Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho"
Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira
Departamento de Física e Química

Fábio Alencar dos Santos

Geração de Segundo Harmônico em Vidros Teluritos TeO_2 - $LiNbO_3$

Ilha Solteira – SP
fevereiro/2013

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"
Campus de Ilha Solteira

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

"Geração de Segundo Harmônico em Vidros Teluritos $TeO_2 - LiNbO_3$"

FÁBIO ALENCAR DOS SANTOS

Orientador: Prof. Dr. João Carlos Silos Moraes

Co-Orientador: Prof. Dr. Luis Humberto da Cunha Andrade

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia – UNESP – Campus de Ilha Solteira, para obtenção do título de Doutor em Ciência dos Materiais.
Área de Conhecimento: Física da Matéria Condensada.

Ilha Solteira – SP

fevereiro/2013

FICHA CATALOGRÁFICA

Elaborada pela Seção Técnica de Aquisição e Tratamento da Informação
Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação da UNESP - Ilha Solteira.

Santos, Fábio Alencar dos.
S237g Geração de segundo harmônico em vidros teluritos TeO2 – LiNbO3 / Fábio Alencar dos Santos. -- Ilha Solteira: [s.n.], 2013.
70 f. : il.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira. Área de conhecimento: Física da Matéria Condensada, 2013

Orientador: João Carlos Silos Moraes
Coorientador: Luis Humberto da Cunha Andrade
Inclui bibliografia

1. Geração de segundo harmônico. 2. Vidros teluritos. 3. Polarização termoelétrica.

unesp

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
CAMPUS DE ILHA SOLTEIRA
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ILHA SOLTEIRA

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO: Geração de Segundo Harmônico em Vidros Teluritos TeO2 - LiNbO3

AUTOR: FÁBIO ALENCAR DOS SANTOS
ORIENTADOR: Prof. Dr. JOÃO CARLOS SILOS MORAES
CO-ORIENTADOR: Prof. Dr. LUIS HUMBERTO DA CUNHA ANDRADE

Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de Doutor em Ciência dos Materiais , Área: ENGENHARIA DE MATERIAIS E METALÚRGICA, pela Comissão Examinadora:

Prof. Dr. LUIS HUMBERTO DA CUNHA ANDRADE
Centro Integrado de Análise e Monitoramento Ambiental CInAM / Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul

Prof. Dr. KEIZO YUKIMITU
Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira

Prof. Dr. EUDES BORGES DE ARAUJO
Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira

Prof. Dr. LINO MISOGUTI
Departamento de Física e Ciências dos Materiais / IInstituto de Física de São Carlos

Prof. Dr. ANTONIO MEDINA NETO
Departamento de Física / Universidade Estadual de Maringá

Data da realização: 14 de fevereiro de 2013.

À minha esposa Nívea Moura Diniz, e
à minha mãe Neusa Peixoto de Alencar.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela vida, por todas as conquistas, força e amparo em todas as etapas de minha vida.

Ao Prof. João Carlos Silos Moraes pela orientação deste trabalho, incentivo, dedicação e amizade.

Ao Prof. Luis Humberto da Cunha Andrade também por orientar este trabalho, pelos ensinamentos, incentivo e amizade.

À mãe Neusa por todo amor dedicado a mim, pelo apoio e incentivo a sempre continuar estudando. Te amo muito.

À Nívea pelo amor, carinho, incentivo e compreensão nos momentos em que estive ausente. Te amo bem grandão.

À toda minha família. Obrigado pelo incentivo e carinho.

Ao Amigo Marcio Figueiredo, meu grande parceiro. Obrigado por tudo irmão.

Ao Amigo Emerson Barbano do Grupo de Fotônica do IFSC, por toda ajuda prestada nas medidas de GSH e pela valiosa discussão sobre os resultados.

Ao Prof. Lino Misoguti do IFSC por disponibilizar o laboratório e auxiliar nas medidas de GSH.

Aos Profs. Sandro Lima e Keizo Yukimitu, pelas importantes dicas e sugestões para enriquecimento deste trabalho.

A todos os amigos do Grupo de Espectroscopia Óptica e Fototérmica (GEOF-UEMS) e do PPGCM da UNESP de Ilha Solteira, meu muito obrigado pelos incríveis momentos de convivência e aprendizado.

A CAPES e a UNESP pelo suporte financeiro.

RESUMO

O objetivo deste trabalho foi induzir a anisotropia óptica via polarização termoelétrica em vidros baseados em TeO_2 para geração de segundo harmônico (GSH). Foram preparadas amostras de vidros teluritos do sistema $60TeO_2$+$40LiNbO_3$ pelo método tradicional de fusão/resfriamento em atmosfera ambiente. Com o intuito de induzir uma susceptibilidade óptica não-linear de segunda ordem $\chi^{(2)}$, as amostras vítreas foram submetidas ao tratamento de polarização termoelétrica, em diferentes condições de temperatura (T_P), campo (E_{dc}) e tempo de polarização (t_P). As amostras como preparadas apresentaram um difratograma de raios-x característico de material amorfo. No entanto, após o tratamento de polarização termoelétrico a difração de raios-x revelou a presença da fase γ-TeO_2, composto metaestável de vidros teluritos. Espectros de espalhamento Raman revelaram também uma mudança estrutural em pontos localizados da superfície polarizada. Em concordância com as mudanças estruturais, micrografias de força atômica evidenciaram uma mudança estrutural na superfície das amostras tratadas. Para as amostras dopadas com prata a absorção óptica no visível mostra uma mudança no coeficiente de extinção do vidro dopado quando submetido à polarização termoelétrica, bem como da absorbância. Via interferometria de luz branca, identificou-se que as amostras polarizadas apresentam um padrão de interferência com três comprimentos de onda de equalização, indicando a formação de uma camada birrefringente na superfície polarizada das amostras. A geração de segundo harmônico (GSH) foi realizado com a amostra inclinada em ~ 40° com relação a incidência da radiação fundamental de 1300 nm. Com um espectrômetro portátil verificamos a GSH em 650 nm, que apresentou uma banda estreita característica deste fenômeno. A GSH em função do ângulo de incidência mostrou um aumento da intensidade até um máximo de ~ 30°, e depois a intensidade diminui até 60°. Esses resultados apresentam concordância com a teoria de Maker e com outros trabalhos da literatura. O método polarimétrico permitiu a determinação da birrefringência da amostra dopada com 4 mol% de Ag. Portanto, os vidros teluritos polarizados neste trabalho são potencias candidatos para aplicações em dispositivos ópticos, como dobradores de frequência e moduladores eletro-ópticos.

Palavras-chave: Geração de segundo harmônico. Vidros teluritos. Polarização termoelétrica.

ABSTRACT

The aim of this work was induced the optical anisotropy by thermal poling treatment in TeO_2 based glasses from second harmonic generation (SHG). Tellurite glasses samples of the system $60TeO_2$+$40LiNbO_3$ were prepared by traditional melt/quenching method in air. In order to induce non-linear optical susceptibility of second order $\chi^{(2)}$, the vitreous samples were submitted to thermal poling treatment, in different temperature condition (T_P), dc field (E_{dc}), and polarization time (t_P). As prepared samples present diffraction pattern characteristics of amorphous materials. However, after thermal poling treatment, the x-ray diffraction shows the appearance of the γ-TeO_2 phase, metastable compound of tellurite glasses. Raman scattering show that structural change is observed after thermal poling, however, this change can be seen in a modest black spot of the electrode region. Despite, by atomic force microscopy is viewed that thermal poling really induces a change in the surface of the sample. For samples of Ag doped tellurite glasses, the visible optical absorption shows a change of extinction coefficient of doped glass when submitted a thermal poling, and absorbance. By white light interferometry was identified that intereference pattern show three equalization wavelength, indicating that a birefrigent layer is formed in poled surface of samples. Second Harmonic Generation (SHG) was performed to sample inclined ~ 40° with respect incidence of the fundamental radiation of 1300 nm. With a portable spectrometer found SHG at 650 nm, which showed a narrow band characteristic of this phenomenon. SHG in function of incidence angle showed the increase in the intensity up to a maximum in ~ 40°, and after decrease up to 60°. These results, present concordance with Maker theory and other works of literature. Polarimetric method allowed determined the birefringence of the Ag doped sample with 4 mol%. Therefore, poled tellurite glasses of this work are potential candidates to application in optical devices as frequency doubling and modulator.

