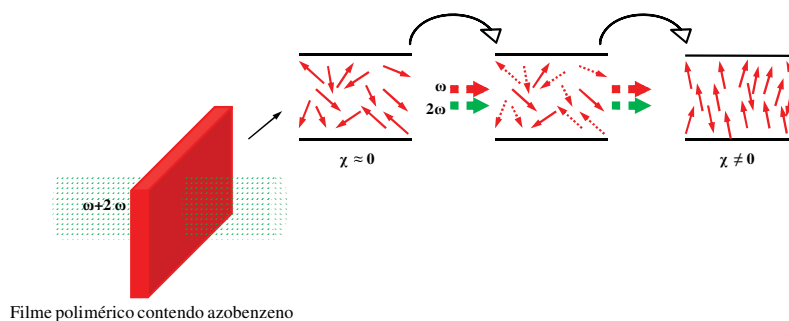
toda a área do filme que está sujeita ao campo elétrico, pois ele acaba provocando o curto circuito dos eletrodos. A ruptura elétrica do filme pode ser minimizada usando-se o processo de carregamento por descarga corona uma vez que neste caso é necessário utilizar apenas um eletrodo no filme e microrrupturas não comprometem o processo de carregamento. Além disso, não é possível acompanhar o processo de formação da atividade eletro-óptica.



**Figura 4. Esquema do processo de polarização dipolar pela técnica TAP.**

### 2.3.2. Polarização puramente óptica (AOP – All Optical Poling)

Esta técnica é puramente fotônica e conhecida na literatura como técnica “*all optical poling*” (AOP)<sup>18</sup>, cujo processo é esquematizado na Figura 5, na qual se utiliza apenas a luz de laser para gerar a orientação dipolar no filme. Neste caso usa-se a superposição de luz coerente de alta potência com frequência  $\omega$  e  $2\omega$  para gerar um campo elétrico *dc* no filme (campo óptico) o qual produzirá a orientação dipolar dos grupos. Com esta técnica foi possível medir em tempo real o coeficiente eletro-óptico e estudar o processo de polarização nos filmes poliméricos<sup>19</sup>.



**Figura 5. Esquema do processo de polarização dipolar pela técnica AOP.**

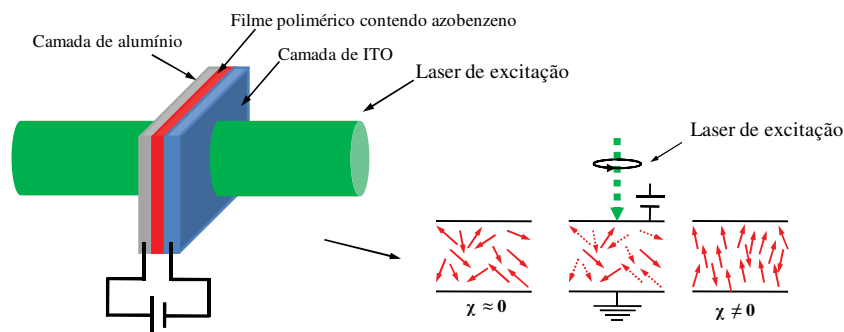
### 2.3.3. Polarização fotoassistida (PAP – Photoassisted Poling)

Foi desenvolvida também a técnica de polarização elétrica fotoassistida, denominada na literatura como “*photoassisted poling*” (PAP)<sup>20,21</sup>. Ela é aplicada não só para polímeros, mas também em outros materiais fotocromicos, tais como os espiropiranos e os diariletanos<sup>22-24</sup>.

Na técnica PAP, cujo processo é esquematizado na Figura 6, o filme pode ser polarizado pela aplicação de um campo elétrico em temperatura ambiente usando uma luz de excitação como alternativa à elevação da temperatura para promover a mobilidade das moléculas azobenzênicas. A luz absorvida pelos grupos azobenzênicos aumenta a sua mobilidade no estado vítreo através do processo de fotoisomerização *trans-cis-trans*, o suficiente para permitir a orientação dipolar à temperatura ambiente. Portanto, a mobilidade dos grupos provocada pelo processo de fotoisomerização faz o mesmo papel da elevação da temperatura.

A teoria fenomenológica da técnica PAP assume que a mobilidade dos isômeros *trans* é fortemente aumentada quando há presença da luz de excitação pelo processo de fotoisomerização *trans*→*cis*→*trans* para permitir que a orientação ocorra quando um campo *dc* for aplicado. A orientação dipolar ocorre, portanto, sob a ação de um campo *dc* e via o processo contínuo de isomerização *trans*→*cis*→*trans*. Assim a orientação dipolar dos grupos pode ser obtida através de sucessivos ciclos de

isomerização  $trans \leftrightarrow cis$ <sup>25</sup> e deseja-se que ela permaneça após a luz de excitação ser desligada.



**Figura 6. Esquema do processo de polarização dipolar pela técnica PAP.**

#### 2.3.4. Considerações gerais sobre os processos de polarização

Na literatura existem trabalhos nos quais se discute qual das técnicas de polarização é a mais efetiva<sup>26,27</sup>. Zyss e colaboradores<sup>14</sup> fizeram uma avaliação comparativa das técnicas TAP, PAP e AOP e concluíram que as eficiências de polarização pelas técnicas PAP e TAP são praticamente iguais<sup>28</sup>, mas são superiores à AOP. A polarização térmica (TAP) é frequentemente tida como o método mais efetivo quando se trata de obter a maior estabilidade da orientação dipolar dos polímeros. Entretanto, isso também depende da estrutura molecular<sup>29</sup> utilizada.

Para se obter maior estabilidade da orientação dipolar desses materiais é necessário que o grupo azobenzênico esteja ligado à cadeia principal, pois em sistemas que se mistura moléculas de azobenzeno (sistema *guest-host*) à matriz polimérica, a orientação obtida decai em um intervalo de tempo relativamente curto (horas)<sup>30</sup>, enquanto que em filme polimérico com o grupo ligado à cadeia, essa orientação pode permanecer por dias ou meses.

Discute-se também a importância da diferença entre a temperatura ambiente e a de transição vítrea ( $T_g$ ) do polímero. Ela não deve ser elevada, pois o polímero ONL poderia degradar-se com a temperatura necessária para a polarização do polímero.

Materiais poliméricos com alta  $T_g$ , tais como poli(imida), poli(quinolina) e o poli(aril éter) <sup>31-33</sup> foram estudados. Para esses materiais é vantajoso utilizar a técnica PAP, pois a polarização pode ser feita em temperatura ambiente, fato esse que evita a degradação do material uma vez que na técnica TAP seria necessária uma temperatura da ordem de centenas de graus para se obter a polarização do filme.

Além de se tratar de uma técnica de baixo custo existem outras vantagens apontadas para o uso da técnica de PAP<sup>29,34</sup>. Por exemplo, ajuste do diâmetro do feixe do laser de excitação que incide sobre os eletrodos, o que permite selecionar a área a ser polarizada e construir estruturas de orientação sobre um filme<sup>35</sup>. Além disso, como mostraremos nesse trabalho o processo de polarização pode ser realizado em baixas temperaturas.

### III. DETERMINAÇÃO DO COEFICIENTE ELETRO-ÓPTICO E A TÉCNICA PAP

A caracterização eletro-óptica de um filme polimérico contendo o grupo azobenzênico pode ser realizada de várias maneiras<sup>36</sup>. Dentre elas, podem ser utilizadas a interferometria de Fabry-Perot e de Mach-Zehnder, reflexão total atenuada (ATR)<sup>30</sup> e geração de segundo harmônico induzido por campo elétrico (EFISH, *Electric Field Induced Second Harmonic*).

Dentre as técnicas citadas acima, a interferometria de Mach-Zehnder (IMZ)<sup>12,37-39</sup>, esquematizada na Figura 7, é frequentemente adotada para esse tipo de estudo<sup>1,39-47</sup>. Trata-se de um interferômetro de duplo feixe no qual a luz incidente é dividida em duas partes ao atravessar um divisor de feixe (BS); cada feixe percorre um caminho óptico diferente e então se recombina no segundo divisor de feixe para formar um padrão de interferência. O padrão de interferência pode ser observado através de um fotodetector (PD). Detalhes teóricos sobre o interferômetro de Mach-Zehnder serão apresentados a seguir.

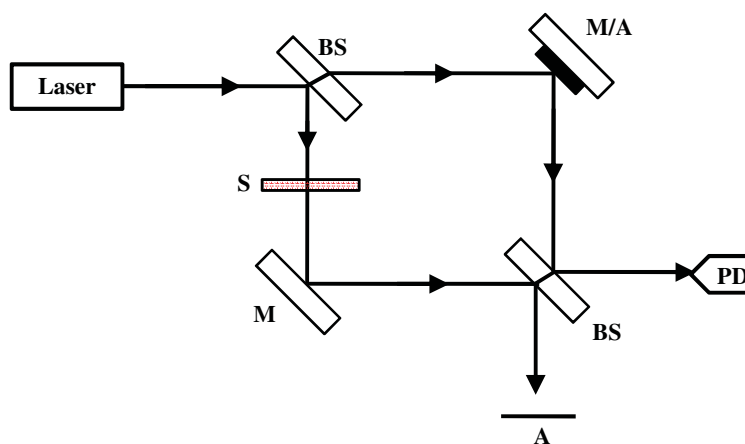


Figura 7. Diagrama do interferômetro de Mach-Zehnder. BS é um divisor de feixe, M é o espelho, M/A é um transdutor piezoelétrico montado sob o espelho, S é a amostra, A é um anteparo e PD é um fotodetector.

### 3.1. Teoria do interferômetro de Mach-Zehnder

Como mostrado na Figura 7, um dos braços do interferômetro fica vazio e no outro é colocada a amostra (S) e a luz proveniente de cada braço do interferômetro apresentam uma diferença de fase por terem percorrido caminhos ópticos diferentes.

Para se calcular a intensidade de interferência escrevem-se as amplitudes do campo elétrico da luz que percorrem os braços do interferômetro:

$$E_1 = |E_1|e^{i\phi_1} \quad \text{e} \quad E_2 = |E_2|e^{i\phi_2} \quad (7)$$

onde  $|E_1|$  e  $|E_2|$  são as amplitudes e  $\phi_1$  e  $\phi_2$  são as fases dos dois feixes de luz.

A intensidade luminosa,  $I$ , que chega ao fotodetector é dada por:

$$I = \frac{1}{2} (|E_1|^2 + |E_2|^2 + 2|E_1||E_2|\cos \Delta\phi) \quad (8)$$

onde  $\Delta\phi = \phi_2 - \phi_1$  é a diferença de fase entre as duas ondas.

Quando a fase óptica  $\Delta\phi$  é variada de 0 a  $\pi$ , a intensidade  $I$  varia entre os valores  $I_{max} = \frac{1}{2}(E_1^2 + E_2^2 + 2E_1E_2)$  e  $I_{min} = \frac{1}{2}(E_1^2 + E_2^2 - 2E_1E_2)$ , que podem ser escritas na forma:

$$2E_1E_2 = I_{max} - I_{min} \quad \text{e} \quad E_1^2 + E_2^2 = \frac{(I_{max} + I_{min})}{2} \quad (9)$$

O ajuste do interferômetro para se obter a melhor visibilidade entre o máximo e o mínimo das franjas é um fator importante nas medidas interferométricas<sup>48</sup>.

Essa característica é denominada a visibilidade da franja,  $v$ , definida pela razão:

$$v = \frac{I_{max} - I_{min}}{I_{max} + I_{min}} \quad (10)$$

A nitidez das franjas de interferência depende da qualidade óptica dos elementos ópticos, da amostra, das intensidades dos feixes de luz em cada braço e de um ajuste cuidadoso para cada amostra a ser utilizada.

### 3.2. Determinação do coeficiente eletro-óptico

A fase da luz é modulada aplicando-se a tensão  $V(t) = V_m \cos(\Omega t)$  na amostra ( $\Omega$  é a frequência angular) para se obter o efeito eletro-óptico de amplitude  $\frac{\pi r n_0^3 \ell}{\lambda} V_m$  (equação 6). Assim a diferença de fase é expressa como:

$$\Delta\phi = \Delta\phi_0 + \frac{\pi r n_0^3 \ell}{\lambda} V_m \cos(\Omega t) \quad (11)$$

onde  $\Delta\phi_0$  é uma diferença de fase do interferômetro. Por conveniência chamaremos  $A = \frac{\pi r n_0^3 \ell}{\lambda} V_m$ . Assim, substituindo a equação (11) em (8) chega-se à seguinte expressão:

$$I = 1/2 \{E_1^2 + E_2^2 + 2E_1 E_2 [\cos(\Delta\phi_0) \cos(A \cos(\Omega t)) - \sin(\Delta\phi_0) \sin(A \cos(\Omega t))]\} \quad (12)$$

Como o valor do coeficiente eletro-óptico é da ordem de  $\approx 10^{-12}$  m/V, ou seja,  $A \ll 1$ , pode-se utilizar as seguintes aproximações,  $\sin[A \cos(\Omega t)] \approx A \cos(\Omega t)$  e  $\cos[A \cos(\Omega t)] \approx 1$ . Assim, a expressão para a intensidade é dada por:

$$I = 1/2 [(E_1^2 + E_2^2) + 2E_1 E_2 \cos(\Delta\phi_0)] - [E_1 E_2 A \sin(\Delta\phi_0) \cos(\Omega t)] \quad (13)$$

Essa equação mostra que a intensidade da luz pode ser separada em dois termos: o primeiro termo se refere à intensidade da franja de interferência que denominaremos de  $I_0$ , composta de termos de valor constante e o termo  $2E_1 E_2 \cos(\Delta\phi_0)$ . Na prática, a fase  $\Delta\phi_0$  será variada de forma linear no tempo ( $\Delta\phi_0 \propto t$ ), usando um espelho a ser deslocado por um transdutor piezoelétrico (M/A como indicado na Figura 7). Salienta-se que se faz a fase  $\Delta\phi_0$  variar lentamente (frequências da ordem de mHz). A intensidade da luz no fotodetector, referente ao primeiro termo será dada por:

$$I_0 = 1/2 [E_1^2 + E_2^2 + 2E_1 E_2 \cos(\Delta\phi_0)] \quad (14)$$

que, portanto, apresenta uma variação lenta, proporcional a  $\Delta\phi_0$ , entre o valores  $I_0^{max}$  e  $I_0^{min}$ .

O segundo termo é a intensidade modulada em uma frequência  $\Omega$ , ou seja, a intensidade devido ao efeito eletro-óptico,  $I_{eo}$ , dado como:

$$I_{eo} = E_1 E_2 A \text{sen}(\Delta\phi_0) \cos(\Omega t) \quad (15)$$

Ele consiste do produto de um termo que varia rapidamente multiplicado pelo termo  $\text{sen}(\Delta\phi_0)$  de variação lenta.

Usando as expressões da equação 9 e aplicando na equação 15, a intensidade da luz devido ao efeito eletro-óptico é dada por:

$$I_{eo} = \frac{(I_0^{max} - I_0^{min})}{2} A \text{sen}(\Delta\phi_0) \cos(\Omega t) \quad (16)$$

que varia rapidamente pois, em geral, se usa a frequência da ordem de kHz para modular o efeito eletro-óptico, e tem uma amplitude que depende do termo  $A \text{sen}(\Delta\phi_0)$ .

Usando  $A = \frac{\pi r n_0^3 l}{\lambda} V_m$  e a amplitude máxima  $I_{eo}^{max} = \frac{(I_0^{max} - I_0^{min})}{2} A$ , a relação entre o coeficiente eletro-óptico ( $r$ ) e os sinais medidos  $I_{eo}^{max}$  (equação 15) e dos valores de  $I_0^{max}$  e  $I_0^{min}$  (equação 14), é dada por:

$$r = \frac{|I_{eo}^{max}|}{|I_0^{max} - I_0^{min}|} \cdot \frac{2\lambda}{\pi n_0^3 V_m} \cdot \frac{d}{l} \quad (17)$$

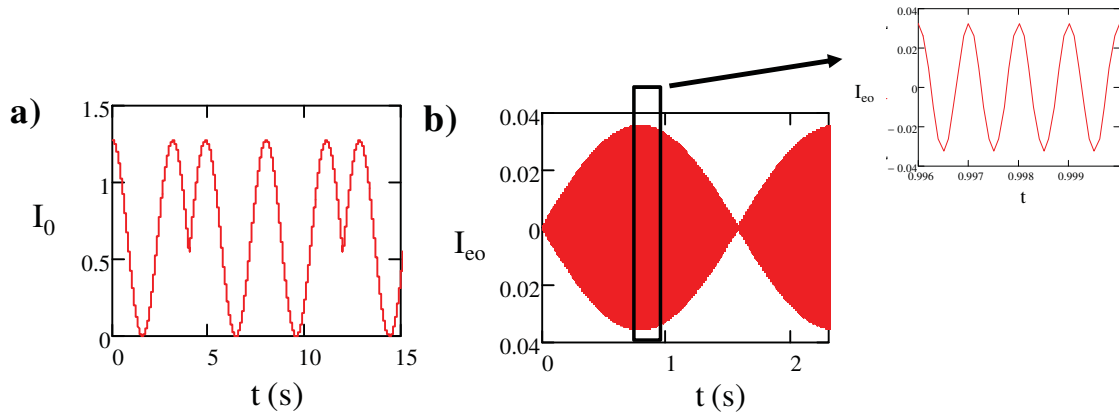
A equação mostra que para se determinar o valor absoluto do coeficiente eletro-óptico de uma amostra são necessários: a amplitude do sinal modulado pela atividade eletro-óptica,  $I_{eo}^{max}$  e as intensidades da franja,  $I_0^{max}$  e  $I_0^{min}$ .

Para facilitar a compreensão do funcionamento do interferômetro mostramos na Figura 8 as intensidades dos sinais, obtidas por simulação (Mathcad<sup>®</sup>), em função do tempo, que seriam medidos no IMZ para a determinação do coeficiente eletro-óptico. Foram utilizados valores frequentemente encontrados em medidas experimentais:

$$A = \frac{\pi r n_0^3 l}{\lambda} V_m = 0,0556, I_0^{max} = 1,27 \text{ V}, I_0^{min} = 0 \text{ V}.$$

A frequência do sinal senoidal de modulação do filme ( $\Omega/2\pi$ ) foi igual a 2 kHz. Utilizou-se nos cálculos um o sinal tipo “dente de serra” (que seria aplicado no

transdutor piezoelétrico do espelho) com frequência de 10 mHz para gerar a varredura da diferença de fase ( $\Delta\phi_0$ ) do IMZ.

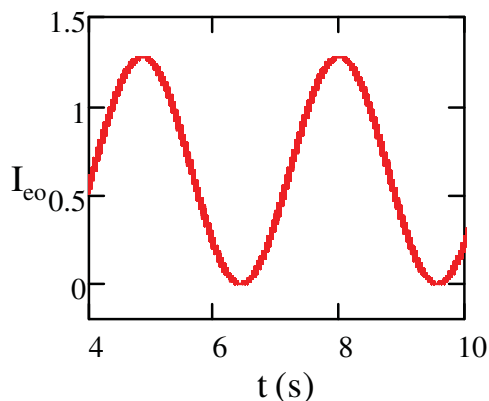


**Figura 8.** Intensidade da luz na saída do interferômetro, a) sinal relativo às franjas de interferência e b) sinal eletro-óptico alternado mostrado a direita está contido no sinal  $I_0$  (no canto superior direito uma ampliação do sinal  $I_{eo}$ ).

O gráfico da Figura 8a mostra o sinal referente às franjas de interferência, devido à modulação  $\Delta\phi_0(t)$  de um dos feixes do interferômetro. Essa variação é lenta (frequência de 10 mHz) e os valores das amplitudes  $I_0^{max}$  e  $I_0^{min}$  podem ser obtidos diretamente da tela de um osciloscópio.

Na Figura 8b mostra-se a ampliação (em amplitude e no tempo) de uma parte do sinal eletro-óptico para se poder observar o sinal  $I_{eo}$  de modulação eletro-óptica na frequência de 2 kHz. Note que esse sinal terá uma amplitude que variará no tempo, na frequência de 10 mHz, pois de acordo com a equação 16,  $I_{eo}$  é proporcional a  $\sin\Delta\phi_0(t)$ . Devido a esse sinal ter uma frequência relativamente elevada e pequena amplitude a sua determinação é feita utilizando um amplificador *lock-in*.

Na Figura 9 é mostrada a amplitude do sinal  $I_{eo}$  resultante na saída do *lock-in* referente à modulação eletro-óptica, o qual varia proporcionalmente a  $\sin\Delta\phi_0(t)$ . A sua amplitude acompanha a modulação de fase  $\Delta\phi_0$  e para o cálculo do coeficiente eletro-óptico utiliza-se o valor  $I_{eo}^{max}$ , a amplitude máxima desse sinal.



**Figura 9.** Curva mostrando a amplitude do sinal eletro-óptico em função do tempo medido pelo amplificador *lock-in*, e no canto superior direito uma ampliação do sinal medido.

### 3.3. Implementação do interferômetro e da técnica PAP

Nesta seção serão apresentados os detalhes experimentais do interferômetro de Mach-Zehnder e da implementação da técnica de polarização fotoassistida (PAP).

Para a técnica PAP e a realização da medida da atividade eletro-óptica durante o processo de polarização, foi necessário introduzir uma modificação no circuito elétrico de modulação da atividade eletro-óptica da amostra e também permitir que a luz do laser de  $Ar^+$  de excitação incida sobre o filme colocado em um dos braços do interferômetro. Na Figura 10 mostra-se o desenho esquemático do interferômetro, no qual o feixe de luz do laser de excitação  $Ar^+$  é usado para promover a fotoisomerização dos grupos (aumentar a mobilidade) e na figura do lado direito mostra-se como deve ser a tensão elétrica a ser aplicada no filme, a superposição de uma tensão *ac* de modulação eletro-óptica e uma tensão *dc*, sendo esta última necessária para produzir o campo elétrico para orientar os grupos azobenzênicos.