Keywords: Second Harmonic Generation. Tellurite glasses. Thermal poling.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação bidimensional para um arranjo cristalino de composição AlO_n (a), e rede de um vidro de mesma composição (b). 15

Figura 2 - Diagrama V-T, variação do volume especifico em função da temperatura para um vidro. A taxa de resfriamento para o vidro A e maior do que a do vidro B.. 16

Figura 3 - Unidades Estruturais de vidros a base de TeO_2. 18

Figura 4 - Rede tri-dimensional da fase metaestável γ-TeO_2. 19

Figura 5 - Difração de raios-x para o pó de $LiNbO_3$ preparado e padrão da ficha cristalográfica. 23

Figura 6 - Conjunto de dipolos (a) orientados aleatoriamente, e (b) dipolos alinhados devido campo elétrico externo aplicado. 25

Figura 7 - Representação de uma amostra com formação de uma camada de depleção de espessura t próxima a superfície do anodo devido o tratamento de polarização termoelétrica. 27

Figura 8 - Montagem da base aquecedora (A) e configuração experimental completa utilizada no tratamento de polarização termoelétrica (B). 28

Figura 9 - Diagrama utilizado para o procedimento de polarização termoelétrica das amostras. 29

Figura 10 - Configuração experimental do interferômetro de luz branca. F= fenda, DF= divisor de feixe, L= lente e E= espelho. 31

Figura 11 - Fotografias das amostras, TLiNbO3-40 como preparada (A), e polarizadas, com imagem no ambiente, TLiNbO3-40C (B), TLiNbO3-40A (C), e também entre dois polarizadores cruzados, TLiNbO3-40A (D), TLiNbO3-40C (E) , Ag4TL (F). 32

Figura 12 - Difração de raios-x para amostra TLiNbO3-40 como preparada e tratada termoeletricamente a 250 °C de temperatura e E_{dc} de 10 kV/cm t de 20 min. (TLiNbO3-40A). 33

Figura 13 - Espalhamento Raman para amostra TLiNbO3-40 como preparada (i) e depois de tratada termoeletricamente TLiNbO3-40A, região clara na superfície polarizada (ii), e região escura (iii). 35

Figura 14 - Microscopia de Força Atômica, na superfície da amostra TLiNbO3-40-A. Na região não polarizada, (A), e na região polarizada para diferentes escalas (B), e (C).....37
Figura 15 - Microscopia eletrônica de varredura na superfície das amostras polarizadas termoeletricamente. 38
Figura 16 - Microanálise por EDS, para amostra TLiNbO3-40A (A), e Ag4TL-A (B). 40
Figura 17 - Absorção Óptica das amostras como preparadas e submetidas a tratamento termoelétrico de polarização. 41
Figura 18 - Padrão de interferência para amostra TLiNbO3, com comprimento de equalização em aproximadamente 700 nm. 42
Figura 19 - Padrão de interferência para amostra TLiNbO3-40A. Mostrando três comprimentos de onda de equalização (A) e o deslocamento dos comprimentos de onda de equalização (B), conforme mudança no caminho óptico do braço 1 do interferômetro de 1494 μm (i), 1472 μm (ii), 1444 μm (iii), 1403 μm (iv), 1356 μm (v), e 1300 μm (vi). 43
Figura 20 - Deslocamento do espelho em função do comprimento de onda para amostra TLiNbO3-40A, mostrando o deslocamento devido ao vidro e à camada polarizada. 45
Figura 21 - Processo de geração de segundo harmônico. 48
Figura 22 - Propagação do feixe fundamental (ω) e do segundo harmônico gerado (2ω) na amostra de vidro polarizada termoeletricamente. 50
Figura 23 - Configuração Experimental para medidas de GSH em função da posição com relação ao foco. Na qual L_1=lente com foco de 6 cm, L_2= lente com foco de 5 cm, P=prisma, e A=amostra. 52
Figura 24 - Fotografia de parte da configuração experimental utilizada na determinação da GSH em função do ângulo. 52
Figura 25 - Configuração experimental do método polarimétrico, utilizado para determinar a birrefringência e coeficiente eletro-óptico do vidro polarizado termoeletricamente 54
Figura 26 - Perfil do Segundo Harmônico Gerado para amostra TLiNbO3-40 tratada. 55
Figura 27 - Fotografia da amostra inclinada, gerando segundo harmônico (650 nm) em uma de suas bordas.....56

Figura 28 - GSH em função do ângulo incidência da radiação fundamental ω sob a amostra tratada termoeletricamente TLiNbO3-40A. O ajuste teórico foi realizado com a Equação (12). 57

Figura 29 - Intensidade de luz transmitida em função do angulo θ do analisador. Para polarização de entrada ϕ=0° (A), e a sobreposição para diferentes ϕ's (B). 59

Figura 30 - Rotação da polarização da amostra em função do ângulo de polarização de entrada. Amostra Ag4TL polarizada. 60

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Algumas propriedades de diferentes sistemas vítreos óxidos.....20

Tabela 2 - Nomenclatura, composição estequiométrica das amostras preparadas e grau de pureza dos reagentes utilizados. 22

Tabela 3 - Condições de tratamento termoelétrico das amostras de vidros teluritos 30

Tabela 4 - Bandas encontradas nos espectros de espalhamento Raman do vidro TeO_2-$LiNbO_3$ como preparado e tratado termoeletricamente.....36

Tabela 5 - Parâmetros de ajuste pela equação de franjas de Maker, para as amostras que geraram segundo harmônico.....58

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 12

2 VIDROS TELURITOS 15
2.1 Introdução 15
2.2 Vidros de TeO_2 17
2.3 Vidros com $LiNbO_3$ 20
2.4 Vidros com Nanopartículas Metálicas 21
2.5 Preparação das amostras. 22

3 POLARIZAÇÃO TERMOELÉTRICA EM VIDROS DE TeO_2 24
3.1 Polarização em Materiais 24
3.2 Tipos de Indução de Polarização 25
3.3 Procedimento Experimental 27
3.3.1 Polarização Termoelétrica 27
3.3.2 Interferometria de Luz Branca 30
3.4 Resultados e Discussão 32

4 SUSCEPTIBILIDADE ÓPTICA NÃO-LINEAR DE 2ª ORDEM 46
4.1 Introdução a Óptica Não-linear 46
4.2 Efeitos Ópticos Não-lineares de Ordem Dois 47
4.3 Franjas de Maker – Fundamentos Teóricos 50
4.4 Procedimento Experimental 51
4.5 Resultados e Discussão 54

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS 62
5.1 Produção Bibliográfica 64

REFERÊNCIAS 65

1 INTRODUÇÃO

O crescimento na demanda por transmissão de informações nos dias atuais não exige somente quantidade de redes de telecomunicações que proporcionem o aumento do tráfico dessas informações, mas também qualidade e rapidez desde a fonte de saída da rede até o receptor. Deste modo, as atuais redes de telecomunicações baseadas em dispositivos eletro-ópticos necessitam ser aprimoradas ou então substituídas por redes totalmente ópticas. A perspectiva para com o desenvolvimento de dispositivos que nos permitam a construção de redes totalmente ópticas é grande e crescente no mundo científico e tecnológico.

O desenvolvimento de novas tecnologias, como por exemplo, fibras ópticas, amplificadores, laser, moduladores eletro-ópticos, chaveadores ópticos e suas aplicações na indústria e comércio têm motivado a pesquisa para a obtenção de novos materiais vítreos. Inúmeros estudos sobre esta classe de materiais, suas características estruturais, térmicas, elétricas, ópticas e outras[1-4], vem sendo desenvolvidos nas últimas décadas. Vale destacar a dedicação que têm sido dada a sistemas que utilizam TeO_2 como óxido formador de rede vítrea. Especialmente, devido a esta família de vidros apresentar propriedades promissoras para aplicações em óptica e fotônica quando comparado a vidros óxidos tradicionais. Ressaltando, o alto índice de refração linear (entre 1,9 a 2,3 na região do visível) e não-linear (~20 vezes maior que dos vidros silicatos)[5, 6], ampla transparência no infravermelho, baixa energia de fônons (~ 700 cm^{-1}). Além disso, possuem alta constante dielétrica e baixa temperatura de fusão[5].

Materiais vítreos submetidos a polarização termoelétrica vem chamando muita atenção nos últimos anos devido a aplicações em fotônica e biomateriais. Na fotônica são bastante investigados quanto à indução da susceptibilidade óptica não-linear de segunda ordem responsável pela geração de segundo harmônico e aplicações em dispositivos eletro-ópticos. Para implantes ósseos, vidros bioativos polarizados são de grande interesse, pois podem influenciar a aceleração de reações bioquímicas[7, 8].

Dentre as diversas propriedades interessantes para aplicações, a susceptibilidade óptica não-linear de segunda ordem observada em materiais vítreos é de grande interesse tanto para o ponto de vista fundamental quanto prático[9]. O interesse fundamental está no fato do desaparecimento da inversão de simetria em um material completamente desordenado como o vidro, mesmo depois do campo elétrico ser retirado, ficando gravado na amostra vítrea um

campo. Do ponto de vista prático o maior interesse está na aplicação destes materiais como dobradores de frequência e também como dispositivos eletro-ópticos lineares.

O Grupo de Vidros e Cerâmicas (GVC) da UNESP de Ilha Solteira vem desenvolvendo pesquisas com vidros teluritos a alguns anos. Tais pesquisas resultaram até então, em 7 dissertações de mestrado e 2 teses de doutorado, bem como, vários artigos publicados em revistas internacionais em colaboração com outros grupos de pesquisa do Mato Grosso do Sul (Grupo de Espectroscopia Óptica e Fototérmica – UEMS), Paraná (Grupo de Estudos dos Fenômenos Fototérmicos – UEM) e São Paulo (Grupo de Fotônica – USP-São Carlos) . O GVC tem investigado nos últimos anos vidros ternários de TeO_2 com Li_2O, TiO_2, Nb_2O_5 e WO_3 (TLT, TLN e TLW). O estudo destas matrizes vítreas dá-se quanto as suas propriedades térmicas, ópticas e estruturais. Quanto a análises térmicas, foram determinadas as temperaturas características, estabilidade térmica das amostras, e também os mecanismos de cristalização das diferentes matrizes, verificando a influência do tamanho de grão sob a cristalização, bem como tempo de tratamento a qual as amostras foram submetidas. Além disso, o GVC estudou a estrutura dos vidros em função da concentração de metais de transição adicionados ao vidro binário TeO_2-Li_2O, por meio de técnicas como difração de raios-x, espectroscopia de infravermelho e espalhamento Raman. Foram investigadas as propriedades ópticas e termo-ópticas dos vidros puros e dopados com íons terras-raras (Yb^{3+} e Pr^{3+}). Estudou-se a relação entre a dispersão do índice de refração e a estrutura das matrizes; determinação da difusividade (*D*) e condutividade térmica (*K*), diferença de caminho óptico com a temperatura (*ds/dT*), e da eficiência quântica de fluorescência para os vidros dopados (η).