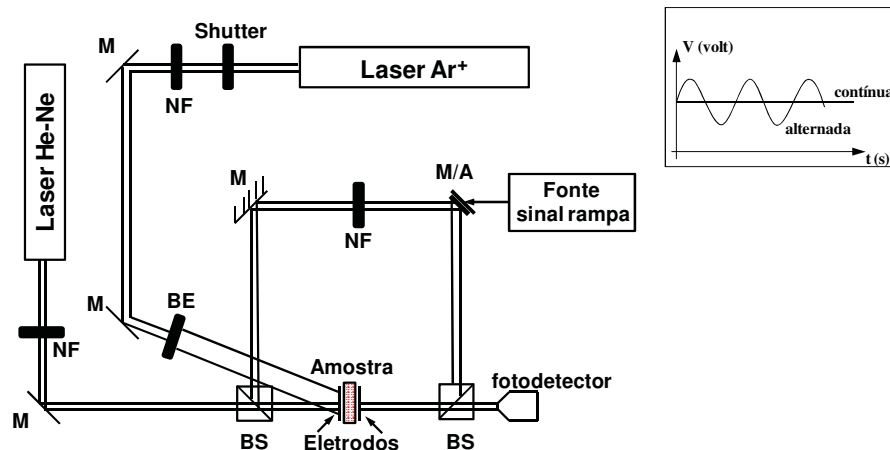


Figura 10. Diagrama esquemático da montagem do método de polarização PAP acoplado ao interferômetro de Mach-Zehnder. A direita mostra-se a superposição da tensão elétrica  $ac$  de modulação e a tensão  $dc$  de polarização do filme. BS é um divisor de feixe, M é um espelho, M/A é um espelho com o transdutor piezoelétrico, BE é um expansor de feixe e NF é um filtro neutro (absorvedor).

### 3.3.1. Implementação do interferômetro de Mach-Zehnder

O arranjo do interferômetro utilizado neste trabalho é esquematizado na Figura 11, onde foram utilizados: um laser de baixa potência de He-Ne (*Coherent*, 10 mW), divisores de feixes (BS) tipo cubo não polarizado, espelhos ópticos (M) de alta qualidade, filtros neutros (NF) para controlar a intensidade dos feixes a fim de se obter melhor visibilidade das franjas. Todos os componentes ópticos foram adquiridos da *Edmund Optics*. O uso do laser de  $Ar^+$  da *Coherent* (modelo INOVA 70C, 1 W) mostrado na Figura 11 será discutido posteriormente.

O transdutor piezoelétrico foi montado sob um dos espelhos, conforme esquematizado na Figura 11, e é utilizado para modular a fase  $\Delta\phi_0$  da luz em um dos braços do IMZ. Utilizou-se um gerador de função Stanford (modelo DS340) para aplicar a voltagem do tipo rampa no transdutor de amplitude de 10 V e frequência de 10 mHz.

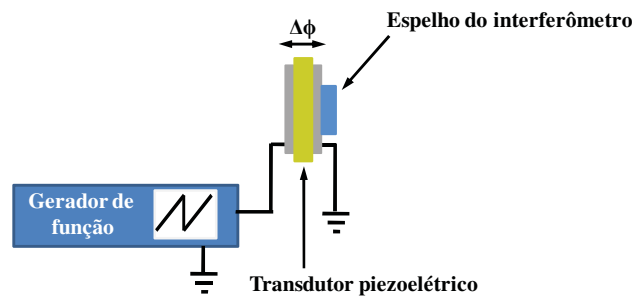


Figura 11. Geração da variação de fase  $\Delta\phi_0$  tipo rampa utilizando o espelho e transdutor piezoelétrico.

Na Figura 12 é mostrado o esquema do circuito elétrico para a aplicação do campo de modulação para gerar o sinal eletro-óptico na amostra e para a aquisição de dados pelo osciloscópio e *lock-in*. Utilizou-se um gerador de função Agilent (modelo 33210A) ligado ao amplificador de tensão TREK (modelo 610C, com amplificação de 100x) cuja saída é conectada aos eletrodos da amostra. Foram utilizados os osciloscópios digitais Tektronics e Agilent para observar as franjas e realizar medidas elétricas e um amplificador *lock-in* Stanford (modelo SR510) para medir o sinal eletro-óptico. O sinal medido pelo *lock-in* é registrado em um microcomputador usando uma interface de comunicação do tipo GPIB. Em algumas medidas os sinais mostrados na tela do osciloscópio Agilent foram transferidos para o microcomputador através de uma interface serial.

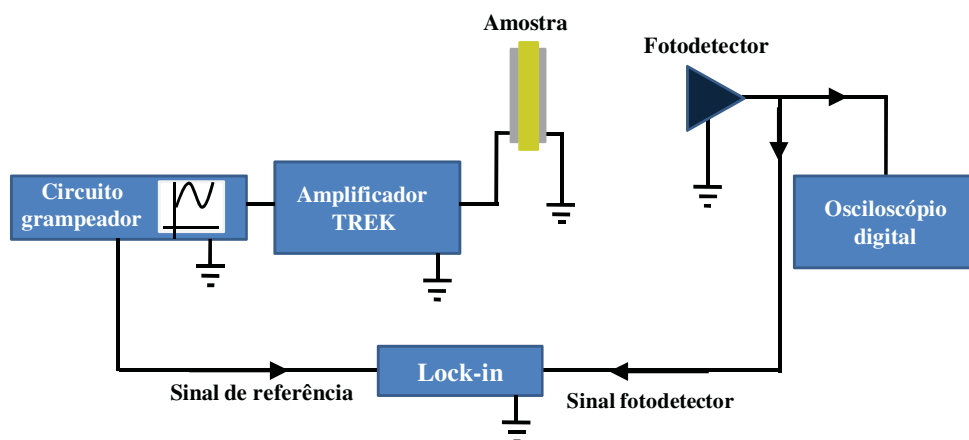
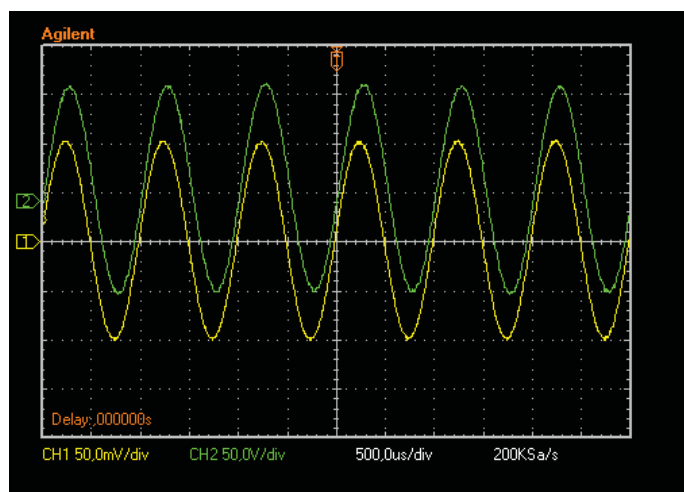


Figura 12. Circuito para a geração do sinal de modulação da amostra e aquisição de dados pelo osciloscópio e *lock-in*.

O sinal do gerador Agilent é utilizado também como referência para o amplificador *lock-in* uma vez que será necessário medir a intensidade da luz que é modulada pelo efeito eletro-óptico a uma frequência da ordem de kHz.

Uma das características desejadas é que o sinal na saída do amplificador TREK tenha a mesma forma que o sinal do gerador. Na Figura 13 são mostrados exemplos de sinais da saída do gerador e do amplificador TREK, observa-se um ligeiro deslocamento de fase entre os sinais no tempo. Observou-se que essa diferença de fase é constante, podendo-se inferir que os sinais são praticamente idênticos (não em amplitude, pois a TREK amplifica o sinal até 100x).



**Figura 13.** Sinais de modulação (ligeiramente deslocados em fase) da saída do gerador de função (~100 mV, em amarelo) e do amplificador TREK (100 V em verde).

### 3.3.2. A técnica PAP

A inovação introduzida neste trabalho é a de se usar a luz do laser de Ar<sup>+</sup> (circularmente polarizado) para excitar o filme que é montado em um dos braços do IMZ, como mostrado no diagrama esquemático da Figura 10. Com isso, mede-se a atividade eletro-óptica do filme durante o processo de polarização dos grupos azobenzênicos pela luz de excitação (técnica PAP) e após o laser de excitação ser desligado, isto é, medir o decaimento da atividade eletro-óptica. Para realizar esse tipo

de experimento o filme é submetido simultaneamente a um campo elétrico *dc* de polarização e a fotoexcitação, responsáveis pela orientação dos grupos a temperatura ambiente. Simultaneamente aplica-se no filme uma tensão alternada de modulação para se determinar a atividade eletro-óptica através do interferômetro (sinal detalhado na parte superior direita da Figura 10).

O sinal de modulação *ac* (modulação do interferômetro) que deve ser superposto com o campo elétrico estático *dc* (campo de polarização), foi obtido utilizando um circuito grampeador, esquematizado na Figura 14. O circuito é formado por um gerador de sinal *ac* Agilent (modelo 33210A), um capacitor  $C = 1,85 \mu\text{F}$ , um diodo (1N400) e uma fonte de tensão *dc* de um Keithley (modelo 6517A). Além disso, utilizou-se um amplificador de alta tensão TREK (modelo 610C, amplificação de 100 vezes e saída de 0 a  $\pm 10 \text{ kV}$ ). No circuito grampeador, mostrado na Figura 14 os sinais *ac* e o *dc* são de pequena amplitude e esse sinal superposto é amplificado em 100 vezes pela TREK para se obter amplitude da ordem de centenas de volts para polarizar o filme.

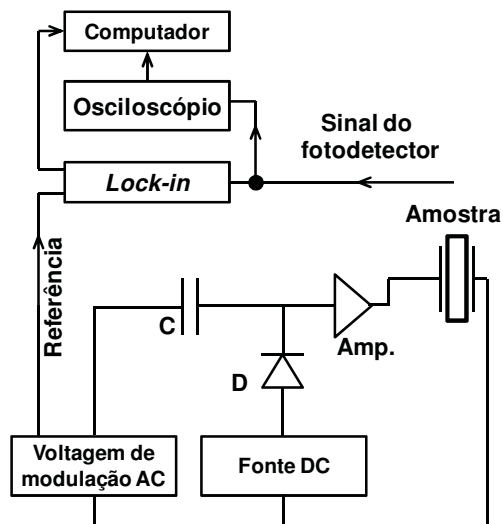
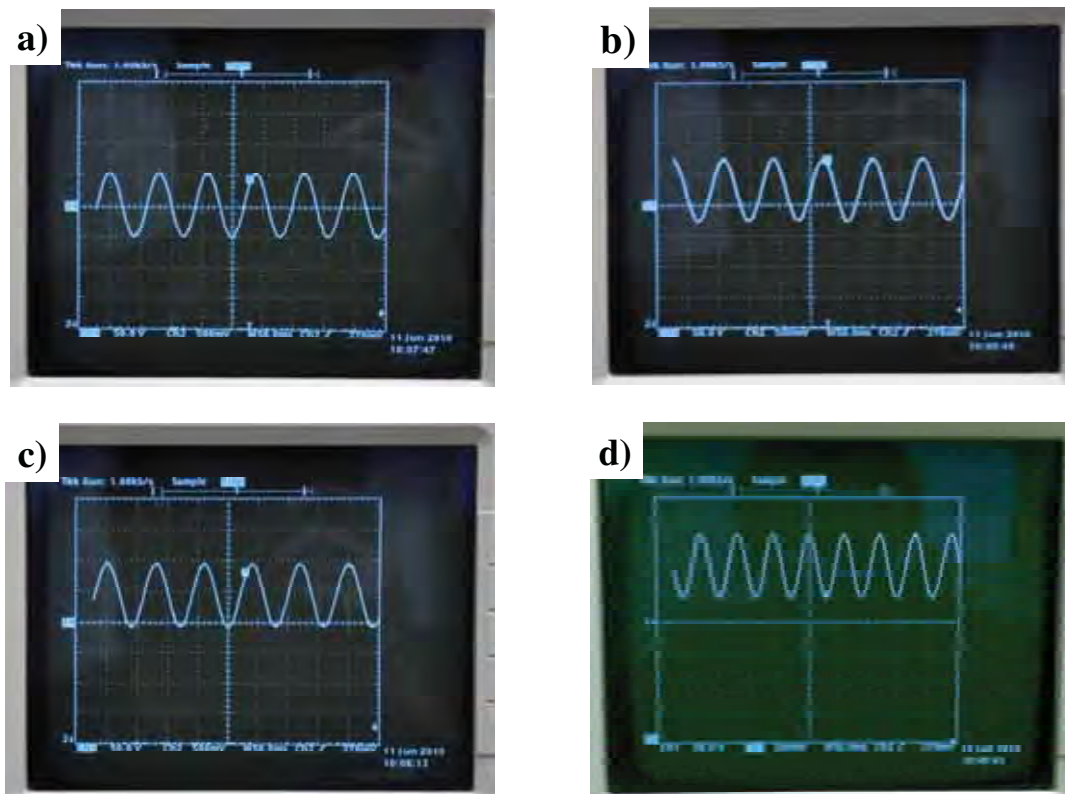


Figura 14. Diagrama esquemático do circuito grampeador para geração e aplicação da tensão *ac* e *dc* superpostas. Na parte superior da figura mostra-se o esquema do circuito de medida dos sinais com o *lock-in* e o osciloscópio

A Figura 15 mostra os sinais obtidos no circuito grampeador e na saída do amplificador TREK para diferentes tensões dc. Na Figura 15a, b, c e d são mostradas fotografias dos sinais *ac* e *dc* superpostos obtidos pelo circuito grampeador com as tensões *dc* de 0, 30, 50 e 100 V, respectivamente. Se pode observar claramente nas figuras o deslocamento do sinal *ac* sobre o sinal *dc* quando se aumenta o valor da tensão *dc*. Nas medidas com filmes poliméricos será utilizado um sinal *ac* de modulação do interferômetro entre 30 a 70 V. Nos testes realizados com este circuito foi possível se obter tensões *dc* de amplitude da ordem de 1 kV sem maiores dificuldades (o limite da TREK é de  $\pm 10$  kV).



**Figura 15.** Imagens fotográficas do sinal *ac* superposto ao *dc* obtidas do circuito grampeador. a) 0 V, b) 30 V, c) 50 V e d) 100 V. A amplitude da tensão de modulação *ac* foi de 50 V.

Na Figura 16 é mostrada uma fotografia da montagem experimental do sistema de polarização fotoassistida e o interferômetro de Mach-Zehnder implementado em nosso laboratório. Na figura a linha desenhada em verde representa o caminho

óptico do feixe da luz do laser de excitação ( $\text{Ar}^+$ ). Esse feixe é refletido em um espelho e atravessa uma lente para expandir o feixe para se controlar a área da amostra a ser iluminada. A linha em vermelho representa o caminho óptico do feixe da luz do laser de leitura (He-Ne).

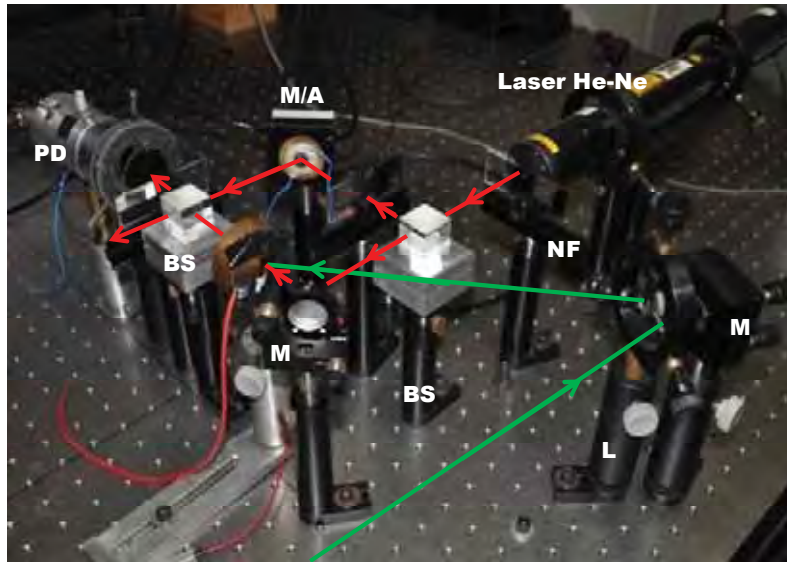


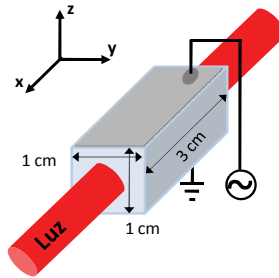
Figura 16. Fotografia do sistema PAP e o interferômetro de Mach-Zehnder. Em vermelho mostra-se o feixe de luz do laser de He-Ne e em verde o feixe da luz de excitação do laser de  $\text{Ar}^+$ .

Salienta-se que para realizar as medidas em temperaturas abaixo da ambiente, o suporte do filme mostrado na Figura 16 foi substituído por um criostato a vácuo selado marca ARS de baixa temperatura ( $T_{min} \approx 10$  K), ligado a um sistema de alto vácuo com bomba turbomolecular Pfeiffer. Para essas medidas os filmes são colocados sobre o dedo frio do criostato.

### 3.4. Medida teste do cristal de KDP

O funcionamento do interferômetro foi testado utilizando-se um cristal de KDP cuja orientação cristalográfica é conhecida<sup>3</sup>. O cristal de KDP pertence ao grupo de simetria tetragonal  $\bar{4}2m$  e aplica-se o sinal elétrico paralelo ao eixo  $z$  do material. Desse modo será medido o coeficiente  $r_{63}$  para provocar modulação eletro-óptica com o

crystal. Além disso, nessa medida utiliza-se um polarizador óptico, de modo que a luz linearmente polarizada atravessa o cristal na direção  $x$ , polarizada paralelamente a direção  $z$ . As dimensões do cristal de KDP, a disposição dos eletrodos, orientações do cristal e direção de transmissão da luz são mostrados na Figura 17.



**Figura 17. Esquema das dimensões do cristal utilizado nas medidas do coeficiente eletro-óptico.**

A amplitude de tensão *ac* de modulação aplicada no cristal foi de  $V_m = 100$  V a uma frequência de 2 kHz, para permitir uma boa medida através do amplificador “*lock-in*”. No transdutor piezoelétrico do espelho (M/A) foi aplicado uma função do tipo rampa, com frequência de 10 mHz e amplitude de 10 V.

Antes de cada medida no IMZ o cristal de KDP foi fixado em um suporte e os filtros neutros são ajustados a fim de ser obter máxima visibilidade das franjas. Na maioria dos experimentos com o cristal KDP obtém-se uma visibilidade de cerca de 90% (valor calculado utilizando a equação 10).

Na Figura 18 são mostrados os sinais eletro-óptico e das franjas de interferência para o cristal de KDP. O primeiro foi medido usando o amplificador *lock-in* e o segundo usando o osciloscópio digital. Pode-se observar a semelhança dos sinais em relação à simulação teórica mostrada na Figura 9 e também a diferença de fase entre os dois sinais de  $90^\circ$ , resultado esperado de acordo com a equação 13, uma vez que a

intensidade do sinal da franja ( $I_0$ ) varia com  $\cos(\Delta\phi_0)$  e a intensidade do sinal eletro-óptico ( $I_{eo}$ ) varia com  $\sin(\Delta\phi_0)$ .

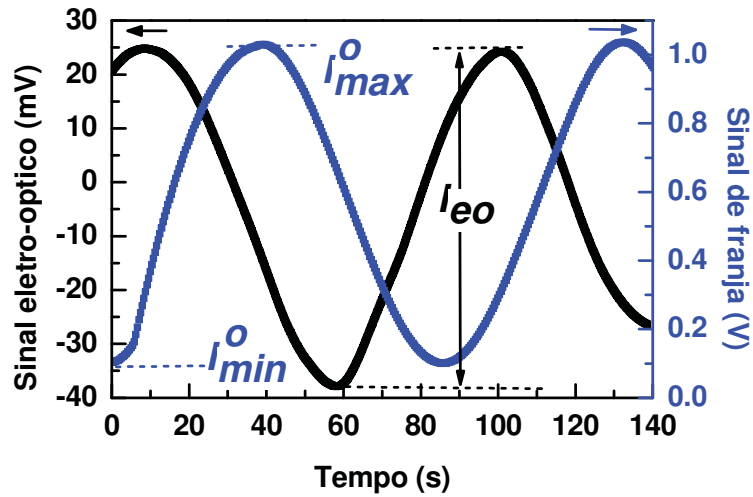


Figura 18. Sinal elétrico eletro-óptico e da franja de interferência para o cristal de KDP na saída do fotodetector.

Para o cálculo do coeficiente eletro-óptico são necessárias algumas informações, que podem ser obtidas a partir dos sinais medidos e de outras que estão descritas na Tabela 1. Note que as intensidades  $I_{eo}$ ,  $I_0^{max}$  e  $I_0^{min}$  são utilizadas em volts, que são as leituras feitas do sinal elétrico do fotodetector.

Tabela 1. Informações para o cálculo do coeficiente eletro-óptico do cristal de KDP.

Grandezas	$I_{eo}$ (mV)	$I_0^{max}$ (V)	$I_0^{min}$ (V)	$V_m$ (V)	$n_o$	$d$ (cm)	$\ell$ (cm)	$\lambda$ (nm)
Valores	25,2	1,025	0,101	100	1,5074	1	3	632,8

Dos valores obtidos na Tabela 1 e usando a equação 17 obtém-se o valor do coeficiente eletro-óptico  $r_{63} = 10,7$  pm/V, valor próximo ao encontrado na literatura ( $\sim 10,6 - 11$  pm/V)<sup>3</sup>. Para confirmar a linearidade das medidas do coeficiente eletro-óptico variou-se a tensão *ac* de modulação no cristal de KDP de 50 a 150V. De fato, verificou-

se que o sinal eletro-óptico aumenta linearmente com a tensão *ac* de modulação, como era esperado.

Além disso, foram feitos testes aplicando-se uma tensão de polarização *dc* no cristal de KDP (simultaneamente a tensão de modulação *ac*) para verificar se essa tensão causa interferência nas medidas. Os resultados obtidos foram independentes do valor da tensão *dc* usados nos experimentos fato esse que garante que o interferômetro poderá ser usado para o estudo dos filmes poliméricos usando a técnica PAP para promover a orientação dipolar nos filmes.

### **3.5. Discussão**

Os resultados com o cristal de KDP foram adequados podendo-se inferir que o interferômetro de Mach-Zehnder, para se realizar a medida do coeficiente eletro-óptico, funcionou adequadamente. Um dos resultados importantes é que se mostrou que as medidas com o cristal de KDP independem da tensão de polarização *dc*, que foi superposta a tensão de modulação *ac*, o que permitirá o uso do IMZ conjuntamente com a luz de excitação para se obter a orientação dipolar nos filmes poliméricos pela técnica PAP.

Como discutiremos no próximo capítulo, além da atividade eletro-óptica, observa-se uma resposta piezoelétrica nos filmes, propriedade essa que provoca uma deformação do filme quando a tensão elétrica é aplicada. A variação da espessura do filme oriunda dessa deformação produz uma diferença de fase que gera um sinal adicional na saída do interferômetro.

## IV. MEDIDAS REALIZADAS COM O IMZ E O USO DA TÉCNICA PAP

Neste capítulo será descrita a preparação dos filmes e os resultados experimentais obtidos no sistema IMZ/PAP mostrando o efeito da piezoelectricidade e o estudo da atividade eletro-óptica em filmes poliméricos do tipo *guest-host* de poli(metacrilato de metila), PMMA, contendo o grupo azobenzênico vermelho disperso, DR1. As dinâmicas dos processos de polarização e decaimento da atividade eletro-óptica utilizando equações exponenciais serão discutidas na parte final do capítulo.

### 4.1. Preparação das amostras

Existem várias técnicas de preparação de filmes poliméricos e as mais utilizadas na área de pesquisas são: por solução (*spin-coating*<sup>49,50,51</sup> e *casting*<sup>52,53</sup>) e por evaporação a vácuo<sup>54,55</sup>. Entretanto, maior atenção científica tem sido destinada aos filmes preparados por automontagem (LbL)<sup>56,57,58,59</sup> e pela técnica de Langmuir-Blodgett (LB)<sup>60,61,62</sup>. Estas técnicas são importantes devido à possibilidade de se obter informações relevantes sobre o filme durante o seu processo de preparação e se controlar a arquitetura do filme em nível molecular<sup>63,64</sup>.

Neste trabalho de doutorado investiu-se um tempo relativamente grande para se preparar filmes usando as técnicas de LB<sup>65</sup> e LbL. Foram preparados filmes LbL com os materiais poliméricos comerciais PAZO<sup>®</sup> e PS-119<sup>®</sup> e filmes LB com o copolímero sintetizado poli(metacrilato de metila)-*co*-(metacrilato de vermelho disperso 13) com 49% em massa de monômero do corante funcionalizado<sup>16</sup>.

No entanto, os filmes acima mencionados não foram utilizados nesse trabalho, pois apresentaram os seguintes problemas: *i*) filmes com até 60 camadas (~30 nm de espessura) eram finos demais e entravam em curto circuito quando se aplicava a

tensão elétrica; *ii*) o tempo de trabalho para se obter filmes mais espessos, com centenas de camadas, é longo (aproximadamente uma semana), o que tornou inviável a sua obtenção; *iii*) os filmes LBL com centenas de camadas espalham muito a luz do interferômetro de maneira que não é possível obter boa visibilidade das franjas de interferência e *iv*) como o tempo de relaxação dos grupos azobenzênicos é da ordem de semanas as amostras não podiam ser reaproveitadas, sendo necessário utilizar diferentes filmes em cada experimento.

Esses materiais ainda foram utilizados para se tentar fabricar filmes espessos por derramamento de solução (*casting*) sobre um substrato de ITO. No caso dos azopolímeros PAZO<sup>®</sup> e PS-119<sup>®</sup> por serem solúveis em água, havia o problema do substrato ser de natureza hidrofóbica. Foi misturado então 50% em v/v de etanol absoluto (Merck) na solução permitindo a obtenção de filmes, entretanto ao se depositar o eletrodo em alto vácuo o filme se despedaçava. Partindo-se para uma mistura dos azopolímeros com uma matriz polimérica para melhorar a propriedade mecânica do filme, no caso optou-se pelo poli(etileno glicol), (PEG, adquirido da Aldrich), onde se obteve filmes da ordem de ~10 µm. Após a deposição do eletrodo o filme foi aplicado no sistema de medidas do coeficiente eletro-óptico durante a polarização PAP, não se obtendo nenhum sinal mesmo sob a aplicação de alta voltagem (até 1 kV).

Devido às dificuldades acima mencionadas, nesse trabalho optou-se por filmes preparados pela técnica de derramamento de solução sobre um substrato de vidro com camada de ITO utilizando um sistema polimérico tipo *guest-host*. Utilizou-se materiais com propriedade eletro-óptica já conhecida na literatura<sup>20</sup>, como a matriz polimérica poli(metacrilato de metila), PMMA, e o corante vermelho disperso 1, DR1 ( $\lambda_{\text{abs}} = 502 \text{ nm}$ ). As estruturas químicas do PMMA e do DR1 são mostradas na Figura 19.

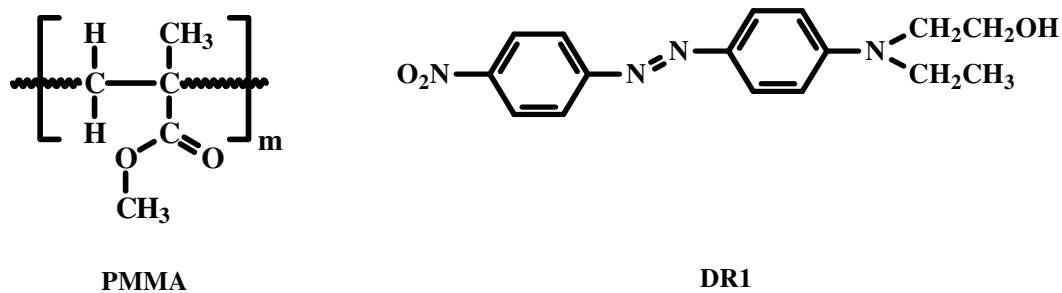


Figura 19. Estruturas químicas do polímero PMMA e do corante DR1.

#### 4.1.1. Fabricação de filmes por solução

Na Figura 20 é mostrado um esquema do método de fabricação de filme por derramamento de solução. Ela é uma técnica simples e consiste em dissolver o polímero em um solvente, filtrar e espalhar a solução derramando-a sobre um substrato.

Neste trabalho utilizou-se o polímero PMMA (adquirido da Aldrich) misturado com 5% em massa do corante azobenzênico DR1 (Aldrich), dissolvidos em clorofórmio (Merck) e espalhados por derramamento sobre o substrato de vidro com camada condutora de ITO. Após fabricados os filmes foram colocados em uma estufa a vácuo a temperatura de 80 °C durante 12 horas para eliminação de solventes residuais. A espessura dos filmes obtidos foi da ordem de 10 μm.

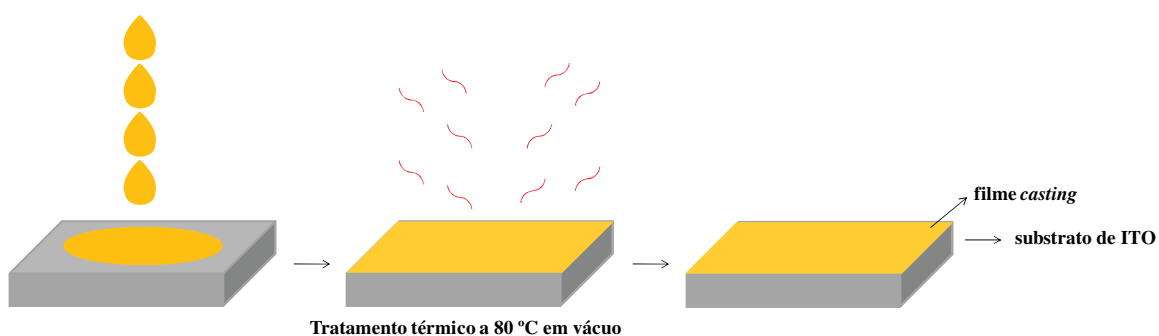


Figura 20. Esquema do método de fabricação de filme por derramamento de solução.

#### 4.1.2. Deposição dos eletrodos por evaporação a vácuo

Para realização das medidas da atividade eletro-óptica é necessária aplicação da tensão de modulação *ac* e da tensão *dc* no filme, conforme discutido na

seção 3.3. Os contatos metálicos do filme devem ser bons condutores de eletricidade e permitir a passagem de luz. Um dos eletrodos será a camada de ITO do substrato de vidro sobre o qual se deposita o filme. O segundo eletrodo é depositado sobre a superfície do filme formando uma estrutura tipo sanduíche.

Sobre o filme de PMMA/DR1 depositou-se uma camada de alumínio semitransparente de espessura de ~12 nm pela técnica de evaporação a vácuo, em uma evaporadora Boc Edwards Auto 306. O alumínio é colocado em um cadinho metálico (geralmente tântalo ou tungstênio) através da qual se passa uma corrente elétrica para aumentar a sua temperatura, produzindo a evaporação do metal, como mostrado no esquema da Figura 21. O controle da espessura do filme evaporado é feito pelo controlador FTM6 cujo sensor é alocado próximo ao filme.

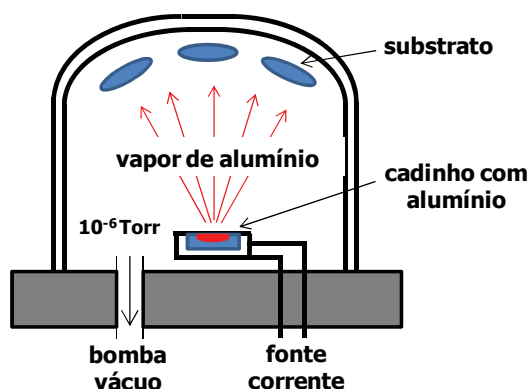
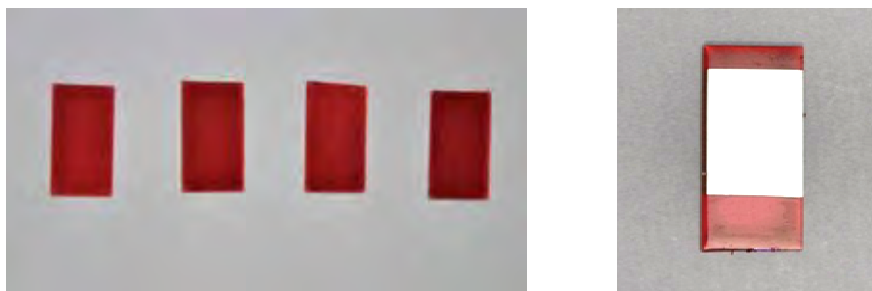


Figura 21. Esquema do método de deposição do contato metálico por evaporação a vácuo.

A Figura 22 mostra algumas fotografias dos filmes *guest-host* de PMMA/DR1. Ao lado direito da figura tem-se um filme com o contato metálico de alumínio. Saliente-se que a transparência óptica dos filmes poliméricos com os eletrodos é de aproximadamente 80%. As conexões elétricas dos eletrodos com o circuito foram feitas através de fios finos de cobre que foram colados sobre os eletrodos com tinta de prata.



**Figura 22.** Fotografias dos filmes obtidos pela técnica de *casting* do PMMA com o corante azobenzênico DR1. A direita mostra-se um filme com a metalização de alumínio.

## 4.2. Efeitos eletromecânicos nos filmes

Antes de apresentarmos os resultados de medidas do coeficiente eletro-óptico é necessário se discutir o efeito da aplicação de uma tensão elétrica nos filmes poliméricos. Dois efeitos podem ocorrer: a piezoelectricidade e a eletrostricção e ambos causam a deformação do filme, ou seja, são efeitos eletromecânicos. A deformação piezoelétrica é proporcional ao campo elétrico aplicado no filme enquanto que a deformação na eletrostricção é proporcional ao quadrado do campo elétrico. Se for aplicada uma tensão elétrica alternada em um filme, a intensidade de saída do interferômetro poderá ter uma contribuição devida ao efeito piezoelétrico e/ou eletrostricção. O efeito piezoelétrico gerará um sinal na frequência fundamental da tensão alternada enquanto que o efeito de eletrostricção gerará um sinal com o dobro da frequência da tensão<sup>66</sup>.

### 4.2.1. Efeito da tensão de modulação *ac*

Na Figura 23 é mostrada a amplitude do sinal medido pelo amplificador *lock-in* em função do tempo utilizando um filme de PMMA/DR1 quando se aplica a tensão de modulação *ac* na amostra ( $V_m = 30$  V) na frequência de 2 kHz (frequência fundamental). Assim, como mostrado na Figura 23, ao se ligar a tensão *ac* de modulação na amostra, a luz é modulada devido ao efeito piezoelétrico do filme e,

portanto, no cálculo do coeficiente eletro-óptico a contribuição ao sinal deverá ser subtraída.

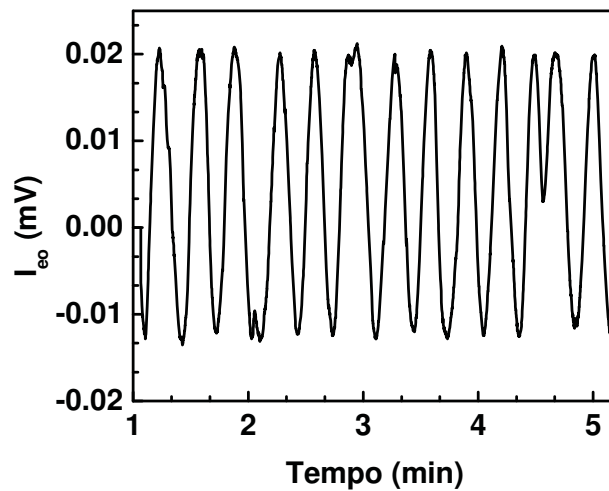
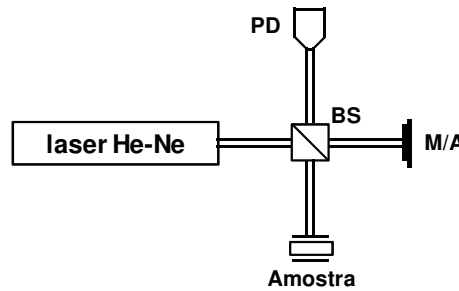


Figura 23. Sinal medido pelo *lock-in* no filme de PMMA/DR1 quando se aplica a tensão *ac* de modulação.

Na prática nenhum sinal foi medido pelo *lock-in* com o dobro da frequência de modulação. Isto indica, portanto, que o efeito da eletrostricção praticamente não existe nessas medidas.

Para confirmar a existência do efeito piezoelétrico nos filmes de PMMA, utilizamos um interferômetro de Michelson para medir diretamente a deformação de filmes, conforme esquematizado na Figura 24. O interferômetro de Michelson é também de feixe duplo, entretanto neste caso os feixes de luz percorrem o mesmo caminho. A luz incidente é dividida em duas partes ao atravessar o divisor de feixe, um dos feixes incide sobre o espelho montado sobre o transdutor piezoelétrico (modulação do interferômetro) e o outro feixe incide sobre a face espelhada da amostra preparada. Esses feixes são refletidos e recombinados no divisor de feixe formando um padrão de interferência. O padrão de interferência pode ser observado através do fotodetector e os componentes ópticos usados para a construção do interferômetro foram os mesmos

usados no interferômetro de Mach-Zehnder. Para gerar o efeito piezoelétrico uma tensão senoidal na frequência de 2 kHz foi aplicada no filme a ser estudado.



**Figura 24.** Esquema da montagem do interferômetro de Michelson. BS é um divisor de feixe, PD o fotodetector, M/A um transdutor piezoelétrico montado sob o espelho. A tensão para geração do efeito piezoelétrico é aplicada na amostra.

Na medida do coeficiente piezoelétrico com a utilização do interferômetro de Michelson, usa-se o mesmo tipo de expressão para o cálculo a intensidade da luz do interferômetro de Mach-Zehnder, dada pela equação 8.

$$I = \frac{1}{2} (|E_1|^2 + |E_2|^2 + 2|E_1||E_2|\cos \Delta\phi) \quad (8)$$

A expressão para o cálculo do coeficiente piezoelétrico<sup>67</sup> é similar àquela obtida para o cálculo do coeficiente eletro-óptico. A diferença é que a variação de fase causada em um dos feixes deve-se a uma variação,  $\Delta\ell$ , da espessura do filme. Logo, se utiliza o termo  $\Delta\phi = 2\left(\frac{2\pi\Delta\ell n_0}{\lambda}\right)$  ao invés da equação 6. Usando  $\frac{\Delta\ell}{\ell} = d_{33} \frac{V_m}{\ell}$  e aplicando na equação 8, obtém-se:

$$d_{33} = \frac{|I_p^{max}|}{|I_0^{max} - I_0^{min}|} \cdot \frac{\lambda}{\pi V_m} \quad (18)$$

onde  $d_{33}$  é o coeficiente piezoelétrico do filme,  $V_m$  é a amplitude de uma tensão senoidal aplicada nos eletrodos do filme,  $\ell$  é a espessura do filme,  $I_p^{max}$  a amplitude do sinal modulado pelo efeito piezoelétrico e  $I_0^{max}$  e  $I_0^{min}$  são as intensidades das franjas. Na equação 18 se utilizou  $n_0 = 1$ , pois no interferômetro de Michelson a luz propaga sempre no ar.

#### 4.2.2. Medida do coeficiente piezoelétrico

O interferômetro de Michelson foi testado utilizando-se uma cerâmica piezoelétrica (PZT) cuja propriedade eletromecânica é relativamente bem conhecida<sup>66</sup>. A cerâmica PZT, de espessura  $\sim 25 \mu\text{m}$ , foi montada sob um espelho óptico e a medida foi realizada aplicando-se uma tensão *ac* de 3 V a uma frequência de 2 kHz. Obteve-se o valor do coeficiente piezoelétrico  $d_{33} = 312 \text{ pm/V}$  valor relativamente próximo ao encontrado na literatura ( $\sim 374 \text{ pm/V}$ ).

Como o resultado da medida com a cerâmica piezoelétrica foi adequado, pode-se inferir que o interferômetro de Michelson funcionou adequadamente e dessa forma o utilizamos para avaliar a deformação dos filmes de PMMA com e sem corante e verificar se o efeito piezoelétrico existe nesses filmes.

Para efeito ilustrativo, é mostrado na Figura 25o sinal da amplitude medida no *lock-in* devido ao efeito piezoelétrico para um filme de PMMA de  $\sim 12 \mu\text{m}$  de espessura (com eletrodo de ouro) preparado nas mesmas condições que o filme de PMMA/DR1. Nessa medida variou-se a tensão *ac* ( $V_m$ ) aplicada no filme de 30 a 70 V e em seguida aplicou-se simultaneamente ao filme de PMMA uma tensão *ac* e uma tensão *dc* ( $V_m + V_{dc}$ ) mantendo a tensão *ac* de 70 V e usando as tensões *dc* de 50 e 100 V.

Pode-se observar na Figura 25 que a amplitude do sinal devido ao efeito piezoelétrico aumenta proporcionalmente com a tensão *ac* aplicada no filme de PMMA, assim como  $V_m + V_{dc}$  apresentam um aumento no sinal.

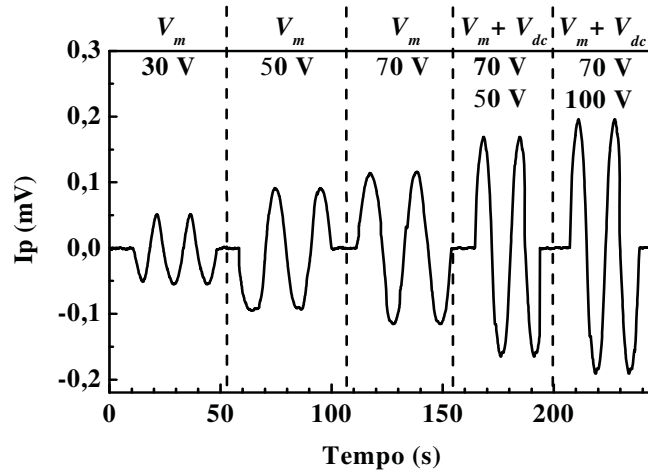


Figura 25. Coeficiente piezoelétrico do filme de PMMA para diferentes tensões *ac* ( $V_m$ ) e para diferentes tensões *dc* superposta a tensão *ac* ( $V_m+V_{dc}$ ).

Como veremos a seguir, os resultados dessas medidas são mais facilmente compreendidos quando se calcula os valores do coeficiente piezoelétrico em cada caso.

Usando na equação 18 os valores de  $I_p^{max}$  mostrados na Figura 25 e  $I_0^{max} - I_0^{min}$  é igual a 2,2 V, obtêm-se os valores do coeficiente piezoelétrico mostrados na Tabela 2 para as diferentes condições de medida. Os valores encontrados para os filmes de PMMA (~0,15 pm/V) e PMMA/DR1 (~0,21 pm/V) são aproximadamente constantes e praticamente independentes da tensão *ac*, como era de se esperar. Além disso, esse valor é muito pequeno quando comparado com o coeficiente piezoelétrico do polímero ferroelétrico poli(fluoreto de vinilideno), PVDF, que é da ordem de 20 pm/V.

Tabela 2. Coeficiente piezoelétrico [ $d_{33}$  (pm/V)] para o filme de PMMA com e sem o corante variando a tensão *ac* de modulação ( $V_m$ ) no filme e o efeito da superposição de uma tensão *dc* à tensão *ac* ( $V_{dc}+V_m$ ).

Filme de PMMA				
$V_m = 30$ V	$V_m = 50$ V	$V_m = 70$ V	$(V_m = 70$ V) + $(V_{dc} = 50$ V)	$(V_m = 70$ V) + $(V_{dc} = 100$ V)
0,15	0,16	0,15	0,20	0,26
Filme de PMMA/DR1				
0,19	0,20	0,23	0,28	0,32

Os resultados da Tabela 2 indicam também que o coeficiente piezoelétrico aumenta quando se superpõe a tensão *ac* com a tensão *dc* ( $V_m + V_{dc}$ ). Este comportamento também é esperado, pois o campo elétrico *dc* deve provocar o aumento da polarização elétrica do polímero e consequentemente o aumento da atividade piezoelétrica<sup>68</sup> no polimérico.