Neste trabalho, a motivação para estudar o vidro do sistema TeO_2-$LiNbO_3$ está relacionada com a possibilidade de aplicação destes vidros em dispositivos eletro-ópticos e como dobradores de frequência. A escolha deste sistema como objeto de estudo se deve ao fato do TeO_2 e $LiNbO_3$ apresentarem altos índices de refração lineares e não-lineares o que os tornam interessantes para aplicações ópticas não-lineares, bem como, devido o cristal de $LiNbO_3$ apresentar um alto valor de coeficiente óptico não-linear de ordem dois comparado a outros dobradores de frequência. Assim os objetivos específicos desta tese são:

- ✓ Induzir a susceptibilidade óptica não-linear de segunda ordem em amostras de vidros teluritos com Niobato de Lítio ($LiNbO_3$).
- ✓ Identificar as mudanças estruturais causadas pelo tratamento de polarização termoelétrica nos vidros teluritos puros e dopados com prata;

- ✓ Estudar a influência da adição da prata na absorção óptica dos vidros polarizados;

Os resultados obtidos com a produção e caracterização dos vidros a base de TeO_2 estão organizados em cinco seções, sendo que na seção 2 é apresentada uma revisão sobre vidros: processos de formação, estrutura e propriedades dos vidros de TeO_2 e de vidros com $LiNbO_3$, bem como, detalhes da produção das amostras estudadas. Na seção 3 apresentamos uma introdução sobre a indução da polarização em materiais vítreos, os diferentes métodos que podem ser utilizados para isso, o procedimento de polarização aplicado neste trabalho e alguns resultados estruturais e ópticos após o tratamento termoelétrico.

Na seção 4 são expostos os resultados de geração de segundo harmônico das amostras tratadas termoeletricamente, sendo apresentado: o perfil da GSH e a variação do sinal de segundo harmônico gerado em função do ângulo de incidência do feixe fundamental, bem como, a determinação da birrefringência e coeficiente eletro-óptico das amostras polarizadas.

A seção 5 apresenta as considerações finais obtidas a partir da análise dos resultados. As referências bibliográficas estão organizadas no final da tese.

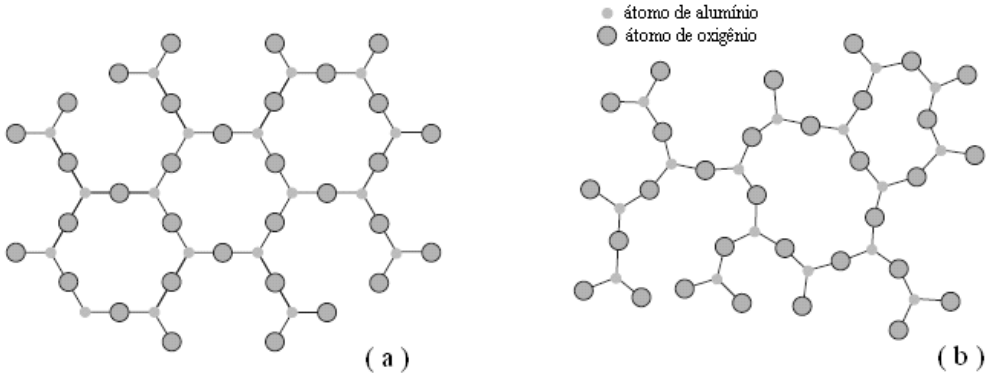
2 VIDROS TELURITOS

2.1 Introdução

Vidro é um sólido não-cristalino com ausência completa de cristalização que exibe o fenômeno de transição vítrea, podendo ser formados por materiais inorgânicos, orgânicos e metálicos[10, 11].

O arranjo atômico de materiais vítreos apresenta completa desordem e ausência de periodicidade a longo alcance. De outro modo, materiais cristalinos são perfeitamente ordenados e periódicos a longo alcance. A Figura 1 ilustra os arranjos atômicos para um cristal (a) e um vidro (b) de mesma composição hipotética AlO_n, na qual Al é o cátion e O_n o oxigênio.

Figura 1 - Representação bidimensional para um arranjo cristalino de composição AlO_n (a), e rede de um vidro de mesma composição (b).



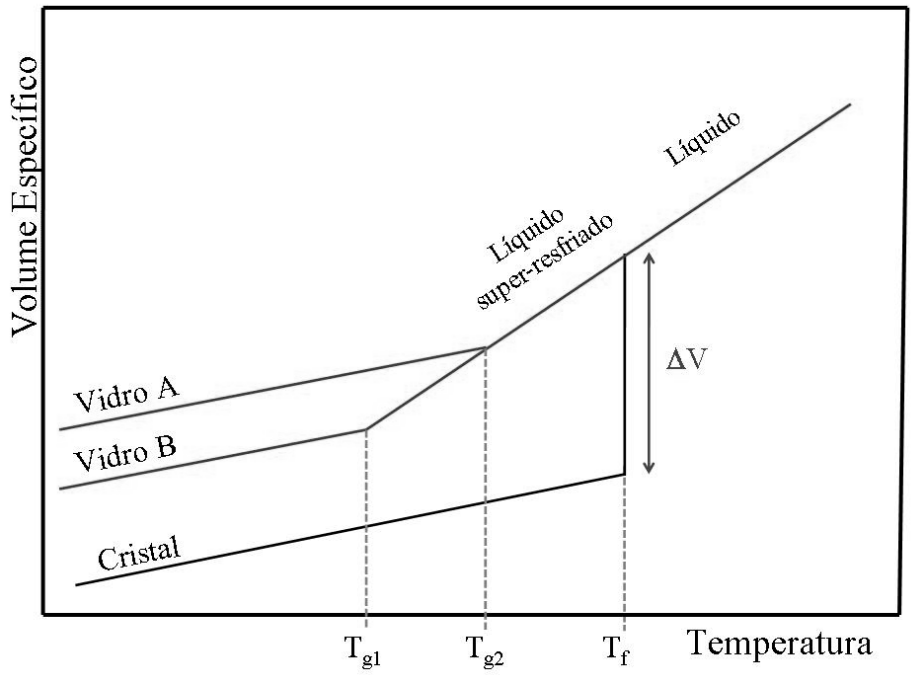
Fonte: Adaptado de Callister (2007)[12].

Os vidros são caracterizados não apenas pela ausência de fases cristalinas, mas acima de tudo por sua habilidade de passar progressiva e reversívelmente a um estado cada vez mais fluido à medida que a temperatura aumenta[13].

O processo de formação de vidros produzidos pelo método tradicional de fusão/resfriamento envolve a fusão dos materiais de partida a altas temperaturas, seguido do resfriamento rápido do fundido de forma a obter um sólido não cristalino. Tal processo pode ser entendido pelo diagrama Volume–Temperatura (V-T) ilustrado na Figura 2. Partindo-se do líquido fundido, dois eventos podem ocorrer ao atingir a temperatura de fusão. Primeiro, caso haja uma descontinuidade abrupta de volume (ΔV), quando o fundido atingir a temperatura de fusão T_f, predominantemente ocorrerá a cristalização do fundido. No entanto,

ao passar por T_f sem cristalizar o fundido atingirá um estado liquido super-resfriado. À medida que a temperatura diminui a viscosidade aumenta continuamente e, a determinada temperatura (viscosidade de $\approx 10^{13}$ dPas), o liquido super-resfriado relaxa estruturalmente permitindo uma mudança de fase. Haverá um ponto em que a viscosidade será tão grande que a mobilidade atômica será muito pequena, onde o material adquire o comportamento de um sólido, ocorrendo a formação do vidro. Por isso, esta temperatura é definida como temperatura de transição vítrea (T_g). Neste intervalo de temperatura é onde se inicia a chamada relaxação estrutural. Além disso, T_g apresenta dependência da taxa de resfriamento, sendo deslocada para altas temperaturas quando resfriada rapidamente (T_{g2}), e para baixas temperaturas quando a taxa de resfriamento for lenta (T_{g1}), tendo maior tempo disponível para as re-acomodações estruturais[14].

Figura 2 - Diagrama V-T, variação do volume especifico em função da temperatura para um vidro. A taxa de resfriamento para o vidro A e maior do que a do vidro B.



Fonte: Adaptado de Nascimento (2000)[13].

Óxidos, sulfetos e haletos como SiO_2, TeO_2, P_2O_5, As_2S_3, ZrF_4, InF_3, $ZnCl_2$, e outros, são algumas das espécies químicas formadoras de vidro pelo processo de fusão/resfriamento. Devido essa grande diversidade de formadores de rede, é difícil encontrar critérios de formação que sejam igualmente aplicados a todos os materiais vítreos. Na tentativa de explicar como os vidros são formados, duas teorias de formação vítrea foram desenvolvidas, a

estrutural e a cinética. A primeira busca explicar a capacidade de formação de vidros a partir de aspectos químicos e estruturais. A outra entende a formação vítrea como a capacidade de qualquer material fundido não cristalizar, desde que haja condições favoráveis.

O desenvolvimento da teoria de formação estrutural teve como ponto de partida as unidades estruturais formadoras da rede vítrea, numa tentativa de desmistificar como modificações de ângulos e comprimentos das ligações químicas dessas pequenas unidades influenciavam na formação do vidro. Em 1926, Goldschimdt apresentou o primeiro critério da teoria de formação estrutural, na qual nos dizia que óxidos formadores de rede vítrea apresentariam uma razão entre os raios iônicos do cátion e do oxigênio entre 0,2 e 0,4. No entanto, mais tarde esse critério foi derrubado devido o BeO satisfazer o critério porem não formar vidro. De outro modo, em 1932, Zachariasen apresentou o seu critério de formação, sendo respaldado em quatro regras básicas, nos dizendo que; i) nenhum oxigênio deve se unir a mais do que dois cátions, ii) a quantidade de oxigênios ao redor de um átomo A deve ser pequena (3 ou 4), iii) o poliedro deve se unir pelos vértices e não por arestas ou faces, iv) ao menos três vértices de cada poliedro deve se unir com outros. Este critério é valido somente para vidros óxidos[15, 16].

Já a teoria cinética considera a habilidade de um composto formar vidro como sendo a luta ou a relutância do sistema para não sofrer cristalização durante o resfriamento do liquido fundido. Assim a teoria de transformação de fase pode ser aplicada. A teoria de transformação de fase pode ser dividida em dois estágios, nucleação e crescimento, sendo que a nucleação envolve o surgimento de partículas ou embriões muito pequenos da nova fase que são capazes de crescer. Já o crescimento acontece quando pequenas partículas que se formam durante a nucleação atingem um tamanho crítico devido às aglomerações das mesmas. E. B. Araujo ilustra no diagrama de taxa de nucleação e crescimento em função da temperatura as regiões em que o sistema pode sofrer transformações de fase de modo a nuclear ou cristalizar, bem como, a região que compreende a formação da fase vítrea[16].

2.2 Vidros de TeO_2

Dióxido de telúrio (TeO_2) é o principal composto utilizado para formação de vidros teluritos. Este composto é capaz de formar vidro de TeO_2 puro em condições especiais de alta taxa de resfriamento (da ordem de 200 K/s)[17]. De outro modo, a utilização de óxidos alcalinos e óxidos de metais transição como Li_2O, WO_3, Nb_2O_5, TiO_2, ZnO e outros, favorece o aumento da habilidade de formação vítrea dos sistemas a base de TeO_2. Trabalhos pioneiros

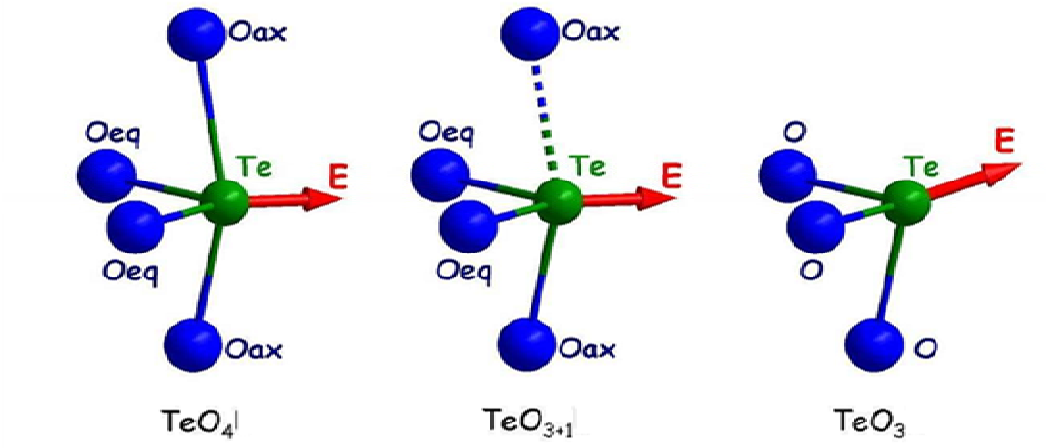
utilizando óxidos modificadores de rede adicionados ao TeO_2 surgiram em meados do século XIX[18].

A estrutura básica do TeO_2 em sua forma mais estável é uma bi-pirâmide trigonal (bpt) TeO_4. As fases cristalinas mais estáveis são relatadas como α-TeO_2 e β-TeO_2, na qual a bpt se liga pelos vértices e pelas arestas, respectivamente.

Além de formar a bpt TeO_4 como unidade estrutural básica, durante o processo de formação vítrea pode ocorrer a formação de unidades piramidais trigonais (pt) TeO_3 que surgem devido a quebra de ligações Te-O. Isso acontece particularmente na formação dos vidros teluritos binários e ternários, que contenham óxidos alcalinos. É observado que a unidade estrutural bpt TeO_4 são transformadas para um poliedro TeO_{3+1}, e em seguida para pt TeO_3. A Figura 3 ilustra as estruturas presentes nos vidros a base de TeO_2.

Na bpt TeO_4, o átomo de telúrio está no centro de uma bpt, ligado a dois átomos de oxigênio axiais, distantes 1,90 Å, a dois átomos de oxigênio equatoriais, distanciados de 2,08 Å, e a um par eletrônico isolado, que ocupa uma terceira posição equatorial. A unidade estrutural intermediária TeO_{3+1} difere-se de TeO_4 apenas pela distância de ligação entre um dos oxigênios axiais e o átomo de Te, que é aproximadamente 6% maior. Já a pt TeO_3 apresenta 3 ligações Te-O curtas com uma distância de 1,88 Å.

Figura 3 - Unidades Estruturais de vidros a base de TeO_2.



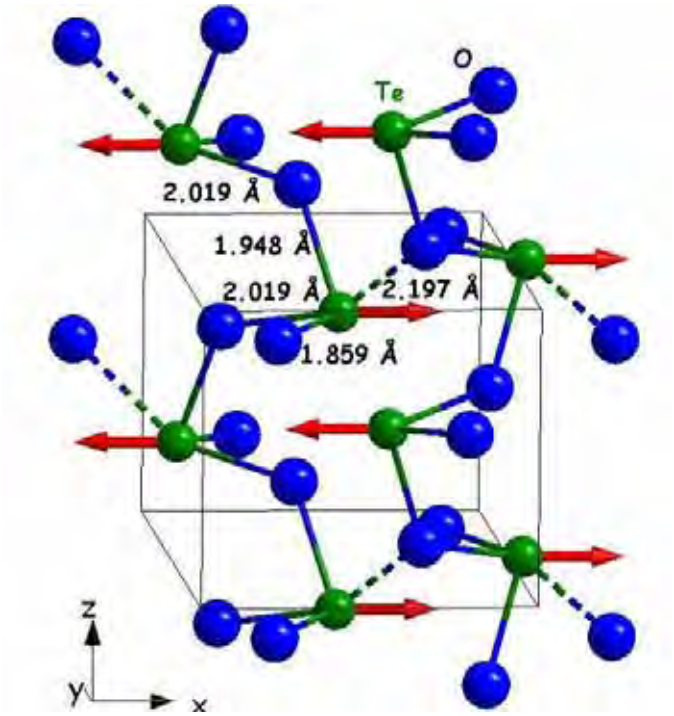
Fonte: Retirado de Durand (2006)[19].

Como supracitado, as fases cristalinas α-TeO_2 e β-TeO_2 estão relacionadas a unidade básica bpt TeO_4 e são bastante conhecidas na investigação estrutural de vidros teluritos. No entanto, em estudos recentes foram descobertas as fases δ-TeO_2 e γ-TeO_2. A fase cristalina γ-TeO_2 é uma fase metaestável evidenciada a partir de estudos de cristalização de vidros de TeO_2 puro ou vidros ricos em TeO_2 e com baixa concentração de óxidos modificadores, entre

5-10 mol%. J. Champarnaud-Mesjard *et. al.*[20] relatam que a estrutura das fases α-TeO_2 e γ-TeO_2 são similares, interconectadas basicamente por ligações Te-O axiais e equatoriais. No entanto, as ligações da rede tri-dimensional de α-TeO_2 são bastante assimétricas, enquanto γ-TeO_2 apresenta uma alternância de ligações aproximadamente simétricas (1,95 – 2,02 Å) e altamente assimétricas (1,86 – 2,2 Å).

A Figura 4 mostra uma rede tri-dimensional da fase metaestável γ-TeO_2, na qual podemos verificar a variação das distâncias interatômicas da mesma. As esferas azuis são os oxigênios paraxiais e equatoriais presentes nas estruturas básicas dos vidros teluritos, e em verde os átomos de telúrio.

Figura 4 - Rede tri-dimensional da fase metaestável γ-TeO_2.



Fonte: Retirado de Durand (2006)[19].

Vidros de TeO_2 são potenciais candidatos a aplicações em sistemas de telecomunicações, em dispositivos como moduladores eletro-ópticos, conversores de frequência e chaves ópticas. Especialmente por apresentarem baixa temperatura de fusão, ampla janela de transparência (entre 0,4 e 6 μm), alto índice de refração linear e não-linear, bem como menor energia de fônons (700 cm^{-1}) quando comparado a vidros óxidos tradicionais[21, 22]. A Tabela 1 mostra algumas dessas propriedades para os vidros teluritos e para outras composições de vidros óxidos.

Tabela 1 - Algumas propriedades de diferentes sistemas vítreos óxidos.

Vidro	T_x-T_g (K)	n_0	Energia de Fônons (cm^{-1})
Telurito	80	1,9-2,3	700
Aluminato	150	1,7	800
Silicato	200	1,4	1100
Fosfato	60	1,5	1200
Borato	70	1,6	1400

Fonte: Retirado de Mantovani (2009)[17]

2.3 Vidros com $LiNbO_3$

O cristal de niobato de lítio ($LiNbO_3$) é um material sintético preparado pela primeira vez em 1949 por Mathias e Remeika[23]. É um material amplamente investigado quanto a suas propriedades ópticas, principalmente para aplicações em óptica integrada, sendo que suas características mais interessantes para tais aplicações são os seus altos coeficientes eletro-ópticos, acusto-ópticos, piro- e piezo-elétricos, fotovoltaicos e fotorefrativos, além de importantes propriedades ópticas não-lineares, para geração de segundo harmônico e osciladores paramétricos[24, 25].

No entanto, a produção de materiais cristalinos requer uma infra-estrutura de alto custo, o que tornam dispositivos e/ou equipamentos que utilizam esta matéria-prima, também muito caros. Deste modo, a busca por materiais de baixo custo que possuam propriedades também interessantes para aplicações em óptica não linear tem sido crescente.