Como conclusão dessas medidas pode-se afirmar que a aplicação de uma tensão *ac* no filme produz uma variação da espessura do filme. Portanto, essa variação gera um sinal nas medidas com o interferômetro de Mach-Zehnder que deve ser subtraído nos cálculos do coeficiente eletro-óptico. Além disso, a aplicação de uma tensão *dc* produz um aumento na atividade piezoelétrica do filme.

#### **4.3. Medida do efeito eletro-óptico com o filme de PMMA/DR1**

O coeficiente eletro-óptico do filme de PMMA/DR1 foi determinado usando a equação 17 e o índice de refração igual a 1,54. O sinal eletro-óptico modulado,  $I_{eo}^{max}$ , em 2 kHz foi medido pelo amplificador *lock-in* e os valores de  $I_{max}$  e  $I_{min}$  foram obtidos do osciloscópio. Para a polarização do filme de PMMA/DR1 pela técnica PAP, aplicou-se uma tensão *dc* ( $V_{dc}$ ) de polarização de 150 V e usou-se a luz de excitação de intensidade de 100 mW/cm<sup>2</sup> em  $\lambda = 488$  nm (linha de absorção do corante). Na Figura 26 é esquematizado a direção de propagação da luz de leitura e excitação e o sentido do campo elétrico aplicado para medir o coeficiente eletro-óptico  $r_{13}$ .

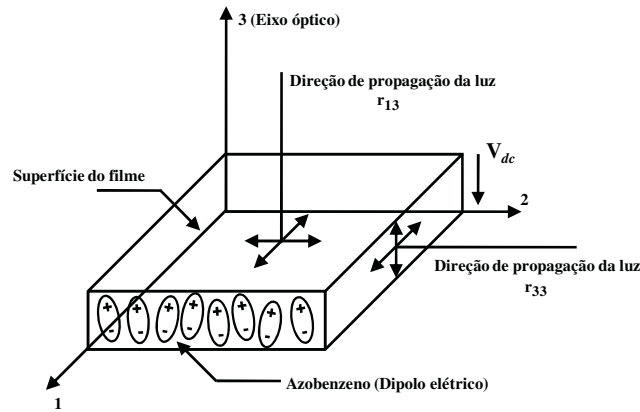


Figura 26. Configuração para medição do coeficiente  $r_{13}$  no filme polimérico com orientação dipolar perpendicular à sua superfície.

A Figura 27 mostra uma curva experimental do valor do coeficiente eletro-óptico ( $r_{13}$ ), durante o processo de polarização PAP e durante os decaimentos, realizada com o filme de PMMA/DR1 em várias etapas e a temperatura e atmosfera ambiente. Salienta-se que o sinal correspondente ao efeito piezoelétrico devido a tensão *ac* de modulação aplicada na amostra já foi subtraído nos cálculos do coeficiente eletro-óptico.

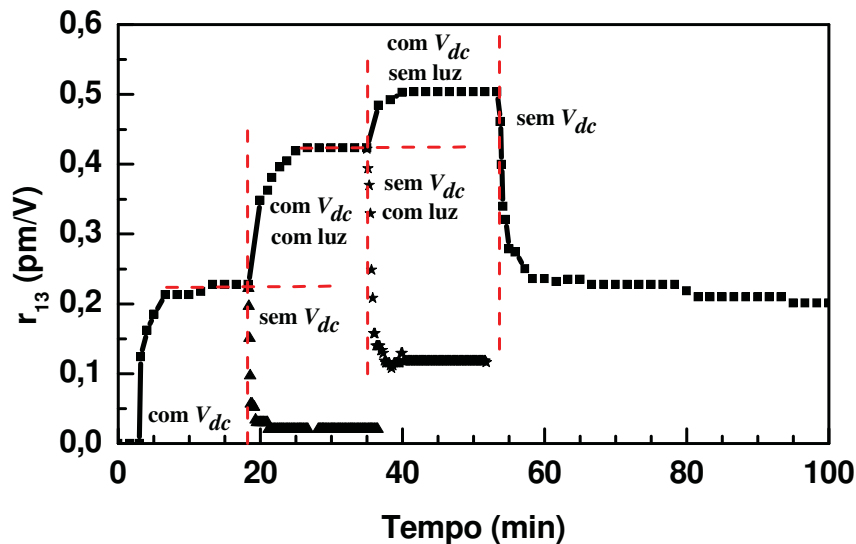


Figura 27. Coeficiente eletro-óptico em função do tempo para o filme de PMMA/DR1 ligando e desligando a tensão *dc* ( $V_{dc}$ ) e a luz de excitação em diferentes momentos na técnica PAP. O efeito da tensão *ac* de modulação do IMZ já foi subtraída nos cálculos de  $r_{13}$ .

A obtenção do resultado mostrado na Figura 27 é interessante para se compreender os fenômenos envolvidos no processo de polarização pela técnica PAP como será discutido a seguir.

A primeira etapa da medida é quando se aplica a tensão  $dc$  (0 – 20 min) sem o uso da luz de excitação para fotoisomerizar os grupos azobenzênicos. Observa-se na Figura 27 que o coeficiente eletro-óptico cresce até um valor constante. Para explicar a existência desse coeficiente consideram-se duas possíveis contribuições: *a*) os grupos dipolares azobenzênicos são orientados sem a luz de excitação e *b*) há o efeito piezoelétrico devido à tensão  $dc$  de polarização. O efeito piezoelétrico deve existir, pois foi mostrado na seção anterior que a aplicação de uma tensão  $dc$  produz o aumento da atividade piezoelétrica. Entretanto, ainda não se pode afirmar que o campo  $dc$  produz a orientação dipolar à temperatura ambiente. Quando  $V_{dc}$  é desligado, o valor do coeficiente eletro-óptico decai rapidamente para zero, mostrando que a atividade piezoelétrica desaparece como era de se esperar e caso haja qualquer orientação dipolar ela também diminui praticamente para zero.

A segunda etapa da medida (20 – 40 min), que é a técnica de polarização PAP, é feita expondo o filme à luz de excitação (luz circularmente polarizada com  $\lambda=488$  nm), mantendo-se a tensão  $dc$  aplicada. Observa-se na Figura 27 que ocorre um aumento no valor do coeficiente eletro-óptico  $r_{13}$  para  $\sim 0,4$  pm/V. Desses resultados podemos concluir que se subtrairmos o valor de  $0,2$  pm/V devido o sinal induzido pela tensão  $dc$  teremos um coeficiente eletro-óptico de  $0,2$  pm/V para o filme de PMMA/DR1 (5%). Quando a tensão  $dc$  é desligada, mas mantendo-se a amostra sob exposição à luz de excitação a atividade eletro-óptica decai para um valor residual de  $\sim 0,13$  pm/V, que posteriormente decai lentamente.

Na terceira etapa (40 – 55 min) desliga-se a luz de excitação mantendo-se a tensão  $dc$  e observa-se um aumento da atividade eletro óptica para  $\sim 0,5$  pm/V, como também já foi observado na literatura por *Sekkat* e *Dumont*<sup>69</sup>. Este aumento corresponde a se obter um coeficiente eletro-óptico de 0,3 pm/V para o filme de PMMA/DR1. Esse aumento da atividade eletro-óptica ao se desligar a luz é devido ao fato que a luz produz um grande movimento dos dipolos (efeito similar a elevar a temperatura). Ao se desligar a luz de excitação na técnica PAP, com o campo  $dc$  aplicado, parte desses dipolos que estavam em movimento tende a se alinhar na direção do campo elétrico.

A última etapa (>55 min) é quando a tensão  $dc$  é desligada e não existe a luz de excitação (medida da relaxação dos grupos azobenzênicos). Como mostrado na Figura 27, a atividade eletro-óptica apresenta uma queda rápida até atingir um valor residual. Esta atividade decai lentamente e após um período de dias ela praticamente desaparece.

#### 4.3.1. Efeito da intensidade da luz de excitação

Medidas do coeficiente eletro-óptico em função do tempo utilizando diferentes intensidades da luz de excitação foram realizadas para o filme de PMMA/DR1 aplicando tensão  $dc$  igual a 150 V. Vale ressaltar que o comportamento é reprodutível mesmo quando as medidas são feitas em outros filmes. Saliente-se que intensidades maiores que  $100 \text{ mW/cm}^2$  acarretam na destruição da amostra o que leva a uma diminuição da amplitude do sinal eletro-óptico.

A Figura 28 ilustra as curvas da amplitude do efeito eletro-óptico utilizando luz de excitação com intensidades de 25 a  $100 \text{ mW/cm}^2$ , o que produz um pequeno aumento na amplitude máxima do sinal eletro-óptico. Ao lado direito da Figura 28 pode-se observar o aumento da amplitude máxima de  $r_{13}$  do filme durante o processo de

polarização PAP e do valor residual após a polarização. Nessa medida se atingiu o valor máximo do coeficiente  $r_{13}$  igual a 0,5 pm/V.

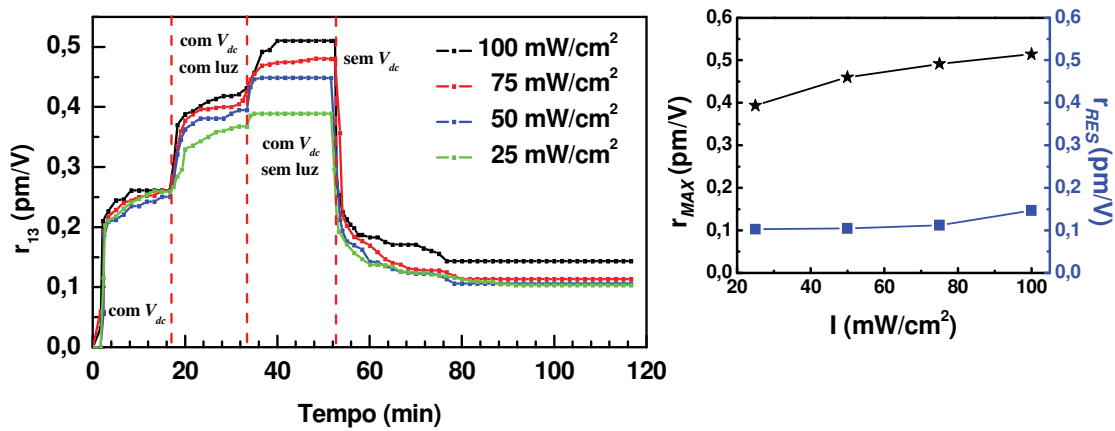


Figura 28. Coeficiente eletro-óptico em função do tempo do filme de PMMA/DR1 variando a intensidade da luz de excitação durante o processo PAP. Na direita observam-se os valores máximos e residuais do coeficiente eletro-óptico.

O aumento de  $r_{13}$  com a intensidade da luz de excitação é esperado, pois uma maior intensidade de luz produz o aumento da probabilidade de orientação de grupos azobenzênicos num certo intervalo de tempo. Na Figura 28, à direita, vê-se que o valor residual da atividade eletro-óptica decai para 30% do valor máximo e é praticamente independente da intensidade da luz de excitação e se tem  $r_{13} = 0,15$  pm/V.

#### 4.3.2. Efeito da tensão dc

Medidas do coeficiente  $r_{13}$  em função do tempo foram realizadas para o filme *guest-host* PMMA/DR1 aplicando diferentes valores da tensão *dc*, 25 a 150 V e usando luz de excitação de intensidade igual a 100 mW/cm<sup>2</sup>, conforme mostrado na Figura 29. A atividade eletro-óptica e o sinal residual aumentam com  $V_{dc}$  conforme mostrado na parte superior direita da Figura 29. Esse aumento é esperado devido ao fato que um campo elétrico mais intenso deve produzir uma orientação dipolar maior.

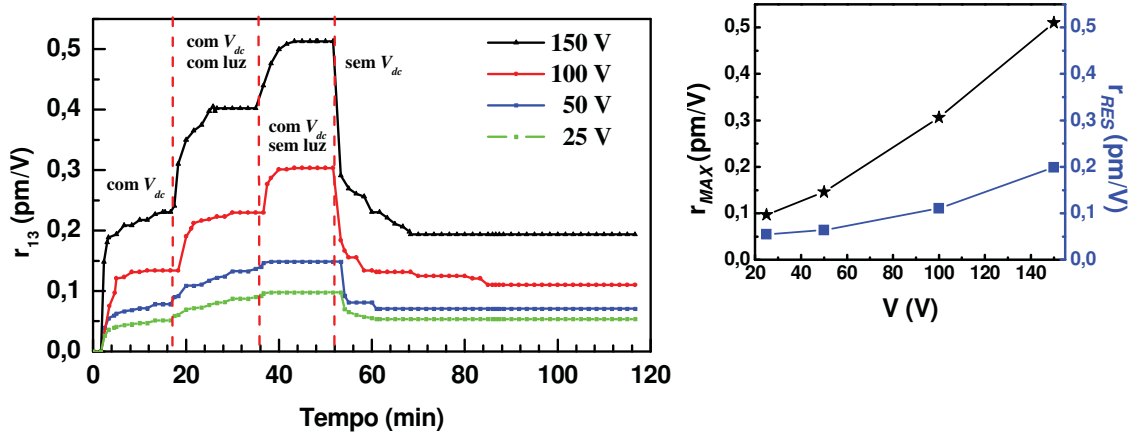


Figura 29. Coeficiente eletro-óptico em função do tempo para o filme de PMMA/DR1 para diferentes valores de tensão  $dc$  aplicados no filme com luz de excitação de intensidade igual a  $100\text{mW/cm}^2$ . Na direita observam-se os valores máximos e residuais do coeficiente eletro-óptico.

#### 4.3.3. Efeito da temperatura

Medidas do coeficiente  $r_{13}$  em função do tempo para diferentes temperaturas foram realizadas para o filme de PMMA/DR1 aplicando-se  $V_{dc} = 150\text{ V}$  e usando luz de excitação de intensidade igual a  $100\text{ mW/cm}^2$ . Salienta-se que para o funcionamento do criostato é necessário colocar o filme no vácuo para que não ocorra condensação de água sobre o dedo frio do criostato e no filme. Por essa razão as medidas para diferentes temperaturas foram realizadas em alto vácuo ( $6,4 \times 10^{-5}\text{ mbar}$ ).

Na Figura 30 são mostradas as curvas do coeficiente eletro-óptico utilizando temperaturas de  $-150\text{ }^\circ\text{C}$  até a temperatura ambiente. Os resultados indicam que não há uma dependência definida nessas medidas em função da temperatura. Na figura à direita, em que se mostra que os valores máximo de  $r_{13}$  e seu valor residual esse fato fica mais claro.

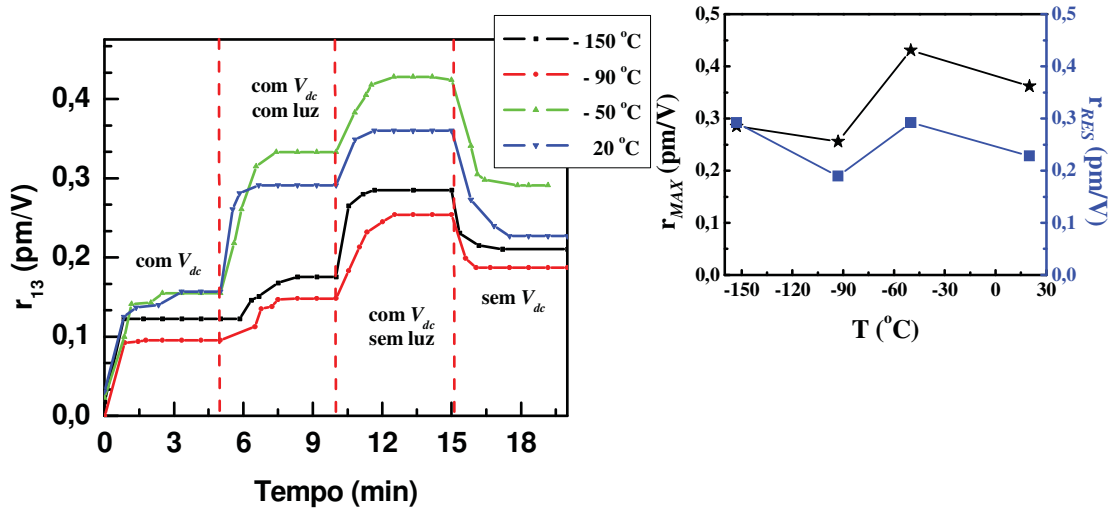


Figura 30. Coeficiente eletro-óptico em função do tempo para o filme de PMMA/DR1 para diferentes temperaturas. Na direita observam-se os valores máximos e residuais do coeficiente eletro-óptico.

#### 4.4. Ajuste das curvas da atividade eletro-óptica

A análise dos processos de polarização e relaxação dos grupos azobenzênicos foi feita utilizando equações como as de *Debye*, de soma de exponenciais e a exponencial estendida (*Kohlraush-Williams-Watts* - KWW).

O modelo de *Debye* foi originalmente deduzido baseando-se na rotação de um dipolo elétrico de formato esférico num meio viscoso e tem sido aplicada com sucesso a meios como gases e líquidos diluídos de baixa viscosidade.

Devido às interações entre as cadeias poliméricas, entre os dipolos (grupos azobenzênicos) e entre ambos, os dipolos experimentam diferentes tempos de relaxação. É mais correto considerar o processo de relaxação como uma superposição de processos do tipo *Debye* com diferentes constantes de tempo e amplitudes, conforme a equação abaixo:

$$y(t) = \sum_{i=0}^n y_0 e^{-\left(\frac{t}{\tau}\right)} \quad (19)$$

Nesse trabalho as curvas experimentais dos processos de polarização e da relaxação foram interpretadas usando as equações propostas no modelo de *Sekkat*<sup>70</sup>, onde se utiliza a soma de dois termos da série acima citada, uma função bi-exponencial,

que é uma das mais utilizadas. As constantes de tempo da função bi-exponencial têm sido associadas à existência dos processos de orientação rápido e lento associados aos processos moleculares que ocorrem na fotoorientação:

A equação, com duas funções exponenciais, utilizada para descrever os processos de orientação é da forma:

$$y(t) = C_1[1 - e^{-\left(\frac{t}{\tau_{rápido}}\right)}] + C_2[1 - e^{-\left(\frac{t}{\tau_{lento}}\right)}] \quad (20)$$

e para o processo de decaimento é,

$$y(t) = D_1 e^{-\left(\frac{t}{\tau_{rápido}}\right)} + D_2 e^{-\left(\frac{t}{\tau_{lento}}\right)} + R \quad (21)$$

onde  $C_1$ ,  $C_2$ ,  $D_1$  e  $D_2$  são a amplitude do sinal,  $R$  é o valor residual,  $t$  é o tempo,  $\tau_{rápido}$  e  $\tau_{lento}$  são as constantes de tempo para o crescimento e para o decaimento do sinal eletro-óptico.

Outra função utilizada com bastante sucesso para descrever a evolução temporal em sistemas que possuem uma distribuição de tempos característicos<sup>71,72</sup>, é a equação de KWW, que é uma função exponencial estendida. Ela tem a seguinte forma:

$$y(t) = C[1 - e^{-\left(\frac{t}{\tau_{cresc}}\right)^\beta}] \quad (22)$$

para o processo de polarização e

$$y(t) = D e^{-\left(\frac{t}{\tau_{dec}}\right)^\beta} + R \quad (23)$$

para descrever o processo de decaimento, onde  $\tau_{cresc}$  e  $\tau_{dec}$  são as constantes de tempo característicos dos processos orientacionais,  $\beta$  é o grau de não-exponencialidade ( $0 < \beta \leq 1$ ) e  $R$  é o valor residual.

Apesar de ser uma função simples, com poucos parâmetros, e ajustar muito bem um vasto número de resultados, a equação de KWW é na prática uma função empírica. Ela não descreve os processos de orientação ou desorientação rápidos ou lentos, como frequentemente se supõe ocorrer em sistemas poliméricos com grupos azobenzênicos. Ela depende apenas de uma constante de tempo que representa a

distribuição de constantes de tempo, descrevendo somente a orientação ou a desorientação global durante o crescimento ou decaimento, onde podem ocorrer os ciclos de fotoisomerização *trans-cis-trans*, isomerização térmica e difusão rotacional térmica. Saliente-se também que para os experimentos os valores de  $\beta$  fornecem valores numéricos e seu comportamento não tem significado físico (interpretado apenas como um parâmetro de ajuste).

Na análise que segue as curvas de aumento do coeficiente eletro-óptico quando inicialmente se aplica a tensão *dc* no filme não serão consideradas. A razão é que esse aumento é provavelmente devido ao aumento da atividade piezoelétrica do filme.

#### *4.4.1. Ajuste das curvas variando a intensidade da luz de excitação*

As equações 20 e 22 foram utilizadas para se ajustar as curvas teóricas aos pontos experimentais referentes aos processos de polarização na técnica PAP. Considerando que não se consegue bons ajustes com a função bi-exponencial, equação 20, optou-se pela utilização da equação de KWW, equação 22. A análise das curvas é feita a partir dos resultados mostrados na Figura 28, onde se mostram os resultados obtidos quando se variou a intensidade da luz de excitação.

Na Figura 31a são mostradas as constantes de tempo obtidas dos ajustes com a equação de KWW durante a polarização PAP, quando se liga e desliga a luz de excitação, e na Figura 31b mostra-se que os valores do parâmetro  $\beta$  são praticamente independentes da intensidade da luz de excitação. Para melhor compreensão dividimos a análise para cada situação da medida.

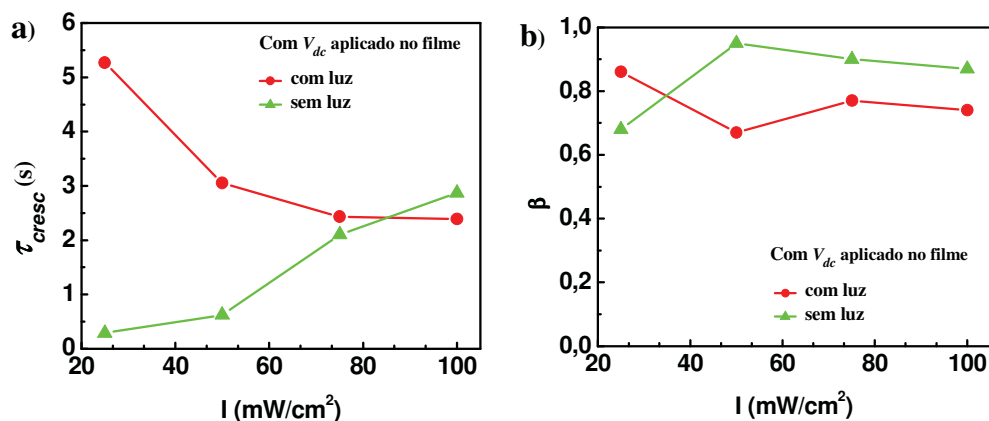


Figura 31. Dependência a) das constantes de tempo e b) dos valores de  $\beta$  dos processos de polarização em função da intensidade da luz de excitação obtidos pelo ajuste usando a equação KWW.