A incorporação de $LiNbO_3$ em vidros a base de TeO_2 foi proposto por Komatsu *et. al.*[26] com o intuito de obter um novo vidro óptico não-linear. O fator primordial para a escolha desta família de vidros é devido os mesmos apresentarem um índice de refração linear muito semelhante ao dos cristais ferroelétricos de $LiNbO_3$, 2,0-2,2 e 2,296, respectivamente. Esta característica é importante para este tipo de material, pois conduzirá a baixas perdas ópticas por espalhamento na interface vidro/cristal[27]. Cristais de $LiNbO_3$ são formados na matriz vítrea basicamente por dois processos; tratamento térmico[26, 27] e indução laser[25]. Komatsu *et. al.*[26] e Kim *et. al.*[27], elaboraram variadas rotas de tratamento térmico a fim de obter os micro-cristais de $LiNbO_3$ na matriz vítrea. Isto se deve ao fato de que, durante o tratamento térmico

ocorre frequentemente a formação simultânea de um composto metaestável pirocloro. A cristalização de tal composto é indesejada devido o mesmo ser precursor para obtenção de amostras opacas. Portanto, fez-se necessário um estudo sistemático a fim de encontrar a condição ideal para formação de apenas $LiNbO_3$ na matriz vítrea. De outro modo, no tratamento via indução laser[25], um feixe com comprimento de onda de 1064 nm é focado na superfície da amostra. Esta por sua vez, está recoberta por íons de metais de transição, que facilitarão a formação de pontos cristalinos micrométricos da ordem de 10 μm, que são investigados posteriormente por espalhamento Raman.

M. V. Shankar e K. B. R. Varma[28] cristalizaram por tratamento térmico cristais de $LiNbO_3$ na superfície de um vidro TeO_2 e estudaram suas propriedades dielétricas, estruturais e ópticas. A geração de segundo harmônico foi verificada e comparada a valores absolutos obtidos em vitrocerâmicas de TeO_2 e em vidros polarizados eletrotérmicamente. A dependência angular de GSH também foi verificada e atribuiu-se a fraca variação à orientação aleatória dos micro-cristalitos de $LiNbO_3$.

2.4 Vidros com Nanopartículas Metálicas

A incorporação de nanopartículas (NPs) metálicas em materiais vítreos tem atraído a atenção dos centros de pesquisas em materiais fotônicos, especialmente devido as NPs contribuírem para melhoria das propriedades ópticas não-lineares importantes para o desenvolvimento de dispositivos fotônicos totalmente ópticos como chaves e limitadores ópticos[29].

O estudo da interação da radiação eletromagnética com nanopartículas metálicas é chamado de ressonância plasmônica de superfície. Este efeito acontece somente para partículas cujo tamanho é menor que o comprimento de onda da luz de excitação. O campo elétrico da onda incidente induz uma oscilação coletiva dos elétrons da banda de condução do metal, que produz uma oscilação plasmônica localizada, com uma frequência de ressonância que depende fortemente da composição, tamanho, geometria e distância de separação das NPs[30, 31].

Além de serem promissores para variados processos ópticos não-lineares, é possível também utilizar NPs metálicas em vidros dopados com íons terras-raras para aumentar a luminescência dos mesmos, o que é bastante interessante para a obtenção de novos meios ativos para lasers e *displays* coloridos. Recentemente, Rivera *et. al.*[32] relataram que a adição de NPs de prata em vidros teluritos dopados com Er^{3+} melhorou a fotoluminescência devido

um acoplamento do mecanismo de transferência de energia de NPs e as transições do Er^{3+}. Do mesmo modo, também em amostras de vidros teluritos, agora dopados com Eu^{3+}, Almeida *et. al.*[33] verificaram um aumento de aproximadamente 100% da intensidade de luminescência do íon quando nanopartículas de ouro foram adicionadas à matriz vítrea.

2.5 Preparação das amostras

Neste trabalho foram preparados vidros teluritos do sistema TeO_2-$LiNbO_3$ puro e dopado com $AgNO_3$. A Tabela 2 indica as amostras que foram preparadas e o grau de pureza dos reagentes (Sigma-Aldrich) utilizados. O procedimento de preparação das amostras seguiu o tradicional método de fusão-resfriamento. Os reagentes foram pesados em uma balança da Bell Engineering, em seguida foram misturados em almofariz de ágata por 30 minutos para homogeneização. A mistura foi colocada no cadinho de platina e levado ao forno mufla EDG para realizar a fusão, que aconteceu em atmosfera ambiente. Foi utilizado uma taxa de aquecimento de 10 ºC/minuto desde a temperatura ambiente até a temperatura de fusão (entre 850-950 °C), permanecendo na mesma por 60 minutos. O líquido fundido foi vertido em molde de aço-inox pré-aquecido a uma temperatura próxima da temperatura de transição vítrea T_g. Após a vitrificação, o molde contendo o vidro foi levado para o forno mufla, para recozimento a fim de aliviar as tensões mecânicas que ocorrem devido ao choque térmico. O recozimento se deu a uma temperatura próxima de T_g por 24 horas.

Tabela 2 - Nomenclatura, composição estequiométrica das amostras preparadas e grau de pureza dos reagentes utilizados.

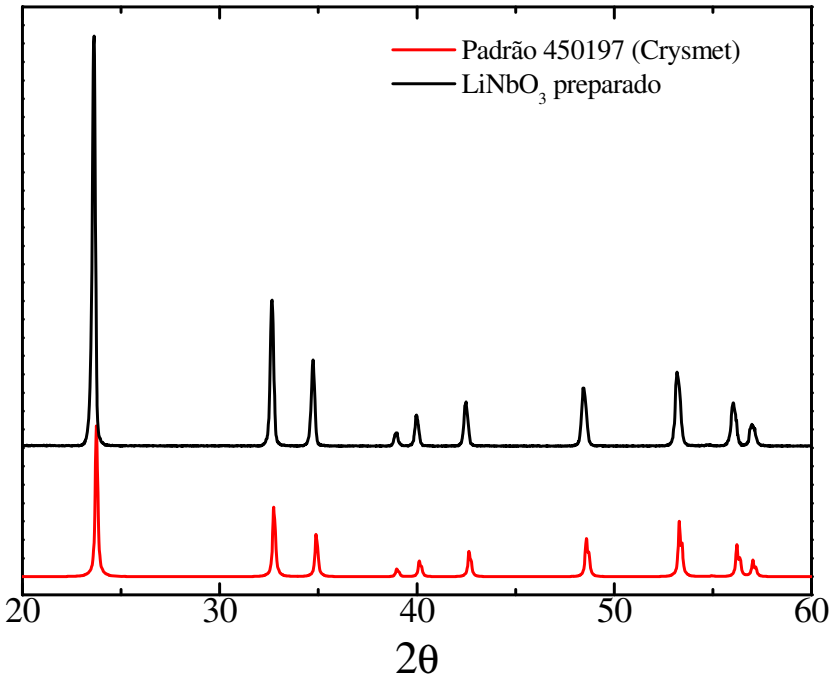
Amostra	**Reagente (mol%) [% de pureza]**		
	TeO_2 [99,995]	**$AgNO_3$ [99]**	**$LiNbO_3$[i]**
TLiNbO3-40	60	-	40
Ag2TL	58,8	2	39,2
Ag4TL	57,6	4	38,4

Fonte: Dados da pesquisa do autor.

[i] $LiNbO_3$ foi preparado dos reagentes Li_2CO_3 e Nb_2O_5 da Sigma-Aldrich com grau de pureza de 99,997% e 99,995%, respectivamente.

O niobato de lítio utilizado na preparação do vidro $60TeO_2$-$40LiNbO_3$, em mol%, foi obtido via reação de estado sólido, em uma razão de 1:1 de Li_2CO_3 e Nb_2O_5, na qual foi realizado um tratamento térmico à 800°C por 120 minutos. Em seguida fez-se uma medida de difração de raios-x para confirmar a formação da fase cristalina $LiNbO_3$. A Figura 5 mostra o difratograma de raios-x do pó de $LiNbO_3$ preparado e a ficha cristalográfica 450197 do banco de dados *Crysmet*. Pode-se notar que os picos de cristalização observados no difratograma de raios-x do pó preparado por reação de estado sólido concorda bem com o padrão de raios-x da fase $LiNbO_3$.

Figura 5 - Difração de raios-x para o pó de $LiNbO_3$ preparado e padrão da ficha cristalográfica.



Fonte: Dados da pesquisa do autor.

Após a obtenção das amostras realizou-se o corte e polimento para posterior caracterização óptica. O procedimento do polimento se deu em duas etapas. i) lapidação, que consisti na utilização de lixas metalográficas na sequência de granulação 800, 1200, 2400. As lixas são fixadas em uma politriz Arotec® com rotação máxima de 300 rpm. Esta etapa é realizada para tirar riscos das superfícies da amostra e também garantir a uniformidade ou ainda o paralelismo das mesmas. ii) Polimento óptico; é realizado com feltros e abrasivos de alumina da Pantec®, com granulação de 1, 0,5 e 0,03 μm. O polimento foi feito nessa sequência granulométrica e finalizado após passar por cada uma delas por 30 minutos.

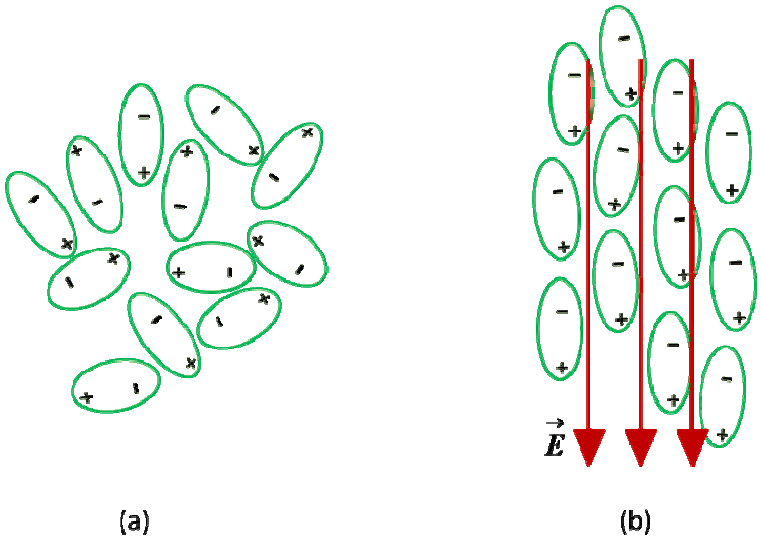
3 POLARIZAÇÃO TERMOELÉTRICA EM VIDROS DE TeO_2

3.1 Polarização em Materiais

Materiais que tipicamente não conduzem eletricidade (isolantes), assim como, vidro, papel ou madeira, podem ser chamados de materiais dielétricos. Em materiais dielétricos as cargas elétricas não estão livres para se movimentar, de modo que quando um campo elétrico é aplicado não se observa nenhuma corrente resultante, ou seja, os elétrons permanecem presos aos seus átomos e moléculas. O único efeito que pode ser observado em dielétricos é um pequeno rearranjo das cargas elétricas dentro dos átomos.

Os átomos ou moléculas de materiais dielétricos exibem um momento de dipolo elétrico permanente, e quando submetido a um campo elétrico, um torque atuará sobre o dipolo elétrico de modo que eles giram e ficam alinhados com o campo externo aplicado. O processo de alinhamento dos dipolos elétricos é chamado de polarização. A Figura 6.(a) ilustra um conjunto de dipolos orientados aleatoriamente na qual o material que eles constituem não está submetido a nenhum campo elétrico externo. Em seguida, a figura 6.(b) mostra o material já polarizado, devido a aplicação de um campo elétrico externo. A polarização pode ser de três tipos; a polarização eletrônica, na qual o centro da nuvem eletrônica carregada negativamente em relação ao núcleo positivo sofre uma deflexão devido ao campo elétrico aplicado; a polarização iônica, presente somente em materiais iônicos, que ocorre quando os cátions são deslocados na direção do campo aplicado e os anions na direção oposta e; a polarização de orientação que ocorre nos materiais que possuem momento de dipolo permanente, os quais são alinhados na direção do campo aplicado. Vale destacar que a polarização de orientação é altamente dependente da temperatura[34].

Figura 6 - Conjunto de dipolos (a) orientados aleatoriamente, e (b) dipolos alinhados devido campo elétrico externo aplicado.



Fonte: Dados da pesquisa do autor.

3.2 Tipos de Indução de Polarização

Algumas técnicas têm sido propostas para induzir a não-linearidade de segunda ordem em materiais amorfos. Destacam-se, a polarização óptica[35], implantação de cargas[36], processo corona[37] e polarização termoelétrica[38].

A polarização óptica foi descoberta em 1937 por Nadjakov quando verificou que alguns materiais dielétricos adquiriam polarização elétrica permanente quando exposto à luz e a um campo elétrico simultaneamente. Além disso, em 1995 uma técnica chamada de polarização UV também foi introduzida, na qual um núcleo de uma fibra óptica dopada com Ge foi exposta a radiação laser de ArF (193 nm) na presença de um forte campo elétrico. Após a aplicação da polarização UV, foi verificado que a fibra tratada induzia uma efetiva susceptibilidade de segunda ordem $\chi^{(2)}$ de ~ 13 pm/V[39].

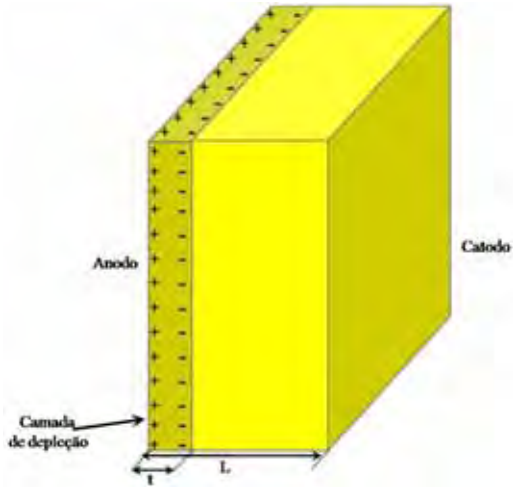
De outro modo, a técnica de implantação de cargas consiste basicamente na implantação de prótons ou elétrons no material. A amostra é submetida a um feixe de prótons ou elétrons com alta energia cinética que causam um desequilíbrio de cargas, resultando no aparecimento de $\chi^{(2)}$. A polarização corona se dá com a aplicação de uma alta tensão em um eletrodo tipo agulha. Esta técnica é amplamente utilizada para a polarização de polímeros como o poli-fluoreto de vinilideno (PVDF) e estruturas planares, como filmes e guias de onda[40, 41]. É conhecido também que fótons de alta energia como raios-x podem ser

empregados para quebrar ligações químicas, e são aplicados simultaneamente a intenso campo elétrico e alta temperatura causando separação de cargas e polarização do material[39].

A polarização termoelétrica surgiu em 1972 quando Carlson e colaboradores observaram, em vidros contendo metais alcalinos, o aparecimento de um campo elétrico abaixo da região do anodo após a aplicação de uma diferença de potencial dc. No entanto, somente em 1991 que avanços nessa linha de pesquisa foram obtidos, quando Myers e colaboradores fizeram o tratamento em vidros de sílica aquecendo o material a uma temperatura de 280°C e aplicando uma tensão de alguns kV na amostra, proporcionando a indução da susceptibilidade óptica não-linear de segunda ordem $\chi^{(2)}$, cujo valor é da ordem daquele de um cristal de $LiNbO_3$[38]. Desde então vários trabalhos vem sendo realizados utilizando esta técnica, relatada como simples e reprodutiva[42, 43].

A polarização termoelétrica aplicada em vidros quebra a simetria de inversão macroscópica desses materiais permanentemente, criando um campo elétrico que fica gravado na superfície anodica da amostra[44]. A Figura 7 ilustra como uma amostra de vidro submetida a polarização termoelétrica ficaria. Devido o aquecimento, ocorre uma dissociação de cargas positivas e negativas, gerando cátions que podem se mover facilmente sob aplicação de alta diferença de potencial. Esses cátions movem-se em direção ao catodo fazendo com que a região próxima ao anodo fique negativamente carregada, ou seja, deixando uma região exaurida de cargas positivas[45]. Geralmente a camada de depleção é formada devido a presença de impurezas como Na, Li, Ca, Al, K e também a presença de íons como H^+ ou OH^- que podem aparecer no processo de preparação dos vidros sem controle de atmosfera, ou mesmo devido absorção de água pela superfície, e pode ser formada também pelo alinhamento dos dipolos do material[46, 47]. Essa camada de depleção formada possui uma espessura da ordem de 10^{-6} m, aproximadamente 3 ordens de grandeza menores que a espessura da amostra[48].

Figura 7 - Representação de uma amostra com formação de uma camada de depleção de espessura t próxima a superfície do anodo devido o tratamento de polarização termoelétrica.



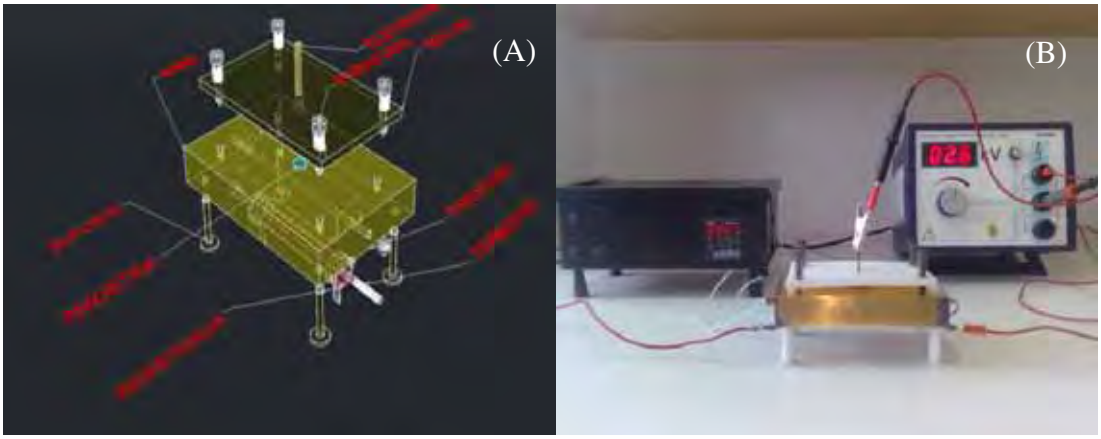
Fonte: Dados da pesquisa do autor.

3.3 Procedimento Experimental

3.3.1 Polarização Termoelétrica

Neste trabalho utilizamos o procedimento de polarização termoelétrica para induzir uma mudança estrutural nas amostras e também investigar a possibilidade de GSH induzido devido à polarização. A Figura 8 ilustra a montagem da base aquecedora (A), bem como, a configuração experimental completa utilizada para indução da polarização (B). Os materiais utilizados na montagem da base aquecedora foram latão, teflon e parafusos de aço. Além da base aquecedora utilizamos também, um controlador de temperatura SESTOS, modelo D1S, conectado a base aquecedora por um termopar e resistência elétrica, e uma fonte de alta tensão PHYWE de 0-10 kV.

Figura 8 - Montagem da base aquecedora (A)[ii] e configuração experimental completa utilizada no tratamento de polarização termoelétrica (B).