#### 4.4.1.1. Constantes de tempo com a luz de excitação ligada

Nesse caso quando se liga a luz de excitação com campo elétrico  $dc$  ( $V_{dc}$ ) aplicado no filme, mostrado na Figura 31a pela curva em vermelho, o valor das constantes de tempo diminui, pois o tempo para promover a orientação é menor com o aumento da quantidade de fótons que atinge os grupos azobenzênicos num determinado intervalo de tempo. Esse resultado é frequentemente encontrado na literatura para os processos de fotoorientação<sup>73</sup>.

#### 4.4.1.2. Constantes de tempo com a luz desligada

Nesse caso quando se desliga a luz de excitação com o campo elétrico  $dc$  aplicado, mostrado na Figura 31a pela curva em verde, a constante de tempo aumenta com a intensidade de luz utilizada durante a polarização. O aumento no tempo pode ser explicado devido à maior quantidade de fótons que atingem os grupos azobenzênicos provocando grande agitação desses grupos, e ao se desligar a luz, parte desses dipolos que estavam em movimento tende a se alinhar na direção do campo  $dc$ .

#### 4.4.1.3. Constantes de tempo durante o decaimento

Para o processo de decaimento (sem a tensão  $dc$  e sem a luz de excitação) a equação 21, função bi-exponencial (*Sekkat*), foi a função que permitiu um melhor ajuste das curvas teóricas com os resultados experimentais obtidos. Na Figura 32, mostra-se que as constantes de tempo,  $\tau_{rápido}$  (são da ordem de segundos) e  $\tau_{lento}$  (menores que duas dezenas de segundos) diminuem com o aumento da intensidade da luz de excitação, o que concorda com o resultado observado na Figura 28, onde os valores do sinal residual são praticamente os mesmos num determinado intervalo de tempo.

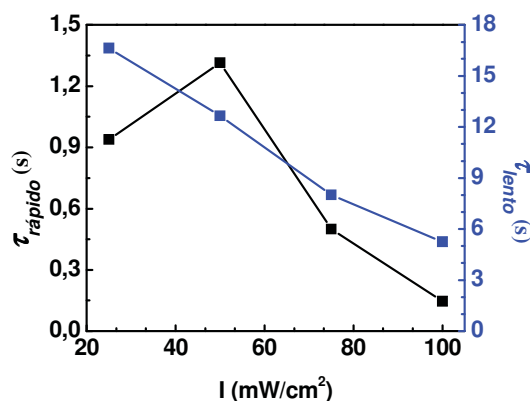


Figura 32. Dependência das constantes de tempo do decaimento em função da intensidade da luz de excitação obtidas pelo ajuste usando a equação com duas funções exponenciais.

#### 4.4.2. Ajuste das curvas das medidas variando a tensão $dc$

A análise a ser feita aqui se refere aos resultados mostrados na Figura 29. Para as medidas do coeficiente eletro-óptico variando a tensão  $dc$  no processo de polarização PAP, a função que melhor ajustou as curvas teóricas aos pontos experimentais foi a equação de KWW.

Na Figura 33a são mostradas as constantes de tempo obtidas pelo ajuste teórico. Na Figura 33b observa-se que os valores do parâmetro  $\beta$  são praticamente independentes de  $V_{dc}$ .

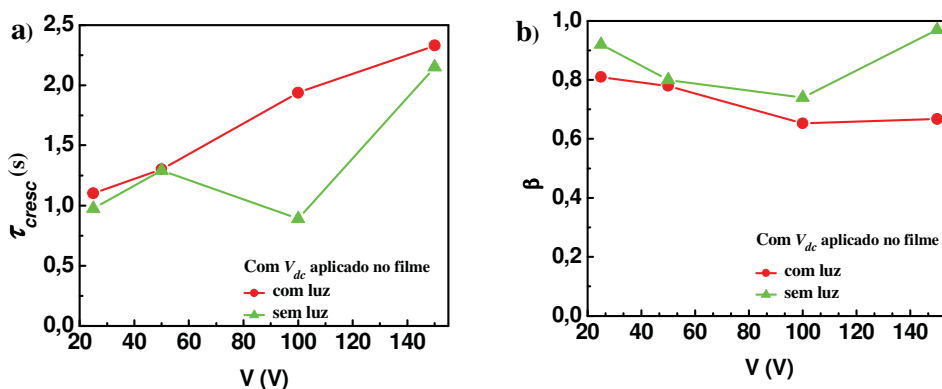


Figura 33. Dependência das constantes de tempo e dos valores de  $\beta$  dos processos de polarização em função da tensão  $dc$  de polarização obtidos pelo ajuste usando a equação KWW.

#### 4.4.2.1. Constantes de tempo com a luz de excitação ligada

Nesse caso quando se liga a luz de excitação com o campo elétrico  $dc$  aplicado no filme, mostrado na Figura 33a pela curva em vermelho, o valor das constantes de tempo aumenta com o campo  $dc$  aplicado no filme. Resultado inesperado, pois o aumento no campo  $dc$  deveria diminuir o tempo necessário para alinhar as moléculas azobenzênicas.

#### 4.4.2.2. Constantes de tempo com a luz desligada

Nesse caso quando se desliga a luz de excitação com o campo elétrico  $dc$  aplicado, mostrado na Figura 33a pela curva em verde, observa-se um aumento das constantes de tempo com o campo  $dc$ , entretanto como a intensidade da luz é constante era de se esperar que o tempo necessário para se orientar os dipolos fosse menor.

#### 4.4.2.3. Constantes de tempo durante o decaimento

Para o processo de decaimento (sem a tensão  $dc$  e sem a luz de excitação) a equação de *Sekkat* foi a que permitiu um melhor ajuste das curvas teóricas com os resultados experimentais obtidos. Na Figura 34, pode-se observar que os valores das constantes de tempo,  $\tau_{rápido}$  (menor que um segundo), são dez vezes menores que

$\tau_{lento}$ . Entretanto ambas constantes  $\tau_{rápido}$  e  $\tau_{lento}$  aumentam, o que pode ser devido ao decaimento de uma maior quantidade de grupos azobenzênicos alinhados na polarização, como observado nos valores residuais de  $r_{13}$ , Figura 29.

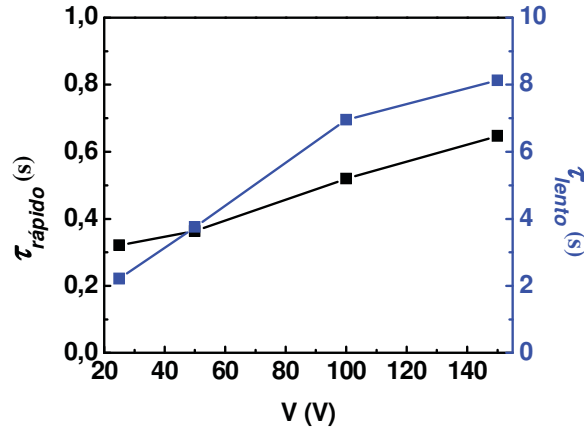


Figura 34. Dependência das constantes de tempo do decaimento em função da tensão  $dc$  de polarização obtidas pelo ajuste usando a equação com duas funções exponenciais.

#### 4.4.3. Ajuste das curvas das medidas variando a temperatura

Para as medidas do coeficiente eletro-óptico feita em várias temperaturas mostrados na Figura 30, foi realizada a análise usando a equação 21, de KWW. Na Figura 35a são mostradas as constantes de tempo e na Figura 35b os valores do parâmetro  $\beta$ , e em ambos os casos os valores não demonstra qualquer dependência regular com a temperatura.

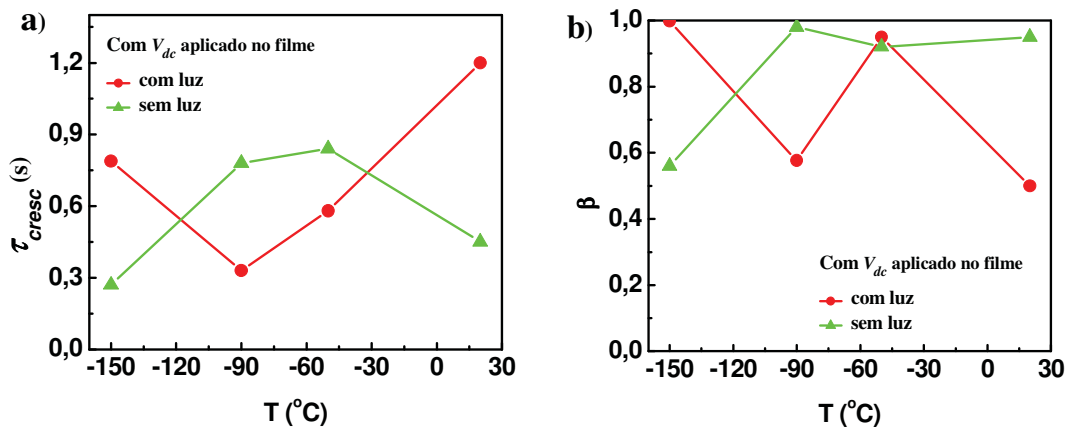


Figura 35. Dependência das constantes de tempo e dos valores de  $\beta$  dos processos de polarização em função da temperatura obtidos pelo ajuste usando a equação KWW.

#### 4.4.3.1. Constantes de tempo com a luz de excitação ligada

A análise das curvas quando se liga a luz de excitação com o campo elétrico *dc* aplicado no filme, mostrado na Figura 35a pela curva em vermelho, o valor das constantes de tempo não apresentam uma dependência com a temperatura.

#### 4.4.3.2. Constantes de tempo com a luz desligada

Novamente não se pode relacionar os valores das constantes de tempo com o aumento da temperatura quando se desliga a luz de excitação com o campo elétrico *dc* aplicado, como mostrado na Figura 35a pela curva em verde.

#### 4.4.3.3. Constantes de tempo durante o decaimento

Para o processo de decaimento, sem a tensão *dc* e sem luz de excitação, a equação de KWW permitiu um melhor ajuste das curvas teóricas com os resultados experimentais obtidos. Na Figura 36a, pode-se observar que os valores das constantes de tempo aumentam com a temperatura, e os maiores tempos obtidos são nas temperaturas em que foram obtidos os maiores valores do coeficiente eletro-óptico,  $r_{13}$ . O que pode ser devido a uma maior quantidade de grupos azobenzênicos se desorientando após remover o campo elétrico *dc* do filme de PMMA/DR1.

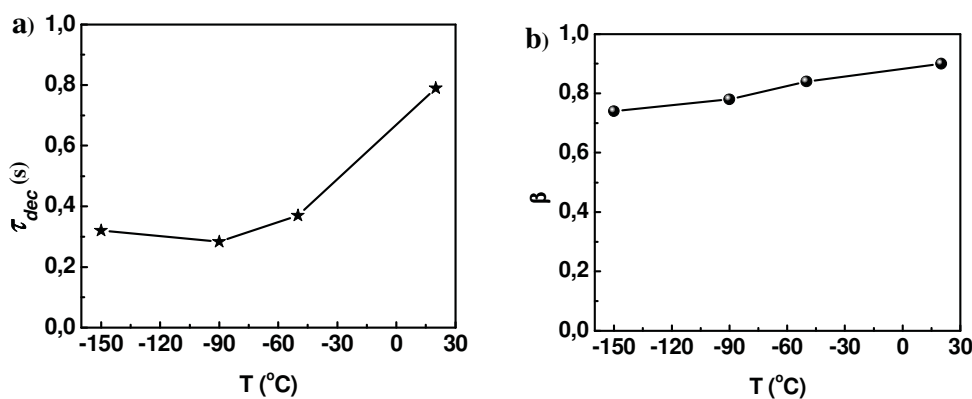


Figura 36. Dependência a) das constantes de tempo e b) dos valores de  $\beta$  do processo de decaimento para diferentes temperaturas obtidas pelo ajuste usando a equação KWW.

#### 4.5. Discussão

No capítulo anterior mostramos o funcionamento do interferômetro de Mach-Zehnder (IMZ) com o cristal de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  (KDP). Neste capítulo filmes de PMMA/DR1 foram utilizados para testar o funcionamento e o desempenho da técnica de polarização fotoassistida (PAP) para se realizar a medida da atividade eletro-óptica durante e após o processo de polarização.

Durante as medidas da atividade eletro-óptica observou-se a existência do efeito piezoelétrico quando se aplica a tensão *ac* de modulação no filme de PMMA/DR1. Um interferômetro de Michelson foi montado e através das medidas feitas em filmes de PMMA com e sem corante confirmou-se que o efeito observado se tratava do efeito piezoelétrico. Portanto, os valores medidos do coeficiente eletro-óptico  $r_{13}$  para o filme de PMMA/DR1 tem de ser corrigidos subtraindo-se o efeito piezoelétrico das medidas, pois o valor do sinal eletro-óptico é da mesma ordem do sinal oriundo da atividade eletro-óptica. Para os filmes do tipo *guest-host* de PMMA/DR1 encontrou-se que o valor máximo de  $r_{13}$  é igual a 0,5 pm/V. Esse valor concorda com os resultados descritos na literatura para esse tipo de filme<sup>20</sup>.

Assim, pode-se inferir o bom funcionamento da técnica de medição da atividade eletro-óptica (IMZ/PAP) dos grupos azobenzênicos do filme de PMMA/DR1 durante o processo de polarização fotoassistida e o seu decaimento. Medidas variando a intensidade da luz de excitação e a tensão *dc* de polarização foram realizadas no filme de PMMA/DR1. Como era esperado, houve um aumento de  $r_{13}$  em todos os processos de polarização com o aumento da tensão *dc* e da intensidade de luz de excitação. O interessante é que, quando se mantém o campo elétrico *dc* na amostra e se desliga a luz de excitação, ocorre um aumento da atividade eletro-óptica no filme. Esse resultado pode ser explicado supondo que a luz randomiza a orientação dos grupos azobenzênicos

e quando ela é desligada, o campo elétrico *dc* orienta esses grupos, o que provoca o aumento da atividade eletro-óptica<sup>25</sup>.

Equações de KWW e de *Sekkat* foram utilizadas para uma melhor compreensão acerca dos processos durante e após a polarização dos filmes. As constantes de tempo do processo de polarização foram obtidas pela equação de KWW enquanto que no decaimento a equação de *Sekkat* foi a que melhor permitiu um ajuste das curvas teóricas com os dados experimentais. Apesar das constantes de tempo das funções de *Sekkat* e de KWW dependerem do campo elétrico *dc* e da intensidade da luz de excitação, encontrou-se no processo de polarização que a constante de tempo da equação de KWW é da ordem de segundos enquanto que no decaimento a constante rápida é menor que segundos e a constante lenta é da ordem de uma dezena de segundos.

Como não existem na literatura dados experimentais sobre a dinâmica do processo de polarização fotoinduzida em filmes PMMA/DR1 comparamos os nossos resultados com os tempos característicos obtidos em medidas de birrefringência fotoinduzida (PIB) de um filme de PMMA/DR13<sup>74</sup>. Embora os parâmetros experimentais não sejam os mesmos e existam dois processos de orientação na PIB, observou-se que  $\tau_{rápido}$  é da ordem de alguns segundos que são da mesma ordem dos valores encontrados aqui em ( $\tau_{cresc}$ ). No processo de decaimento as constantes  $\tau_{rápido}$  e  $\tau_{lento}$  também são de mesma ordem de grandeza. Vale lembrar que a comparação dos resultados de PIB com os obtidos não é muito adequada, pois a orientação dos dipolos na birrefringência fotoinduzida ocorre paralelamente ao plano da superfície do filme e não há campo elétrico aplicado no filme. No nosso caso a direção da orientação dipolar ocorre na direção perpendicular ao plano do filme e se usa um campo elétrico aplicado nessa direção. Salienta-se que para se ter uma comparação mais confiável será

necessário realizar medidas de PIB em um filme nas mesmas condições experimentais utilizadas neste trabalho.

Os resultados obtidos nesse capítulo para os filmes do tipo *guest-host* PMMA/DR1 servirão como referência para comparação com os resultados que serão mostrados no próximo capítulo para os materiais poliméricos acrílicos poli(metacrilato de vermelho disperso 1) e poli[(metacrilato de metila)-*co*-(metacrilato de vermelho disperso 1)] que contém o grupo azobenzeno pendente lateralmente na cadeia polimérica.

## V. MEDIDAS REALIZADAS COM AZOPOLÍMEROS COM GRUPOS AZOBENZÊNICOS LATERAIS ÀS CADEIAS

No capítulo anterior demonstramos a viabilidade operacional da técnica de medição do coeficiente eletro-óptico durante a polarização fotoassistida, IMZ/PAP, utilizando o filme polimérico do tipo *guest-host* de PMMA dopado com o corante DR1, cujas propriedades eletro-ópticas já são conhecidas na literatura. Nesse capítulo a técnica IMZ/PAP foi utilizada para estudo de materiais poliméricos acrílicos contendo o grupo azobenzeno pendente à cadeia polimérica nos quais a atividade eletro-óptica é maior que nos filmes *guest-host* de PMMA/DR1.

Como será mostrado nesse capítulo, a atividade eletro-óptica de dois azopolímeros acrílicos: poli(metacrilato de vermelho disperso 1), PMDR1 ( $\lambda_{\text{abs}} = 467$  nm), e poli[(metacrilato de metila)-*co*-(metacrilato de vermelho disperso 1)], PMMcoMDR1 ( $\lambda_{\text{abs}} = 490$  nm), foram estudados pelo sistema IMZ/PAP variando a tensão *dc* ( $V_{dc}$ ) de polarização e a intensidade da luz de excitação. As dinâmicas dos processos de polarização e decaimento da atividade eletro-óptica utilizando equações exponenciais serão discutidas após a apresentação dos resultados de cada material polimérico.

Na seção 5.2 mostraremos os resultados para o polímero PMMcoMDR1 e na seção 5.3 os resultados para o PMDR1. A discussão dos resultados é apresentada na seção 5.4.

### 5.1. Preparação das amostras

Foram utilizados neste trabalho dois azopolímeros acrílicos contendo o corante DR1 pendente lateralmente à cadeia cujas estruturas químicas são mostradas na

Figura 37. O poli(metacrilato de vermelho disperso 1), PMDR1, é um homopolímero enquanto que o poli[(metacrilato de metila)-*co*-(metacrilato de vermelho disperso 1)], PMMcoMDR1, é um copolímero funcionalizado com 15% em massa de monômero do corante DR1 na cadeia, portanto, para uma mesma quantidade de massa dos polímeros o PMDR1 conterá 6,7 vezes mais a quantidade de grupos azobenzênicos do que o copolímero. Ambos os materiais poliméricos foram adquiridos da Aldrich e foram usados como recebido do fabricante.

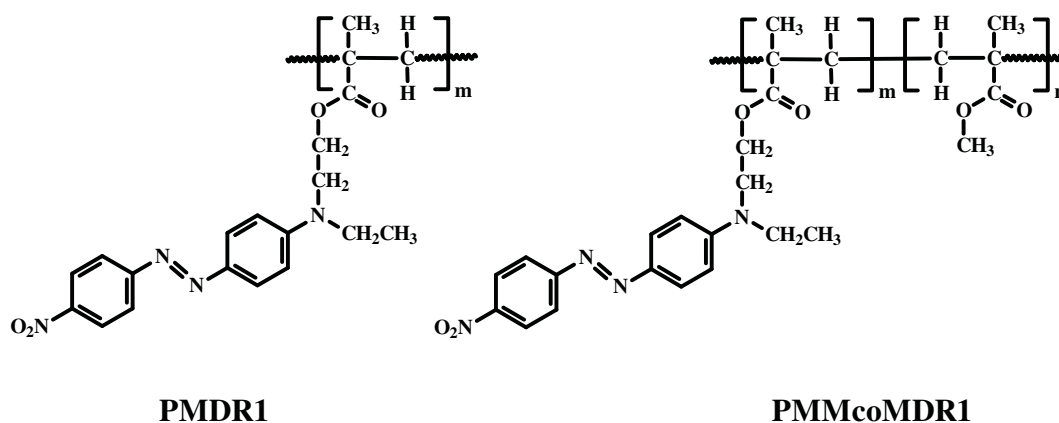


Figura 37. Estruturas químicas dos azopolímeros: a) homopolímero PMDR1 e b) copolímero PMMcoMDR1.

#### 5.1.1. Fabricação de filmes por solução

Os filmes foram preparados utilizando a técnica de solução (*casting*) sobre um substrato de vidro com camada de ITO conforme citado na seção 4.1.1. Foram preparadas soluções com concentração de 5 mg/mL para o PMDR1 e os filmes foram obtidos com espessuras de ~4 μm). Para o PMMcoMDR1 a concentração foi 10 mg/mL e os filmes foram obtidos com espessuras de ~8 μm. O solvente utilizado para preparar as soluções foi o clorofórmio que foi adquirido da Merck. Teve-se que utilizar o dobro da espessura para o filme de PMMcoMDR1 pelo fato de que durante as medidas no

IMZ/PAP os filmes mais finos de PMMcoMDR1 entravam em curto circuito. Após terem sido fabricados, os filmes foram tratados termicamente conforme citado no final da seção 4.1.1 e os eletrodos semitransparentes foram depositados conforme descrito na seção 4.1.2.

## **5.2. Efeitos eletromecânicos nos filmes**

Conforme discutido no capítulo anterior, nos filmes do tipo *guest-host* de PMMA/DR1, detectou-se a presença do efeito piezoelétrico que gerava um sinal na saída do interferômetro que se somava ao sinal da atividade eletro-óptica. O aparecimento da atividade piezoelétrica era devido ao fato que os sinais eletro-óptico e piezoelétrico dos filmes eram muito pequenos e possuíam amplitudes da mesma ordem.

No caso dos polímeros PMDR1 e PMMcoMDR1, como o corante é ligado lateralmente à cadeia polimérica, consegue-se fabricar filmes nos quais a quantidade de grupos azobenzênicos é maior do que se consegue nos filmes do tipo *guest-host* (que foi 5% de DR1 em massa). Dessa forma, o sinal eletro-óptico será muito maior que o sinal piezoelétrico, e na prática observamos experimentalmente que ele é praticamente desprezível quando comparado com o sinal eletro-óptico. Portanto o efeito piezoelétrico foi desprezado na determinação do coeficiente eletro-óptico nas medidas realizadas com os polímeros PMDR1 e PMMcoMDR1.

## **5.3. Medidas do efeito eletro-óptico com o filme de PMMcoMDR1**

Nessa seção são apresentados os resultados experimentais obtidos para o copolímero PMMcoMDR1 e a análise das dinâmicas dos processos de polarização dos filmes com a técnica PAP e do decaimento da atividade eletro-óptica quando se desliga o campo elétrico dc e a luz de excitação.

### 5.3.1. Efeito da intensidade da luz de excitação

Medidas do coeficiente eletro-óptico em função do tempo utilizando diferentes intensidades da luz de excitação foram realizadas para o filme de PMMcoMDR1 aplicando tensão *dc* de 100 V. Novamente salienta-se que as medidas são reprodutíveis mesmo quando elas são feitas em diferentes filmes.

Na Figura 38a são mostradas as curvas da evolução da amplitude do efeito eletro-óptico do filme de PMMcoMDR1 utilizando luz de excitação com intensidades de 25 a 100 mW/cm<sup>2</sup>. Na Figura 38b mostra-se a dependência com a intensidade da luz da amplitude máxima de  $r_{13}$  do filme durante a polarização com a técnica PAP e do valor residual após 10 minutos do processo de polarização PAP ter sido encerrado. Os resultados mostram que o aumento da intensidade da luz produz um aumento na amplitude máxima do sinal eletro-óptico. Para a intensidade de 100 mW/cm<sup>2</sup> se atingiu o valor máximo do coeficiente  $r_{13}$  igual a 1,6 pm/V, valor três vezes maior quando comparado ao filme *guest-host* de PMMA/DR1 (0,5 pm/V).

É interessante notar que o valor de  $r_{13}$  para o filme de PMMcoMDR1 é aproximadamente o triplo do valor do filme PMMA/DR1, o que é esperado, apesar de que as condições experimentais das medidas não serem exatamente as mesmas. Como os dois filmes possuem espessuras da mesma ordem (8 e 10 μm), portanto, a quantidade de grupos azobenzênicos no filme do copolímero de PMMcoMDR1 (tem 15% m/m de corante) é também aproximadamente o triplo existente no filme de PMMA/DR1 (5% m/m de corante).

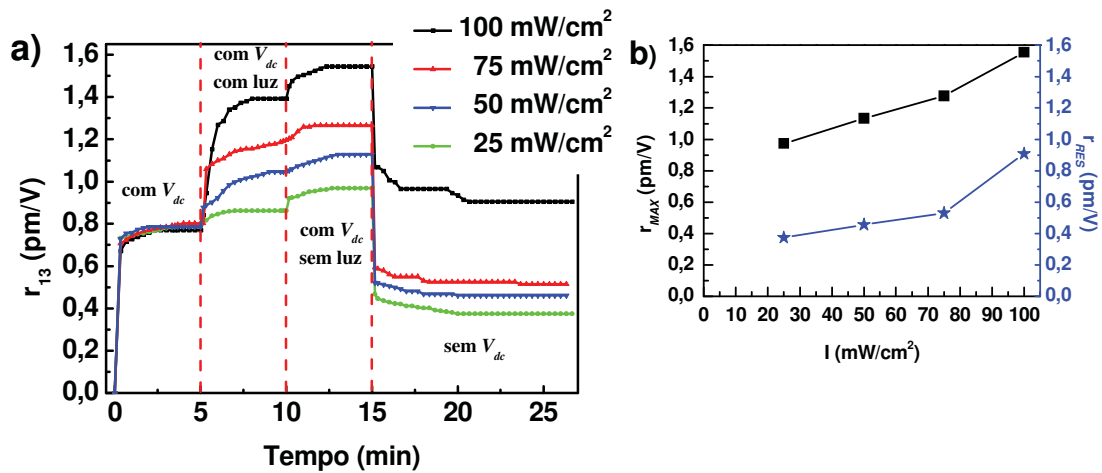


Figura 38. a) Coeficiente eletro-óptico em função do tempo do filme de PMMcoMDR1 para diferentes intensidades da luz de excitação, b) os valores máximo e residual de  $r_{13}$  em função da intensidade da luz.

Conforme esperado, na Figura 38b mostra-se que há um aumento de  $r_{13}$  com a intensidade da luz de excitação, o que é devido ao aumento da probabilidade de orientação de grupos azobenzênicos, num certo intervalo de tempo. Na Figura 38b observa-se que o valor residual da atividade eletro-óptica também aumenta com a intensidade da luz de excitação usada durante a polarização. No intervalo de 10 minutos a atividade decai aproximadamente 50% do valor máximo de  $r_{13}$ , mas esse valor se mantém por vários dias até a extinção total do sinal.

Os valores do coeficiente  $r_{13}$  máximo e residual em função da intensidade mostrado na Figura 38b não tendem para o valor nulo quando a intensidade da luz vai para zero. Isso nos dá uma indicação que a dependência do coeficiente  $r_{13}$  e do valor residual não é linear com a intensidade da luz.

### 5.3.2. Efeito da tensão dc

Medidas do coeficiente  $r_{13}$  em função do tempo utilizando diferentes valores da tensão dc ( $V_{dc}$ ) foram realizadas para o filme de PMMcoMDR1 usando a luz

de excitação com a intensidade igual a  $100 \text{ mW/cm}^2$ . Na Figura 39a são mostradas as curvas do coeficiente eletro-óptico para os valores de tensão  $dc$  entre 25 e 100 V.

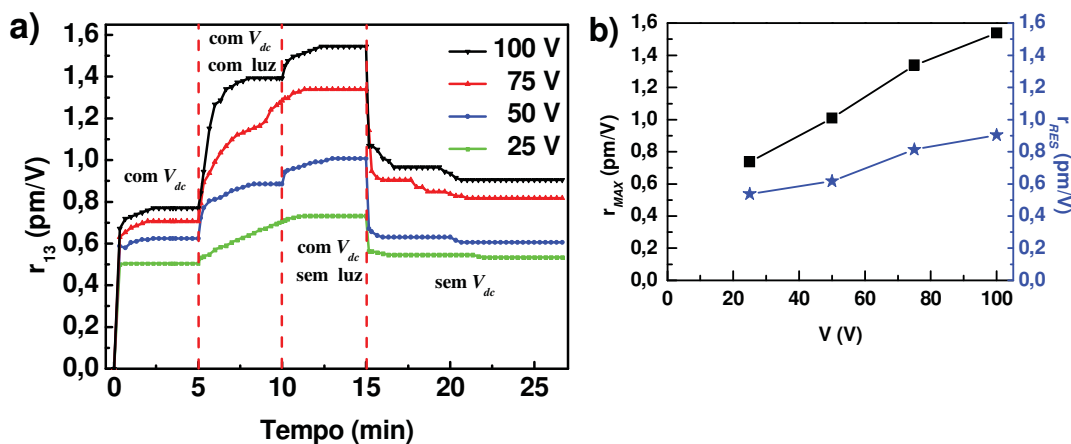


Figura 39. a) Coeficiente eletro-óptico em função do tempo para o filme de PMMcoMDR1 para diferentes valores de tensão  $dc$  na amostra, b) valores máximo e residual de  $r_{13}$  em função da tensão  $dc$ .

Conclui-se que a tensão  $dc$  de polarização promove o aumento da atividade eletro-óptica. Esse aumento era esperado devido ao fato que a polarização de um meio dielétrico (orientação dipolar) é diretamente proporcional ao campo elétrico.

Quando se desliga a luz de excitação com o campo elétrico  $dc$  aplicado, Figura 39, os sinais eletro-ópticos apresentam um pequeno aumento. Esse aumento pode ser explicado considerando a grande agitação dos grupos azobenzênicos que estão em movimento aleatório e ao se desligar a luz esse movimento desaparece e esses dipolos tendem a se alinhar na direção do campo  $dc$  aumentando a atividade eletro-óptica.

Na análise que será apresentada a seguir, inicialmente estudaremos a dinâmica do processo de orientação dos grupos azobenzênicos quando se tem a ação da luz de excitação e se aplica a tensão  $dc$ . Na sequência se mostra os resultados para a dinâmica de decaimento da atividade eletro-óptica sem luz de excitação e campo elétrico.

### 5.3.3. Ajuste das curvas variando a intensidade da luz de excitação

Para o ajuste das curvas teóricas aos pontos experimentais referentes aos processos de polarização na técnica PAP e no processo de decaimento foram utilizadas as equações 20 e 21 (*Sekkat*) da seção 4.4 uma vez que as equações 22 e 23 (KWW) não proporcionaram um bom ajuste. A análise das curvas foi feita a partir dos resultados mostrados na Figura 38a quando se variou a intensidade da luz de excitação.

Na Figura 40 são mostradas as constantes de tempo obtidas dos ajustes com a equação de *Sekkat* (eq. 20) durante a polarização PAP quando se liga a luz de excitação com o campo *dc*. A Figura 40 mostra que os valores das duas constantes de tempo da equação de *Sekkat* diminuem com a intensidade da luz excitação. Esse tipo de dependência é frequentemente encontrado na literatura para os processos de foto-orientação<sup>75</sup>.

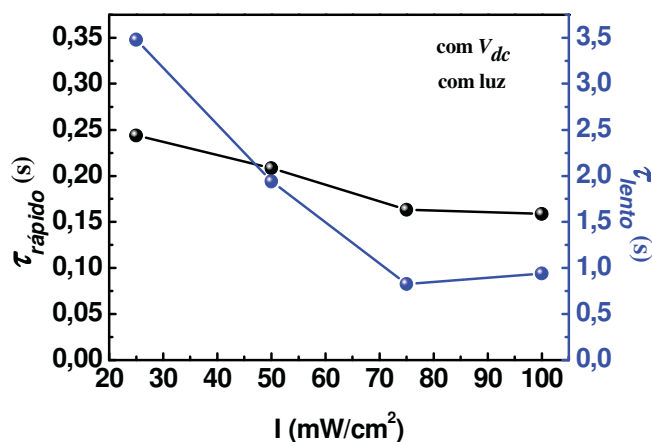


Figura 40. Constantes de tempo da equação de *Sekkat* quando se liga a luz de excitação no processo de polarização em função da intensidade da luz de excitação.

No processo de decaimento (sem a tensão *dc* e sem luz de excitação) também se utilizou a equação de *Sekkat* (eq. 21) para analisar a dinâmica desse processo. Na Figura 41, observa-se que a constante de tempo  $\tau_{rápido}$  não depende da intensidade da luz de excitação, enquanto que para  $\tau_{lento}$  ocorre um aumento do valor dessa constante.

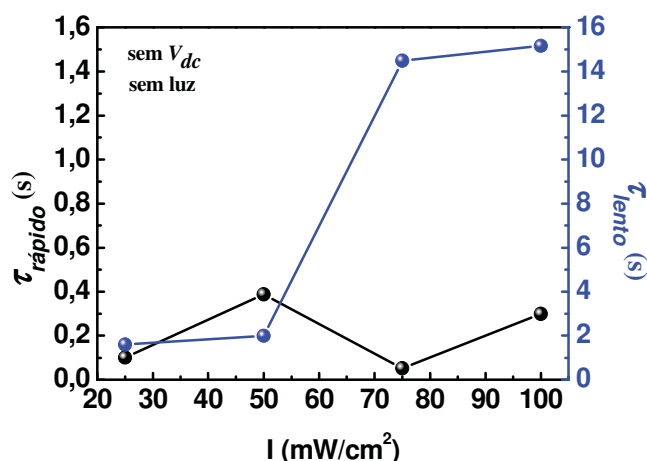


Figura 41. Dependência das constantes de tempo do decaimento em função da intensidade da luz de excitação obtidas pelo ajuste usando a equação de *Sekkat*.

#### 5.3.4. Ajuste das curvas das medidas variando a tensão *dc*

A análise a ser feita aqui se refere aos resultados mostrados na Figura 39a onde se variou a tensão *dc*. Utilizando a equação 20 de *Sekkat* obtêm-se as constantes de tempos durante a polarização PAP quando se liga a luz de excitação com o campo *dc*, conforme mostrado na Figura 42.

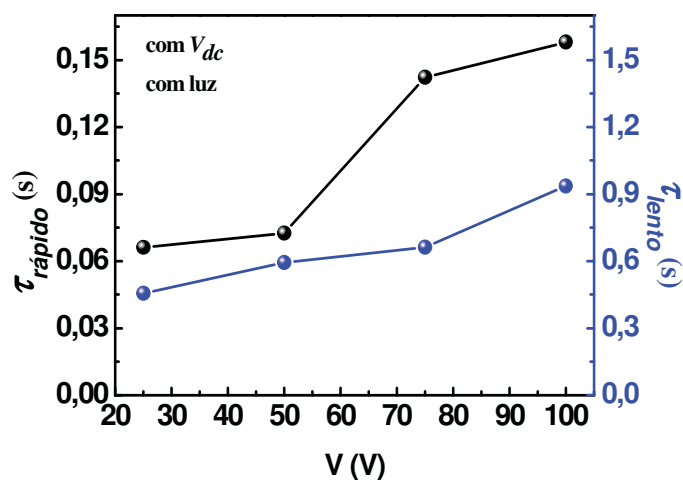


Figura 42. Dependência das constantes de tempo em função da tensão *dc* quando se liga a luz de excitação no processo de polarização obtidas pelo ajuste usando a equação de *Sekkat*.

Conforme mostrado na Figura 42 ocorre um aumento das constantes de tempo  $\tau_{\text{rápido}}$  e  $\tau_{\text{lento}}$  com o campo elétrico. Esse aumento dos tempos característicos pode ser devido a um efeito cooperativo dos grupos azobenzênicos, pois uma maior

quantidade de dipolos estão se orientando uma vez que a luz de excitação é mantida com intensidade igual a  $100 \text{ mW/cm}^2$ , o que justifica o aumento de  $r_{13}$  observado em todos os processos durante a polarização PAP da Figura 39.

Novamente utilizando a equação 21, podemos observar na Figura 43 que as constantes de tempo  $\tau_{\text{rápido}}$  e  $\tau_{\text{lento}}$  durante o decaimento aumentam com a tensão  $dc$  usada no processo de polarização do filme. Além disso, os valores são da mesma ordem de tempo dos resultados mostrados na Figura 38 durante o processo de polarização.

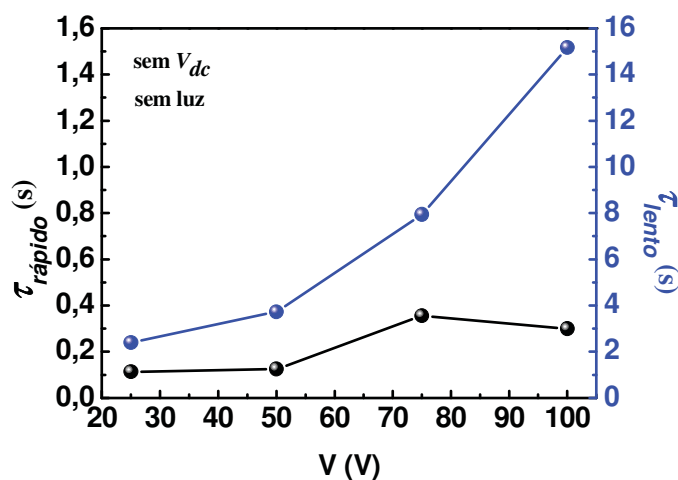


Figura 43. Dependência das constantes de tempo do decaimento em função da tensão  $dc$  obtidas pelo ajuste usando a equação de *Sekkat*.

#### 5.4. Medidas do efeito eletro-óptico com o filme de PMDR1

Nessa seção são apresentados os resultados experimentais obtidos para o homopolímero PMDR1 e a análise da dinâmica do processo de polarização dos filmes com a técnica PAP e do decaimento da atividade eletro-óptica quando se desliga o campo elétrico  $dc$  e a luz de excitação.

##### 5.4.1. Efeito da intensidade da luz de excitação

Medidas do coeficiente eletro-óptico em função do tempo utilizando diferentes intensidades da luz de excitação foram realizadas para o filme de PMDR1 conforme as condições citadas na seção 5.3.1.

Na Figura 44a são mostradas as curvas da evolução da amplitude do efeito eletro-óptico do filme de PMDR1 e na Figura 44b mostra-se a dependência com a intensidade da luz da amplitude máxima de  $r_{13}$  do filme durante a polarização com a técnica PAP e do valor residual após 10 minutos do processo de polarização PAP ter sido encerrado.

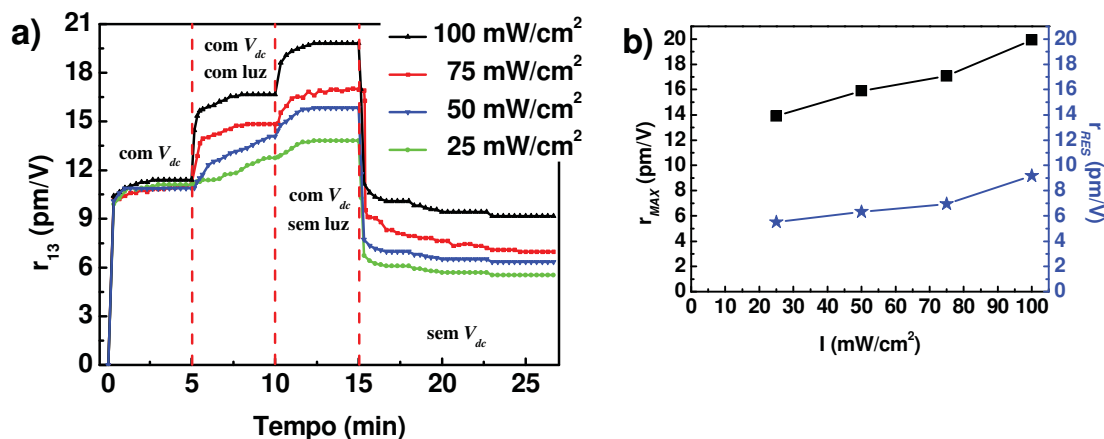


Figura 44. a) Coeficiente eletro-óptico em função do tempo do filme de PMMcoMDR1 variando a intensidade da luz de excitação durante o processo PAP, b) valores máximos e residuais do coeficiente eletro-óptico.

Observa-se um comportamento semelhante do resultado mostrado na Figura 38a. Entretanto, com o filme de PMDR1 se atingiu o valor máximo do coeficiente  $r_{13}$  igual a 20 pm/V, valor que chega a ser da ordem dos valores encontrados em cristais inorgânicos como o  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  e o  $\text{LiNbO}_3$  e outros materiais poliméricos contendo o grupo azobenzênico ligado lateralmente à cadeia<sup>25</sup> (da ordem de dezenas de pm/V). Se comparado aos outros dois filmes estudados aqui, o filme do tipo *guest-host* de PMMA/DR1 e o filme PMMcoMDR1, o valor para o PMDR1 chega a ser vinte vezes maior.

É de se esperar que o valor do coeficiente eletro-óptico fosse maior que nos outros filmes estudados neste trabalho, uma vez que o homopolímero PMDR1 possui em cada monômero uma molécula de corante ligado à cadeia polimérica. Assim, a diferença entre os valores de  $r_{13}$  deveria ser apenas 6,7 vezes se levado em conta a

quantidade de corante ligado lateralmente na cadeia polimérica do copolímero PMMcoMDR1. Entretanto, lembramos que as condições experimentais de medida dos dois filmes são diferentes, por exemplo, a espessura do filme de PMMcoMDR1 ( $8\ \mu\text{m}$ ) é o dobro do filme de PMDR1 ( $4\ \mu\text{m}$ ) o que produz valores diferentes para o campo elétrico aplicado nos filmes.

#### 5.4.2. Efeito da tensão $dc$

Medidas do coeficiente  $r_{13}$  em função do tempo utilizando diferentes valores da tensão  $dc$  foram realizadas para o filme de PMDR1 conforme condições citadas na seção 5.3.2.

Na Figura 45a são mostradas as curvas da evolução do coeficiente eletro-óptico e se pode observar claramente a influência do aumento do campo elétrico sobre o filme em cada processo da polarização PAP, conforme também observado na Figura 39a. Na Figura 45b mostra-se que o valor do coeficiente  $r_{13}$  máximo e residual tende para o valor nulo quando a tensão  $dc$  vai para zero, indicando uma dependência linear do coeficiente  $r_{13}$  com a tensão  $dc$ . Como já mencionamos a polarização elétrica de um meio dielétrico é diretamente proporcional ao campo elétrico.

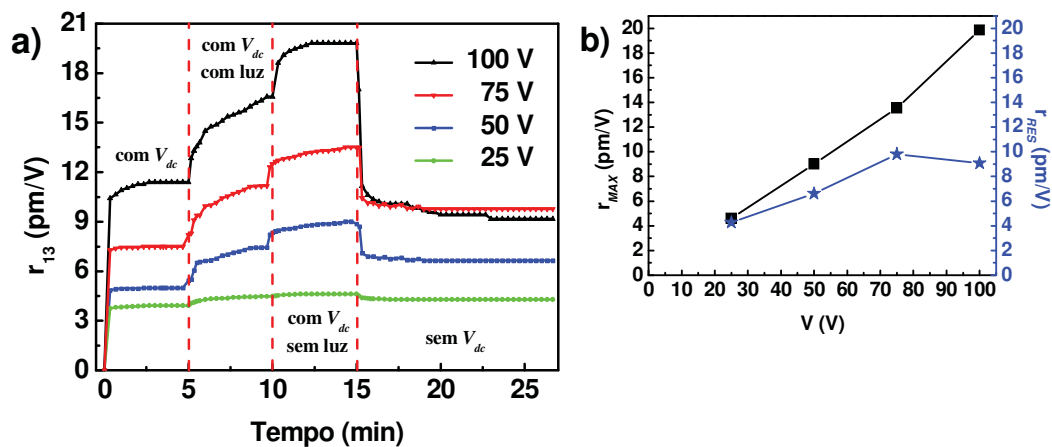


Figura 45. a) Coeficiente eletro-óptico em função do tempo para o filme de PMMA/DR1 para diferentes valores de tensão  $dc$  na amostra. b) valores máximos e residuais do coeficiente eletro-óptico.