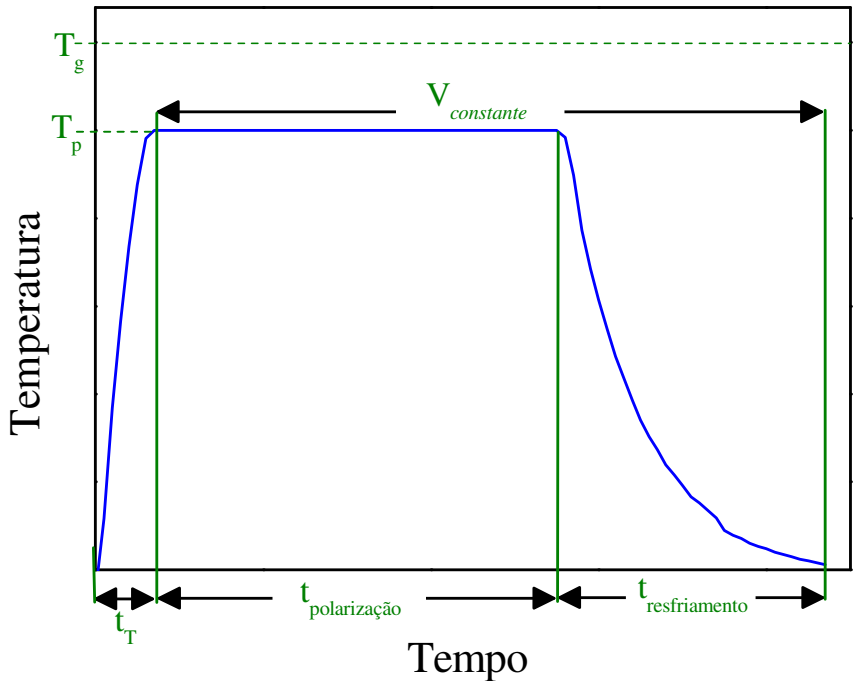
Fonte: Dados da pesquisa do autor.

O procedimento para a indução da polarização consistiu inicialmente em colocar a amostra sob a base aquecedora, ora em contato direto com o latão da base e do eletrodo, ora entre dois eletrodos de vidro comercial (lamínulas de laboratório, l=100 μm). O contato elétrico se deu com a base de latão e outro eletrodo de latão colocado sobre a amostra. Uma placa de teflon é colocada por cima da base e presa por parafusos, a fim de fixar o eletrodo de contato sobre a amostra. Estabelecidas todas as conexões entre a base e a fonte de alta tensão, iniciamos o processo de polarização termoelétrico. É importante destacar que para alguns tratamentos utilizamos o eletrodo de latão em contato direto com a amostra e, para outros, utilizamos um eletrodo de recobrimento (lamínula de vidro). A utilização de dois tipos de eletrodo de contato deu-se devido às primeiras amostras tratadas quebrarem, ou ainda, grudar na base de latão. A Figura 9 mostra o diagrama seguido para o tratamento. Primeiramente, programamos o controlador de temperatura para iniciar o aquecimento da amostra, até atingir a temperatura de polarização (T_P) desejada, que está abaixo da temperatura de transição vítrea T_g. Foi utilizado 250 e 290°C para o tratamento das amostras. Ao atingir o equilíbrio na temperatura selecionada, os íons atingem um estado de maior mobilidade, e então uma alta tensão (V) é aplicada simultaneamente à T_P – o valor nominal de V utilizada variou entre 0,9 e 3,7 kV – o tempo que a alta tensão e T_P permaneceram aplicadas juntas é chamado de tempo de polarização ($t_{polarização}$), que para nossos tratamentos ficou entre 3 e 120 minutos. Nesta etapa, os dipolos se alinham com o campo aplicado. Passado o tempo de polarização, o

[ii] A montagem da base aquecedora é parte do projeto de iniciação científica (PIBIC-UEMS) desenvolvido no GEOF-UEMS pelo acadêmico Nicolaz Bordan Aranda, com o título: "Estudo das propriedades ópticas não-lineares de vidros teluretos termicamente polarizados".

aquecimento é desligado e a alta tensão permanece aplicada até o sistema atingir a temperatura ambiente. O sistema resfria livremente com o ambiente obedecendo a Lei de resfriamento de Newton.

Figura 9 - Diagrama utilizado para o procedimento de polarização termoelétrica das amostras.



Fonte: Dados da pesquisa do autor.

A Tabela 3 indica as condições de polarização para as amostras investigadas. A nomenclatura das amostras é seguida por uma letra que identifica a condição de tratamento a qual a amostra foi submetida.

Tabela 3 - Condições de tratamento termoelétrico das amostras de vidros teluritos[iii].

Amostra	Temperatura de Polarização (°C)	E (kV/cm)	Tempo de Polarização (min)
TLiNbO3-40A	250	10	20
TLiNbO3-40B	250	10	10
TLiNbO3-40C	270	10	20
TLiNbO3-40D	250	30	10
Ag4TL-A	290	30	60
Ag2TL-A	290	30	60

Fonte: Dados da pesquisa do autor.

3.3.2 Interferometria de Luz Branca

Fez-se também, medidas da dispersão do índice de refração de grupo para as amostras polarizadas termoeletricamente. O índice de refração e sua dispersão são importantes parâmetros para materiais isotrópicos e anisotrópicos. Para essas medidas, utilizamos a interferometria de luz branca, que é baseada no interferômetro de Michelson[iv], especificamente no fenômeno da interferência de ondas. O método interferométrico de luz branca permite medidas de dispersão de alta precisão em um intervalo espectral bastante amplo[49, 50].

A configuração experimental utilizada para as medidas de interferometria de luz branca é desenhada na Figura 10. Utilizamos como fonte de luz, uma lâmpada de luz branca, que emite em uma larga faixa espectral, entre 0,4 e 1 μm. A luz passa por uma fenda ajustável (F), e em seguida é colimada por uma lente (L_1) até o divisor de feixes (DF). Os feixes divididos seguem dois caminhos ópticos, Δ_1 e Δ_2, passando por fendas de abertura fixa e depois sendo refletidos no final do caminho pelos espelhos E_1 e E_2. A amostra é posicionada

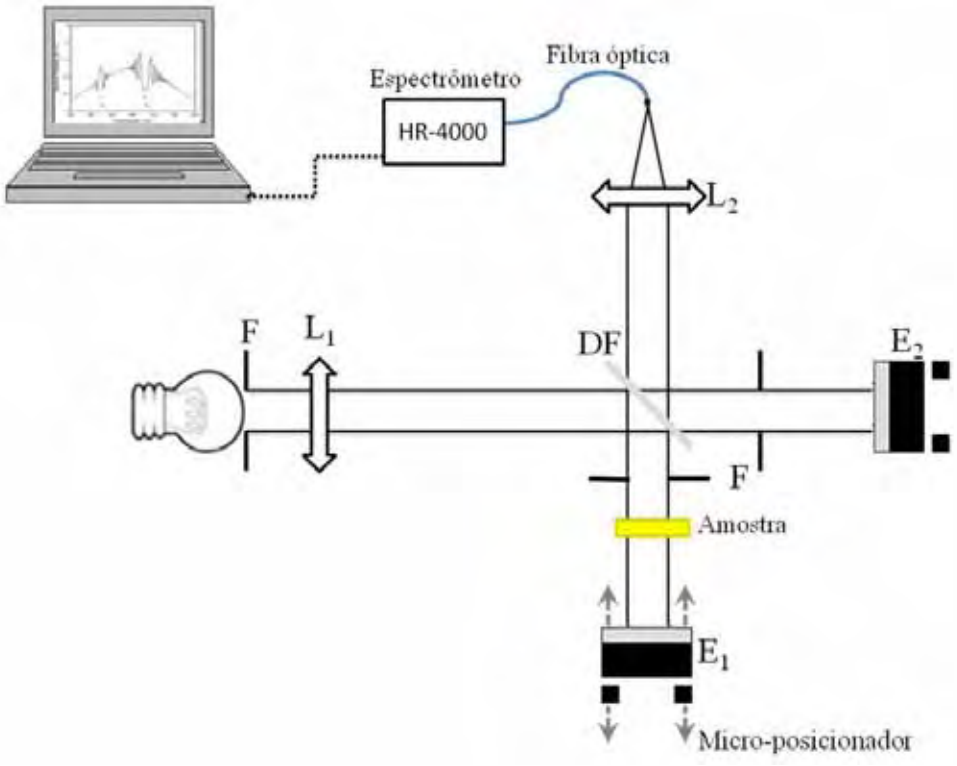
[iii] Vale destacar que a Tabela 3 contém apenas as amostras TLiNbO3-40 que geraram segundo harmônico e as dopadas com prata que apresentaram a birrefringência. No entanto, fez-se tratamento de polarização termoelétrica em um conjunto de 17 amostras variando condições de campo, tempo e temperatura. O tratamento não efetivo para algumas das amostras, pode estar relacionado a perda de contato elétrico, ou ainda, a má distribuição do eletrodo de contato na superfície da amostra.

[iv] O interferômetro foi proposto por Michelson em 1887 para verificar o movimento da Terra com relação ao meio luminífero "éter". Os resultados dos experimentos de Michelson mostraram que o "éter" não existia.

no caminho óptico Δ_1, cujo comprimento é variável, sendo realizado pelo deslocamento do espelho E_1. O movimento de E_1 se dá por um micro-posicionador controlado por um motor de passos com precisão de 0,001 mm por passo. Quando os feixes se recombinam no DF, ocorre a interferência, e o padrão resultante é focado por uma lente (L_2) na fibra óptica acoplada a um espectrômetro HR4000 da Ocean Optics. O sinal detectado é apresentado no computador pelo software do espectrômetro.