### 5.4.3. Ajuste das curvas variando a intensidade da luz de excitação

A análise das curvas foi feita a partir dos resultados mostrados na Figura 44a quando se variou a intensidade da luz de excitação.

Novamente a equação de *Sekkat* (eq. 20 e 21) proporcionou o melhor ajuste das curvas teóricas aos pontos experimentais referentes aos processos de polarização na técnica PAP e no processo de decaimento.

Na Figura 46 são mostradas as constantes de tempo obtidas dos ajustes com a equação de *Sekkat* (eq. 20) durante a polarização PAP quando se liga a luz de excitação com o campo *dc*. Assim como observado na seção 5.3.3 as constantes de tempo diminuem com a intensidade da luz excitação. Apesar das constantes de tempo  $\tau_{lento}$  do filme de PMDR1 serem da mesma ordem do obtido para o filme de PMMcoMDR1, as constantes de tempo  $\tau_{rápido}$  são menores.

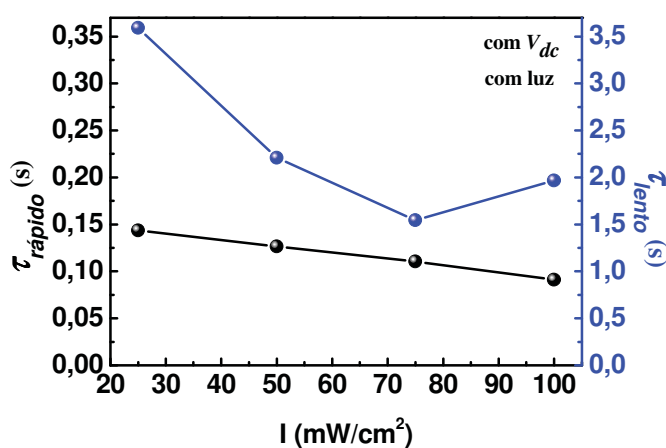


Figura 46. Dependência das constantes de tempo quando se liga a luz de excitação no processo de polarização em função da intensidade da luz de excitação obtidos pelo ajuste usando a equação de *Sekkat*.

Para o processo de decaimento (sem a tensão *dc* e sem luz de excitação) na Figura 47 pode ser visto que ocorre um aumento de  $\tau_{rápido}$  e  $\tau_{lento}$  com a intensidade de luz de excitação utilizada na polarização do filme. Apesar de não se observar a dependência da constante de tempo  $\tau_{rápido}$  do filme de PMMcoMDR1 com a luz de

excitação, obtivemos para o homopolímero PMDR1 tempos característicos ligeiramente maiores que os obtidos no filme do copolímero PMMcoMDR1.

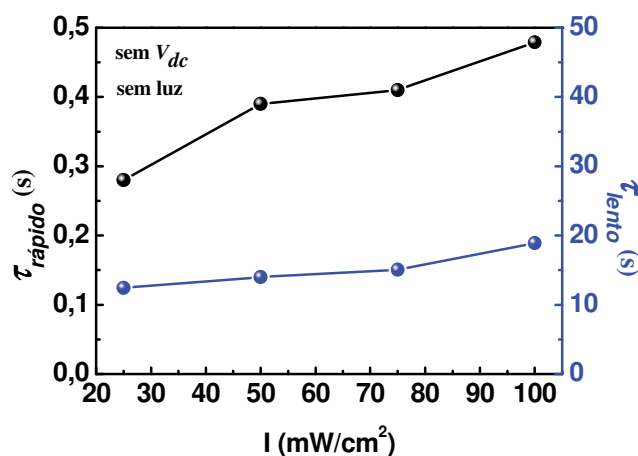


Figura 47. Dependência das constantes de tempo do decaimento em função da intensidade da luz de excitação obtidas pelo ajuste usando a equação com a equação de *Sekkat*.

#### 5.4.4. Ajuste das curvas das medidas variando a tensão *dc*

A análise a ser feita aqui se refere aos resultados mostrados na Figura 45a onde se variou a tensão *dc*. Utilizando a equação 20 obtêm-se as constantes de tempos durante a polarização PAP quando se liga a luz de excitação com o campo *dc*, conforme mostrado na Figura 48. Conforme mostrado na Figura 48 ocorre um aumento das constantes de tempo  $\tau_{rápido}$  e  $\tau_{lento}$  com o campo elétrico. Novamente, no processo de polarização PAP do filme de PMDR1 os tempos característicos são menores que os obtidos para o filme de PMMcoMDR1.

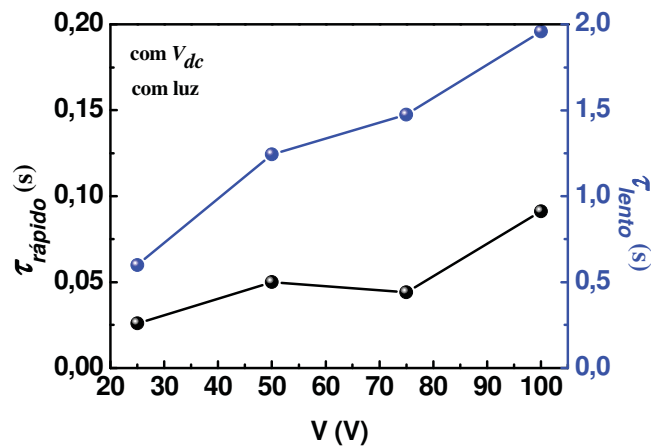


Figura 48. Dependência das constantes de tempo quando se liga a luz de excitação no processo de polarização em função da tensão  $dc$  obtidos pelo ajuste usando a equação de *Sekkat*.

Para o decaimento, as constantes de tempo obtidas dos ajustes da equação 21 são mostradas na Figura 49. Observou-se um aumento das constantes com a tensão  $dc$  aplicada, conforme já observado na seção 5.3.4. No entanto as constantes de tempo obtidas para o filme de PMDR1 são ligeiramente maiores que os valores obtidos para o filme de PMMcoMDR1.

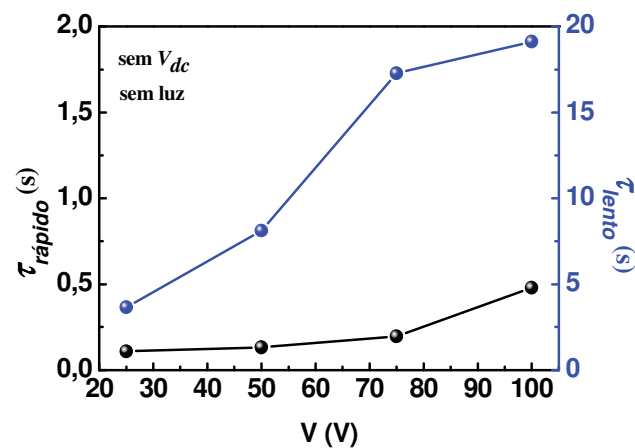


Figura 49. Dependência das constantes de tempo do decaimento em função da tensão  $dc$  de polarização obtidas pelo ajuste usando a equação com a equação de *Sekkat*.

## 5.5. Discussão

A atividade eletro-óptica de dois azopolímeros acrílicos foi estudada usando a técnica de medição IMZ/PAP. A escolha desses materiais foi devido a possibilidade de se obter valores do coeficiente eletro-óptico mais elevados (da ordem de dezenas de

pm/V) conforme descrito na literatura<sup>25</sup>. Além disso, esses materiais poliméricos são da mesma classe, isto é, são polímeros acrílicos e foram funcionalizados com o corante DR1. Assim, para a análise dos resultados experimentais temos três diferentes sistemas poliméricos, no primeiro caso tratam-se de filmes *guest-host* de PMMA/DR1, no segundo caso filme do copolímero PMMcoMDR1 e no terceiro caso filme do homopolímero PMDR1.

O valor do coeficiente eletro-óptico para o filme do homopolímero PMDR1 deve ser maior que os outros dois filmes poliméricos (PMMA/DR1 e PMMcoMDR1), uma vez que contém em cada monômero um grupo azobenzênico ligado lateralmente à cadeia polimérica. No copolímero PMMcoMDR1 se tem apenas 15% de monômeros que foram funcionalizados com o grupo azobenzênico. No caso do sistema polimérico *guest-host* de PMMA/DR1 utilizou-se 5% em massa de corante DR1 misturado ao polímero acrílico. Nas medidas da atividade eletro-óptica dos três filmes encontraram-se os valores máximos de  $r_{13}$  para a intensidade de luz de excitação de  $I = 100 \text{ mW/cm}^2$ :  $r_{13} = 20 \text{ pm/V}$  para os filmes de PMDR1 ( $V_{dc} = 100 \text{ V}$ ),  $1,6 \text{ pm/V}$  para os filmes de PMMcoMDR1 ( $V_{dc} = 100 \text{ V}$ ) e  $0,3 \text{ pm/V}$  para os filmes de *guest-host* PMMA/DR1 ( $V_{dc} = 100 \text{ V}$ ). Os valores medidos para  $r_{13}$  aumentaram com o conteúdo de grupos azobenzênicos em cada material polimérico, mas o homopolímero apresentou um coeficiente  $r_{13}$  de valor acima do esperado quando se considera o conteúdo de grupos azobenzênicos de cada material. Uma possível explicação é que o campo elétrico usado no experimento com o homopolímero PMDR1 (valor do campo  $25 \text{ MV/m}$ ) foi o dobro do usado no copolímero PMMcoMDR1 (valor do campo  $12,5 \text{ MV/m}$ ).

A equação com duas funções exponenciais, conhecida como equação de *Sekkat*, foi utilizada para uma melhor compreensão acerca da dinâmica dos processos durante e após a polarização dos filmes. Salienta-se que as equações de KWW não

ajustaram bem as curvas teóricas com os dados experimentais. Encontrou-se que as constantes de tempo dependem do campo elétrico  $dc$  e da intensidade da luz de excitação. Além disso, as constantes de tempo do filme de PMDR1 foram menores em relação às obtidas para o filme de PMMcoMDR1. No processo de polarização as constantes de tempo  $\tau_{rápido}$  menor que um segundo e  $\tau_{lento}$  da ordem de alguns segundos, enquanto que no decaimento da atividade eletro-óptica a constante  $\tau_{rápido}$  é menor que segundos e a constante  $\tau_{lento}$  é da ordem de uma dezena de segundos, conforme também observado no processo de decaimento para o filme de PMMA/DR1.

## VI. CONSIDERAÇÕES FINAIS E CONCLUSÕES

A técnica de medição do coeficiente eletro-óptico durante a polarização fotoassistida usando um interferômetro de Mach-Zehnder foi implementada, IMZ/PAP. Testes realizados com o cristal inorgânico  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  (KDP) e o filme *guest-host* PMMA/DR1 mostraram o bom funcionamento da técnica IMZ/PAP.

Assim utilizou-se materiais poliméricos acrílicos com o grupo azobenzênio ligado lateralmente à cadeia com o intuito de se obter valores de  $r_{13}$  da ordem de dezenas de pm/V. A escolha dos azopolímeros PMDR1 e PMMcoMDR1 deveu-se ao fato de que se tratam de polímero acrílicos contendo o corante vermelho disperso 1, ou seja de natureza semelhante ao filme *guest-host* PMMA/DR1 estudado no capítulo 4. Além disso seriam estudados três sistemas poliméricos diferentes: *i*) sistema polimérico tipo *guest-host* para o filme de PMMA/DR1; *ii*) filme de um homopolímero (PMDR1) e *iii*) filme de um copolímero (PMMcoMDR1).

No estudo da atividade eletro-óptica dos filmes poliméricos utilizando o sistema IMZ/PAP observou-se dependência do valor  $r_{13}$  quando se variou a tensão *dc* de polarização e a intensidade da luz de excitação. Na Figura 50 são mostrados os valores máximo e residual de  $r_{13}$  para os três sistemas poliméricos estudados quando aplicado tensão *dc* igual a 100V, usando luz de excitação com intensidade igual a 100 mW/cm<sup>2</sup>.

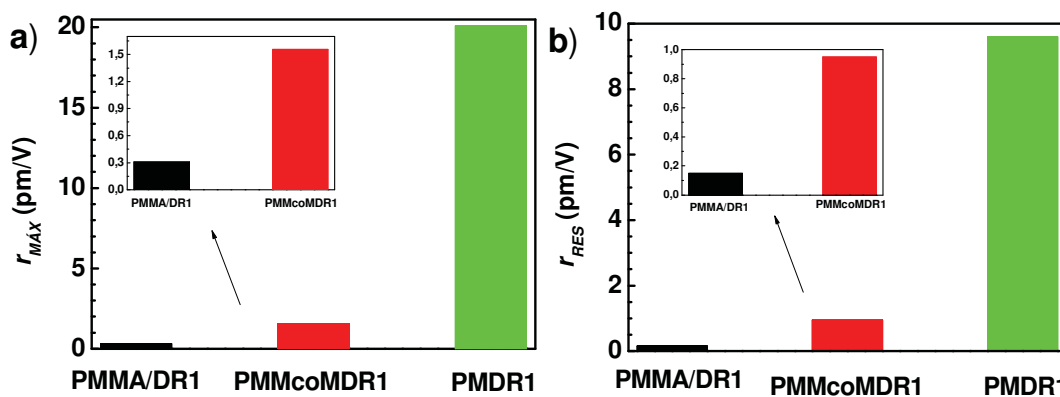


Figura 50. a) Amplitude máxima e b) residual do coeficiente eletro-óptico obtidas dos filmes poliméricos acrílicos PMMA/DR1, PMMcoMDR1 e PMDR1.

Como se pode observar o melhor resultado obtido foi com o azopolímero acrílico PMDR1 sendo possível obter amplitude máxima de  $r_{13}$  da ordem de 20 pm/V, e se comparando com os outros filmes o efeito eletro-óptico é praticamente desprezível. O mesmo acontece quando se compara os valores residuais dos três tipos de filmes estudados, Figura 47b, ou seja, a propriedade de se manter os dipolos orientados preferencialmente na direção  $r_{13}$  após um intervalo de tempo de 10 minutos.

É interessante notar que a diferença de  $r_{13}$  obtido para o filme de PMDR1 é cerca de vinte vezes maior que os obtidos neste trabalho. Uma vez que o homopolímero possui 100% de corante ligado lateralmente na cadeia polimérica, que é apenas 6,7 vezes maior que a quantidade de corante funcionalizado no copolímero PMMcoMDR1 (15%). Uma possível explicação para as diferenças encontradas nos valores de  $r_{13}$  é que o valor do campo aplicado no filme do homopolímero PMDR1 (25 MV/m) foi o dobro do usado no copolímero PMMcoMDR1 (12,5 MV/m).

Pela ampliação da Figura 47a pode-se notar que o valor de  $r_{13}$  para o filme de PMMcoMDR1 é cerca de cinco vezes o valor obtido no filme de PMMA/DR1, apesar dos dois filmes possuírem espessuras da mesma ordem (8 e 10  $\mu\text{m}$ ), e a quantidade de grupos azobenzênicos no filme do copolímero de PMMcoMDR1 (tem

15% m/m de corante) ser de aproximadamente o triplo existente no filme de PMMA/DR1 (5% m/m de corante), o valor do campo aplicado no filme de PMMcoMDR1 foi cerca de 25% maior que o aplicado no filme de PMMA/DR1 (10 MV/m).

Comparando as constantes de tempo obtidas dos resultados do processo de polarização variando a intensidade de luz de excitação e da tensão *dc* de polarização, Figura 51 e 52, observou-se que as constantes de tempo obtidas das medidas do filme de PMMcoMDR1 são em geral menores que as determinadas para o filme de PMDR1. Essa diferença pode ser explicada pela diferença do volume livre dos dois azopolímeros, que no caso é maior para o copolímero PMMcoMDR1, pois existem grupos espaçadores entre cada mero funcionalizado com o corante DR1, enquanto que no homopolímero PMDR1 cada mero é funcionalizado com um corante. Logo com um volume livre maior se torna mais fácil a orientação dos dipolos durante a polarização<sup>76</sup> obtendo tempos característicos menores. Salienta-se que as constantes de tempo do processo de polarização do filme de PMMA/DR1 não foram utilizados para comparação, pois obteve-se apenas uma constante de tempo através da equação de KWW.

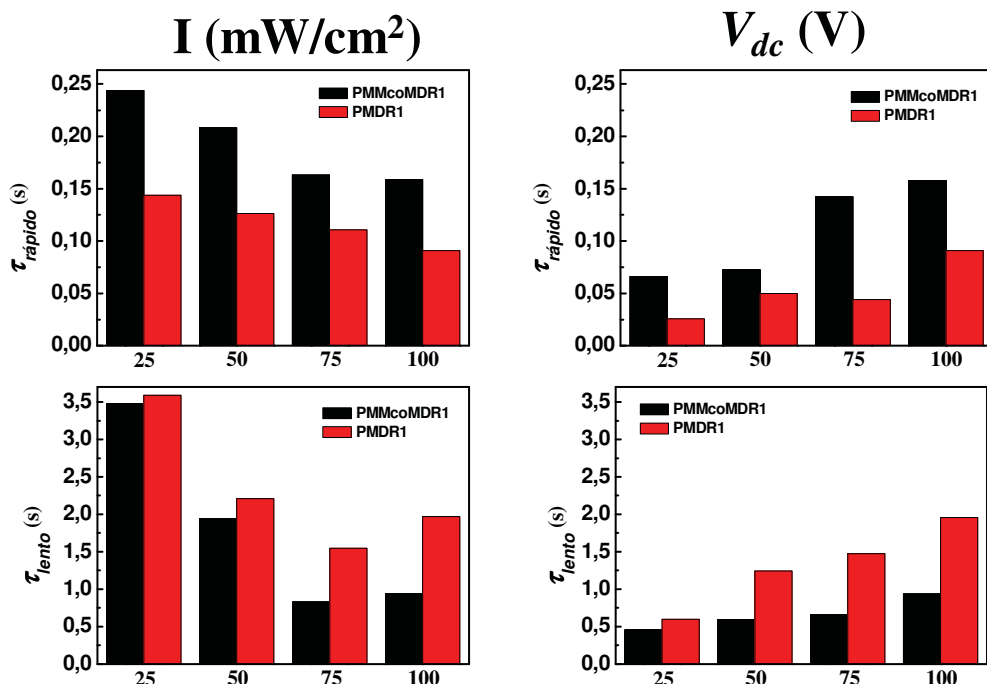


Figura 51. Constantes de tempo  $\tau_{\text{rápido}}$  e  $\tau_{\text{lento}}$  obtidos dos ajustes da equação de *Sekkat* para o processo de polarização variando a intensidade da luz de excitação e a tensão *dc* de polarização dos filmes poliméricos acrílicos PMMcoMDR1 e PMDR1.

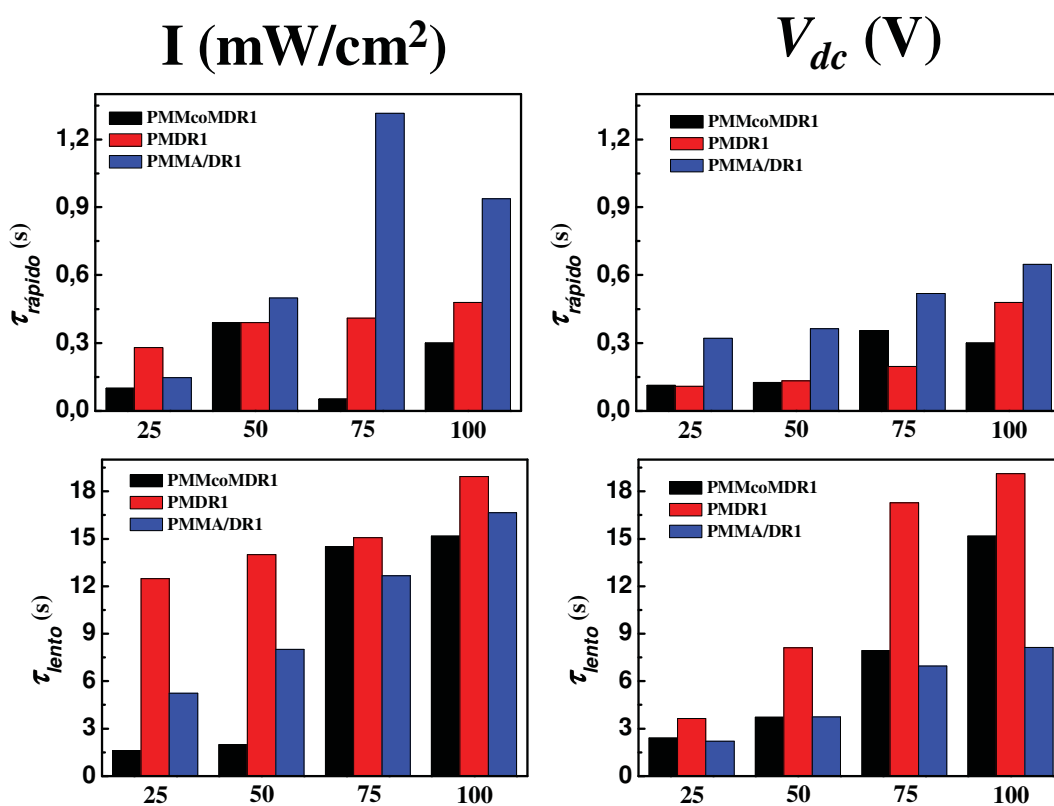


Figura 52. Constantes de tempo  $\tau_{\text{rápido}}$  e  $\tau_{\text{lento}}$  obtidos dos ajustes da equação de *Sekkat* para o processo de decaimento variando a intensidade da luz de excitação e a tensão *dc* de polarização dos filmes poliméricos acrílicos PMMA/DR1, PMMcoMDR1 e PMDR1.

## VII. BIBLIOGRAFIA

---

- 1 SINGER, K.D.; LALAMA, S.L.; SOHN, J.E.; SMALL, R.D. **Nonlinear properties of organic molecules and crystals**, vol.1, 1ª edição, editado por CHEMLA, D.S.; ZYSS, E.J., San Diego:Academic Press, fevereiro 1987.
- 2 LUO, J.; HUANG, S.; SHI, Z.; POLISHAK, B.M.; ZHOU, X.H.; JEN, A.K-Y. Tailored organic electro-optic materials and their hybrid systems for device applications, **Chem. Mater.**, vol. 23, n. 3, p. 544–553, fevereiro 2011.
- 3 NIKOGOSYAN, D.N. **Nonlinear optical crystals: A complete survey**, 1ª edição, New York:Springer, janeiro 2005.
- 4 MATSUOKA, N.; KITAOKA, K.; SI, J.; FUJITA, K.; HIRAO, K. Second-order nonlinearity and optical image storage in phenyl-silica hybrid films doped with azo-dye chromophore using optical poling technique, **Opt. Commun.**, vol. 185, p. 467-472, novembro 2000.
- 5 SANTOS JR., D.S. **Filmes de Langmuir-Blodgett de poliuretanos funcionalizados com azobenzenos e suas propriedades de armazenamento óptico**. 2000. Tese (Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais) - IFSC/USP, São Carlos, 2000.
- 6 OLIVEIRA JR., O.N.; DOS SANTOS JR., D.S.; BALOGH, D.T.; ZUCOLOTTI, V.; MENDONÇA, C.R. Optical storage and surface-relief gratings in azobenzene-containing nanostructured films, **Adv. Colloid Interface Sci.**, vol. 116, p. 179-192, novembro, 2005.
- 7 NAITO, T.; HORIE, K.; MITA, I. Photochemistry in polymer solids. 11. The effects of the size of reaction groups and the mode of photoisomerization on photochromic reactions in polycarbonate film, **Macromol.**, vol. 24, p. 2907-2911, maio 1991.
- 8 WONG, M.S.; BOSSHARD, C.; GÜNTHER, P. Crystal engineering of molecular NLO materials, **Adv. Mater.**, vol. 9, n. 10, p. 837-842, julho 1997.
- 9 YARIV, A. **Optical Electronics**, 1ª edição, New York:Saunders College Publishing ,1991.
- 10 ULRICH, D.R. Nonlinear optical polymer systems and devices, **Mol. Cryst. Liq. Cryst.**, vol. 160, p. 1-31, janeiro 1988.
- 11 BOYD, G.T. Applications requirements for nonlinear-optical devices and the status of organic materials, **J. Opt. Soc. Am. B**, vol. 6, n. 4, p. 685–692, abril 1989.
- 12 CHO, H.R.; SHIN, M.J.; HAN, S.H.; WU, J.W. Mach-Zehnder interferometer measurement of the Pockels effect in a poled polymer film with a coplanar electrode structure, **Appl. Phys. Lett.**, vol. 69, n. 25, p. 3788-3790, dezembro 1996.
13. BOYD, R.W. **Nonlinear optics**, 3ª edição, New York:Academic Press, 2008.
- 14 DONVAL, A.; TOUSSAERE, E.; BRASSELET, S.; ZYSS, J. Comparative assessment of electrical, photoassisted and all optical in-plane poling of polymer based electrooptic modulators, **Opt. Mat.**, vol. 12, n. 2-3, p. 215-219, junho 1999.
- 15 GIACOMETTI, J.A.; OLIVEIRA JR., O.N. Corona Charging of Polymers, **IEEE Trans. Electric. Insul.**, vol. 27, n. 5, p. 924-943, outubro 1992.
- 16 RIBEIRO, P.A.; BALOGH, D.T.; FONSECA, J.L.C.; GIACOMETTI, J.A. Chromophore relaxation in a side-chain methacrylate copolymer functionalized with 4-[N-ethyl-N-(2hydroxyethyl)animmo-2'-chloro-4'-nitroazobenzene, **Macromol.**, vol. 37, n. 7, p. 2618-2624, fevereiro 2004.
- 17 CHAN, S.C.; WONG, K.Y. Investigation of orientational dynamics in poled nonlinear optical polymers by secondary poling **J. Appl. Phys.**, vol. 97, n. 1, p. 14907-14913, janeiro 2005.
- 18 NUNZI, J-M.; FIORINI, C.; ETILÉ, A-C.; KAJZAR, F. All-optical poling in polymers: dynamical aspects and perspectives, **Pure Appl. Opt.**, vol. 7, n. 2, p. 141-150, março 1998.
- 19 PRIIMAGI, A.; CATTANEO, S.; KAURANEN, M. Real-time monitoring of all-optical poling by two-beam second-harmonic generation, **Opt. Lett.**, vol. 31, n. 14, p. 2178-2180, julho 2006.
- 20 SEKKAT, Z.; DUMMONT, M. Photoassisted poling of azo dye doped polymeric films at room temperature, **Appl. Phys. B**, vol. 54, n. 5, p. 486-489, maio 1992.
- 21 SEKKAT, Z.; MORICHGRE, D.; DUMONT, M.; L.-SAIBI, R.; DELAIRE, J.A. Photoisomerization of azobenzene derivatives in polymeric thin films, **J. Appl. Phys.**, vol. 71, n. 3, p. 1543-1545, fevereiro 1992.
- 22 DELAIRE, J.A.; ATASSI, Y.; MALTEY, I.; NAKATANI, K. Photoassisted poling and photoswitching of second-order NLO properties of photochromes in polymers, **Pure Appl. Opt.** vol. 5, n. 5, p. 529-540, setembro 1996.
- 23 HOSOTTE, S.; FROC, G.; DUMONT, M.; ATASSI, Y.; NAKATANI, K.; DEIAIRE, J.A. Photoassisted poling of spiropyran in polymer films-experiments and theoretical model, **Conference on Lasers and Electro-Optics Europe**, p. 35-36, agosto-setembro 1994.

- 
- 24 HOSOTTE, S.; DUMONT, M. Orientational relaxation of photomerocyanine molecules in polymeric films, **Synth. Met.**, vol. 81, n. 2, p. 125-127, agosto 1996.
- 25 SEKKAT, Z.; KNOLL, W. **Photoreactive organic thin films**, 1ª edição, Califórnia:Academic Press, novembro 2002.
- 26 CHAUVIN, J.; NAKATANI, K.; DELAIRE, J.A.; MARESTIN, C.; MERCIER, R.; SILLION, B. Photoassisted poling vs thermal poling in copolyimides for second-order nonlinear optics, **SPIE**, vol. 2998, p. 205-213, fevereiro 1997.
- 27 LU, D.; ZHANG, H.; GORDON, J.A.; FALLAHI, M. Enhanced second-order nonlinearity by photoassisted poling of active hybrid sol-gel, **Electron. Lett.**, vol. 40, n. 16, p. 1013-1014, agosto 2004.
- 28 TO, C.W.; WONG, K.Y. Comparative studies of molecular reorientations in thermal-assisted and photoassisted electric-field poled nonlinear optical polymers, **J. Appl. Phys.**, vol. 100, n. 7, p. 073505 (1-6), outubro 2006.
- 29 SEKKAT, Z.; KNOESEN, A.; LEE, V.Y.; MILLER, R.D. Influence of the polymer structure on the achievement of polar orientation in high glass transition temperature nonlinear optical polyimides by photo-assisted poling, **J. Polym. Sci. B**, vol. 36, n. 10, p. 1669-1677, julho 1998.
- 30 DUMONT, M.; FROC, G.; HOSOTTE, S., Photoassisted poling, at room temperature, of dye molecules in amorphous films, **8th International Symposium on Electrets**, p.806-811, setembro 1994.
- 31 MILLER, R.D.; BURLAND, D.M.; JURICH, M.; LEE, V.Y.; MOYLAN, C.R.; THACKARA, J.I.; TWIEG, R.J.; VERBIEST, T.; VOLKSEN, W. Donor-embedded nonlinear optical side chain polyimides containing no flexible tether: materials of exceptional thermal stability for electrooptic applications, **Macromol.**, vol. 28, n. 14, p. 4970-4974, julho 1995.
- 32 CAI, Y.M.; JEN, A.K.-Y. Thermally stable poled polyquinoline thin film with very large electro-optic response, **Appl. Phys. Lett.**, vol. 67, n. 3, p. 299-301, julho 1995.
- 33 FU, C.Y.S. ; LACKRITZ, H.S.; PRIDDY, JR., D.B.; MCGRATH, J.E. Polymer Physics and Structure/Property Relationships of Thermally Stable Polyarylene Ethers for Second-Order Nonlinear Optics, **Chem. Mater.**, vol. 8, n. 2, p. 514-524, fevereiro 1996.
- 34 RODRÍGUEZ, F.J.; SÁNCHEZ, C.; VILLACAMPA, B.; ALCALÁ, R.; CASES, R.; MILLARUELO, M.; ORIOL, L. Optical anisotropy and non-linear optical properties of azobenzene methacrylic polymers, **Polymer**, vol. 45, n. 7, p. 2341-2348, fevereiro 2004.
- 35 VILLACAMPA, B.; SÁNCHEZ, C.; RODRÍGUEZ-MARTÍNEZ, F.J.; CASES, R.; ALCALÁ, R.; ORIOL, L.; MILLARUELO, M. Non-linear optical properties of liquid crystalline azobenzene polymeric films, **Mol. Cryst. Liq. Cryst.**, vol. 411, n. 1, p. 467-475, 2004.
- 36 DELAIRE, J.A.; NAKATANI, K. Linear and nonlinear optical properties os photochromic molecules and materials, **Chem. Rev.**, vol. 100, n. 5, p. 1817-1845, março 2000.
- 37 SHI, Y.; STEIER, W.H.; CHEN, M.; YU, L.; DALTON, L.R. Thermosetting nonlinear optical polymer: Polyurethane with disperse red 19 side groups, **Appl. Phys. Lett.**, vol. 60, n. 21, p. 2577-2579, maio 1992.
- 38 NORWOOD, R.A.; KUZYK, M.G.; KEOSIAN, R.A. Electro-optic tensor ratio determination of side-chain copolymers with electro-optic interferometry, **J. Appl. Phys.**, vol. 75, n. 4, p. 1869-1874, fevereiro 1994.
- 39 SINGER, K.D.; KUZYK, M.G.; HOLLAND, W.R.; SOHN, J.E.; LALAMA, S.J.; COMIZZOLI, R.B.; KATZ, H.E.; SCHILLING, M.L. Electro-optic phase modulation and optical second-harmonic generation in corona-poled polymer films, **Appl. Phys. Lett.**, vol. 53, n. 19, p.1800-1802, novembro 1988.
- 40 SHIN, M.J.; CHO, H.R.; HAN, S.H.; WU, J.W. Analysis of a Mach-Zehnder interferometry measurement of the Pockels coefficients in a poled polymer film with a reflection configuration, **J. Appl. Phys.**, vol. 83, n. 4, p. 1848-1853, fevereiro 1998.
- 41 SINGER, K.D.; KUZYK, M.G.; SOHN, J.E. Second-order nonlinear-optical processes in orientationally ordered materials: relationship between molecular and macroscopic properties, **J. Opt. Soc. Am. B**, vol. 4, n. 6, p. 968-976, junho 1987.
- 42 MOHLMANN, G.R. Perspectives for Optically Nonlinear Polymers in Optoelectronic Applications, Materials and Technologies for Optical Communications, **Proc. SPIE**, vol. 866, p. 80-84, janeiro 1987.
- 43 MORTAZAVI, M.A.; KNOESEN, A.; KOWEL, S.T.; HIGGINS, B.G.; DIENES, A. Second-harmonic generation and absorption studies of polymer-dye films oriented by corona-onset poling at elevated temperatures, **J. Opt. Soc. Am. B**, vol. 6, n. 4, p.733-741, abril 1989.
- 44 PRASAD, P.N.; WILLIAMS, D.J. **Introduction to nonlinear optical effects in molecules and polymers**, 1ª edição, New York:Wiley-Interscience, janeiro 1991.
- 45 SINGER, K.D.; SOHN, J.E.; LALAMA, S.J. Second harmonic generation in poled polymer films, **Appl. Phys. Lett.**, vol. 49, n. 5, p. 248-250, agosto 1986.

- 46 XU, C.; BECKER, M.W.; WU, B.; DALTON, L.R. Techniques for ultrastructure synthesis: Stabilization of Large Second Order Optical Nonlinearities of Poled Polymers, **SPIE**, 2025, 20, 1992.
- 47 QIU, F.; MISAWA, K.; CHENG, X.; UEKI, A.; KOBAYASHI, T. Determination of complex tensor components of electro-optic constants of dye-doped polymer films with a Mach-Zehnder interferometer, **Appl. Phys. Lett.**, vol. 65, n. 13, p. 1605-1607, setembro 1994.
- 48 HARIHARAN, P. **Optical interferometry**, 2ª edição, San Diego:Academic Press, outubro 2003.
- 49 BIAN, S.; LI, L.; KUMAR, J.; KIM, D.Y.; WILLIAMS, J.; TRIPATHY, S.K. Single laser beam-induced surface deformation on azobenzene polymer films, **Appl. Phys. Lett.**, vol. 73, n. 13, p.1817-1819, setembro 1998.
- 50 GILLBERG, G.; LEUBE, H.; MCKENZIE, L.; PRUKSARNUKUL, L.; REEDER, L. Self-assembled structures of azobenzene amphiphiles: A new photorecording médium, **J. Appl. Polym. Sci.**, vol. 53, n. 5, p. 687-699, agosto 1994.
- 51 YAMAMOTO, T.; YONEYAMA, S.; TSUTSUMI, O.; KANAZAWA, A.; SHIONO, T.; IKEDA, T. Holographic gratings in the optically isotropic state of polymer azobenzene liquid-crystal films, **J. Appl. Phys.**, vol. 88, n. 5, p. 2215-2220, setembro 2000.
- 52 BROWER, S.C.; HAYDEN, L.M. Activation volume associated with the relaxation of the second order nonlinear optical susceptibility in a guest-host polymer, **Appl. Phys. Lett.**, vol. 63, n. 15, p. 2059-2061, outubro 1993.
- 53 STÄHELIN, M.; BURLAND, D.M.; EBERT, M.; MILLER, R.D.; SMITH, B.A.; TWIEG, R.J.; VOLKSEN, W.; WALSH, C.A. Re-evaluation of the thermal stability of optically nonlinear polymeric guest-host systems, **Appl. Phys. Lett.**, vol. 61, n. 14, p. 1626-1628, outubro 1992.
- 54 FACCHETTI, A.; ANNONI, E.; BEVERINA, L.; MORONE, M.; ZHU, P.; MARKS, T.J.; PAGANI, G.A. Very large electro-optic responses in H-bonded heteroaromatic films grown by physical vapour deposition, **Nature Materials**, vol. 3, n. 12, p. 910-917, dezembro 2004.
- 55 SILVA, J.R.; DE SOUZA, N.C.; DOS SANTOS, D.S.; DE VICENTE, F.S.; MARLETTA, A.; LI, M.S.; OLIVEIRA JR., O.N.; GIACOMETTI, J.A. Morphology changes induced by laser irradiation on disperse red 13 films prepared by physical vapor deposition, **Synth. Met.**, vol. 137, n. 1-3, p. 1477-1478, 2003.
- 56 LVOV, Y.; YAMADA, S.; KUNITAKE, T. Non-linear optical effects in layer-by-layer alternate films of polycations and an azobenzene-containing polyanion, **Thin Solid Films**, vol. 300, n. 1-2, p. 107-112, maio 1997.
- 57 LEE, S.H.; BALASUBRAMANIAN, S.; KIM, D.Y.; VISWANATHAN, N.K.; BIAN, S.; KUMAR, J.; TRIPATHY, S.K. Azo Polymer Multilayer Films by Electrostatic Self-Assembly and Layer-by-Layer Post Azo Functionalization, **Macromol.**, vol. 33, p. 6534-6540, agosto 2000.
- 58 HE, J-A.; BIAN, S.P.; LI, L.; KUMAR, J.; TRIPATHY, S.K.; SAMUELSON, L.A. Surface relief gratings from electrostatically layered azo dye films, **Appl. Phys. Lett.**, vol. 76, p. 3233-3235, março 2000.
- 59 HE, J-A.; BIAN, S.; LI, L.; KUMAR, J.; TRIPATHY, S.K. Photochemical Behavior and Formation of Surface Relief Grating on Self-Assembled Polyion/Dye Composite Film, **J. Phys. Chem. B**, vol. 104, p. 10513-10521, outubro 2000.
- 60 DHANABALAN, A.; MENDONÇA, C.R.; BALOGH, D.T.; MISOGUTI, L.; CONSTANTINO, C.J.L.; GIACOMETTI, J.A.; ZILIO, S.C.; OLIVEIRA JR., O.N. Storage Studies of Langmuir-Blodgett (LB) Films of Methacrylate Copolymers Derivatized with Disperse Red-13, **Macromol.**, vol.32, p. 5277-5284, julho 1999.
- 61 MENDONÇA, C.R.; DHANABALAN, A.; BALOGH, D.T.; MISOGUTI, L.; SANTOS JR., D.S.; PEREIRA-DA SILVA, M.A.; GIACOMETTI, J.A.; ZILIO, S.C.; OLIVEIRA JR., O. N. Optically Induced Birefringence and Surface Relief Gratings in Composite Langmuir-Blodgett (LB) Films of Poly[4'-[[2-(methacryloyloxy)ethyl]ethylamino]-2-chloro-4-nitroazobenzene] (HPDR13) and Cadmium Stearate, **Macromol.**, vol. 32, p. 1493-1499, fevereiro 1999.
- 62 ROBERTS, M.J.; LINSAY, G.A.; STENGER-SMITH, J.D.; HOLLINS, R.A.; CHAFIN, A.P.; GRATZ, R.F. High glass transition temperature syndioregic second-order non-linear optical polymer in Langmuir-Blodgett-Kuhn films, **Thin Solid Films**, vol. 327-329, p. 5, agosto 1998.
- 63 TAN, J.; LI, A-D.; FAN, X-Z.; LIU, W-C.; XU, Z-X.; LIN, Y.; WANG, H-T.; WU, D.; MING, N. Effects of processing on all-optical poling characteristics of guest-host azo-dye polymer thin films, **Phys. Stat. Sol. (a)**, vol. 204, n. 4, p. 1114-1122, abril 2007.
- 64 PETTY, M.C. **Langmuir-Blodgett Films – An Introduction**, 1ª edição, Cambridge University Press:Cambridge, fevereiro 1996.

- 
- 65 MENDONÇA, C.R.; DOS SANTOS JR., D.S.; BALOGH, D.T.; DHANABALAN, A.; GIACOMETTI, J.A.; ZILIO, S.C.; OLIVEIRA JR., O.N. Optical storage in mixed Langmuir–Blodgett (LB) films of azopolymers and cadmium stearate, **Polymer**, vol. 42, n. 15, p. 6539-6544, julho 2001.
- 66 NALWA, H.S. **Ferroelectric Polymers: Chemistry, Physics and Applications**, 1ª edição, New York: CRC Press, junho 1995.
- 67 MENEZES, J.P.C. **Análise teórica e experimental de um método interferométrico de detecção de fase óptica, auto-consistente e com elevada faixa dinâmica, aplicado à caracterização de atuadores piezoelétricos flexionais**. 2009. Dissertação (Mestrado em Engenharia Elétrica) – FEIS/UNESP, Ilha Solteira, 2009.
- 68 LI, F.; ZHANG, S.; XU, Z.; LI, Z.; WEI, X. DC bias electric field dependent piezoelectricity for [001] Poled  $\text{Pb}(\text{In}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3\text{-Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$  crystals, **J. Adv. Dielectr.**, vol. 1, n. 3, p. 303-308, julho 2011.
- 69 SEKKAT, Z.; KNOLL, W.; Creation of second-order nonlinear optical effects by photoisomerization of polar azo dyes in polymeric films: theoretical study of steady-state and transient properties **J. Opt. Soc. Am. B**, vol. 12, n. 10, p. 1855-1867, outubro 1995.
- 70 SEKKAT, Z.; WOOD, J.; KNOLL, W. Reorientation mechanism of azobenzenes within the trans $\leftrightarrow$ cis photoisomerization. **J. Phys. Chem.**, vol. 99, p. 17226-17234, agosto 1995.
- 71 XU, G.; SI, J.; LIU, X.; YANG, Q.G.; YE, P.; LI, Z.; SHEN, Y. Comparison of the temperature dependence of optical poling between guest-host and side-chain polymer films. **J. Appl. Phys.**, vol. 85, p. 681-685, janeiro 1999.
- 72 STÄHELIN, M.; WALSH, C.A.; BURLAND, D.M.; MILLER, R.D.; TWIEG, R.J.; VOLKSEN, W. Orientational decay in poled 2nd-order nonlinear-optical guest-host polymers temperature-dependence and effects of poling geometry. **J. Appl. Phys.**, vol. 73, p. 8471-8479, junho 1993.
- 73 TAO, X.H.; SHUN, W.C.; XU, P.; QIANG, Z.X.; YU, W.C.; YING, S.C. Temperature dependence of photoinduced birefringence in an azobenzene polymer. **Chin. Phys. Lett.**, vol. 24, p. 450-453, fevereiro 2007.
- 74 DALL'AGNOL, F.F.; SHIMIZU, F.M.; GIACOMETTI, J.A. Determination of photoinduced birefringence in PMMA/DR13 guest-host film exhibiting spontaneous birefringence. Artigo submetido à revista **J. Appl. Phys.**
- 75 SHIMIZU, F.M.; VOLPATI, D.; GIACOMETTI, J.A.; SWORAKOWSKI, J.; JANUS, K.; LUBOCH, E. Kinetics of photoinduced birefringence in the guest-host system of poly(methyl methacrylate) doped with azobenzene-containing crown ethers. **J. Appl. Polym. Sci.**, vol. 105, p. 130-136, julho 2007.
- 76 PAVINATTO, F.J.; BARLETTA, J.Y.; SANFELICE, R.C.; CARDOSO, M.R.; BALOGH, D.T.; MENDONÇA, C.R.; OLIVEIRA JR., O.N. Synthesis of azopolymers with controlled structure and photoinduced birefringence in their LB films. **Polymer**, vol. 50, n. 2, p. 491-498, janeiro 2009.