Inicialmente, sem colocar a amostra no aparato experimental, ajustamos o braço 1 do interferômetro de modo que o caminho óptico Δ_1 seja idêntico a Δ_2. Para isso deslocamos com o auxílio do micro-posicionador o espelho E_1 até que possamos ver o padrão de interferência. Este comprimento chamado de L_0 é anotado para calcularmos a variação do caminho óptico quando a amostra é colocada no interferômetro. Ao posicionar a amostra no braço 1, como indicado na Figura 10 o padrão de interferência é alterado devido a mudança de caminho óptico. Em seguida, mudamos a posição do espelho E_1 com o micro-posicionador até encontramos novamente o padrão de interferência, e então começar a medir a dispersão do índice de refração de grupo da amostra.

Figura 10 - Configuração experimental do interferômetro de luz branca. F= fenda, DF= divisor de feixe, L= lente e E= espelho.



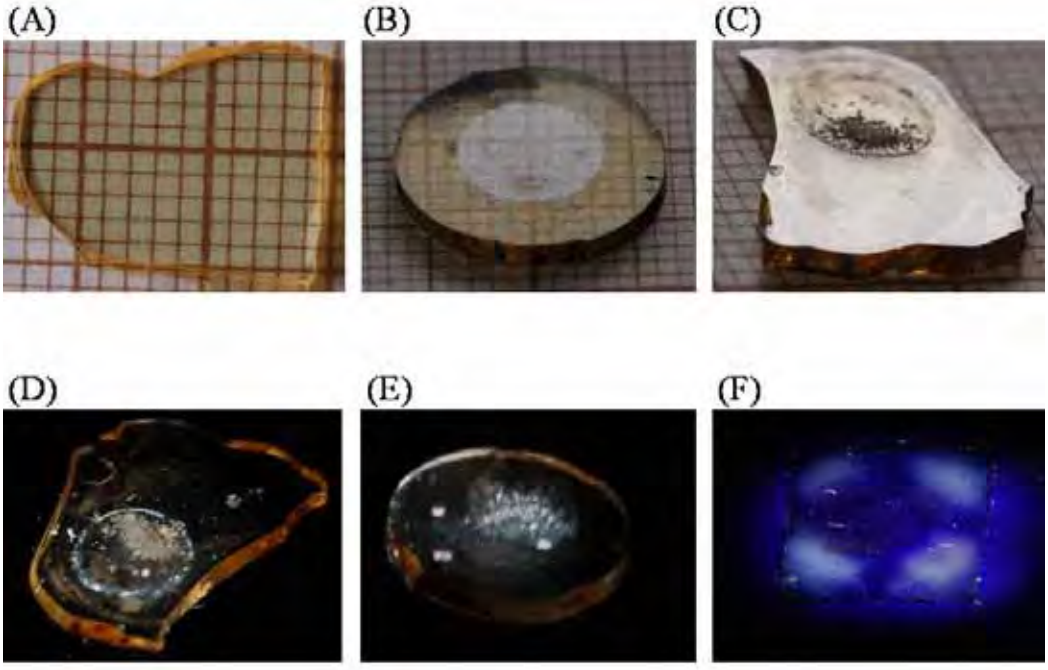
Fonte: Dados da pesquisa do autor.

3.4 Resultados e Discussão

O tratamento de polarização termoelétrica aplicado nas amostras do sistema TeO_2 - $LiNbO_3$ nos revelam alterações na superfície das amostras. A Figura 11 mostra imagens da amostra TLiNbO3-40 como preparada, e tratada termoeletricamente em diferentes condições. É visto na Figura 11 (A) que a amostra como preparada apresenta boa transparência e nenhum defeito visível a olho nu em suas superfícies. De outro modo, nas Figuras 11 (B) e11 (C), mesmo vidro submetido a diferentes condições de tratamento, podemos verificar uma mancha circular na superfície, do mesmo formato do eletrodo utilizado. Ainda na amostra TLiNbO3-40A, vê-se também próximo da borda do circulo uma mancha escura, que deve-se à cristalização do material, ou ainda a migração de íons metálicos do eletrodo para a superfície da amostra.

Além disto, fizemos também imagens das amostras polarizadas colocadas entre dois polarizadores cruzados, iluminados por uma fonte de luz branca da ZEISS modelo CL1500ECO. Conforme vemos nas Figuras 11 (D), (E) e (F), uma fração de luz branca é transmitida mesmo com os polarizadores cruzados, indicando que as amostras estão realmente polarizadas.

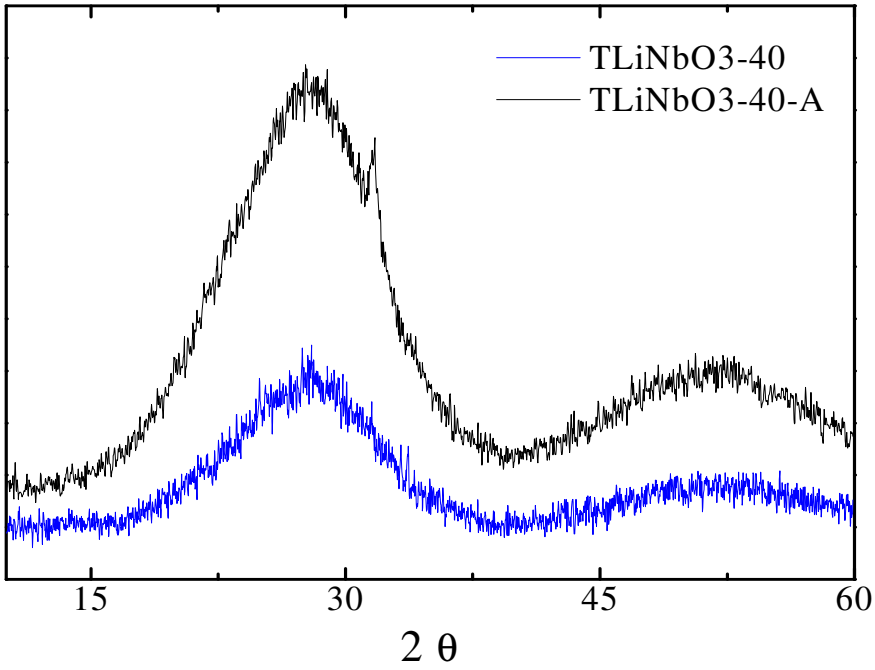
Figura 11 - Fotografias das amostras, TLiNbO3-40 como preparada (A), e polarizadas, com imagem no ambiente, TLiNbO3-40C (B), TLiNbO3-40A (C), e também entre dois polarizadores cruzados, TLiNbO3-40A (D), TLiNbO3-40C (E) ,Ag4TL (F).



Fonte: Dados da pesquisa do autor.

Após a obtenção do vidro realizamos uma medida de difratometria de raios-x em todas as amostras como preparadas para verificar o caráter amorfo do material, utilizando um difratômetro Rigaku Ultima IV. A Figura 12 ilustra a difração de raios-x para amostra TLiNbO3-40 como preparada, em pó com granulação entre 45 e 63 μm, sendo 2θ de 10 à 60°, e a medida realizada em temperatura ambiente. Como podemos notar o difratograma obtido, em azul, é característico de materiais amorfos, apresentando dois halos centrados em aproximadamente 27° e 53°.

Figura 12 - Difração de raios-x para amostra TLiNbO3-40 como preparada e tratada termoeletricamente a 250 °C de temperatura e E_{dc} de 10 kV/cm t de 20 min. (TLiNbO3-40A).



Fonte: Dados da pesquisa do autor.

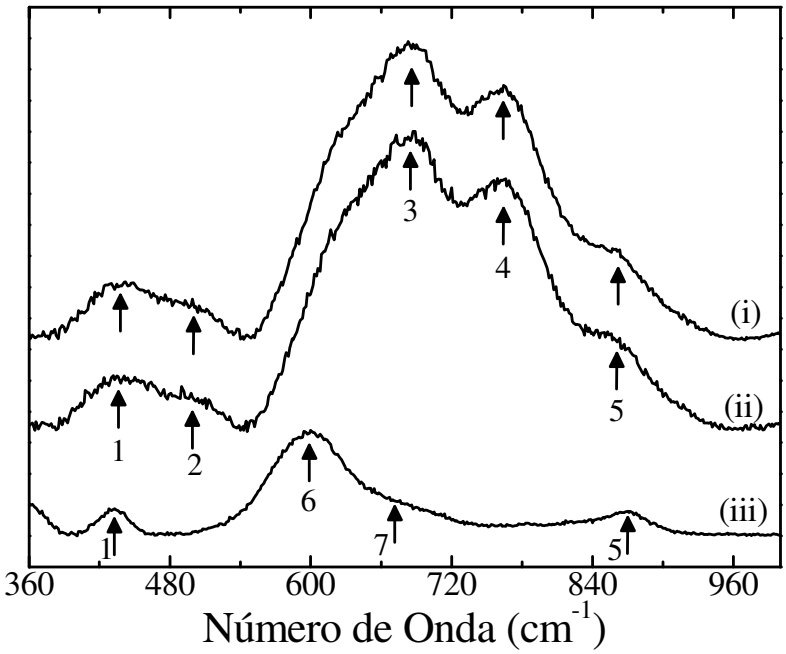
De outro modo, é bem conhecido que quando materiais vítreos são submetidos a tratamentos térmicos em temperaturas próximas das temperaturas de início de cristalização (T_x) e pico de cristalização (T_{pc}), é possível verificar o aparecimento de picos de cristalização no difratograma de raios-x[3, 51]. Esses picos estão relacionados às fases cristalinas que são características dos óxidos precursores à formação da rede do vidro, ou ainda, da combinação do formador com modificadores de rede. As fases cristalinas aparecem no vidro devido às temperaturas acima de T_g que favorece o aumento da mobilidade das cadeias amorfas e, então, permitir o rearranjo dos átomos em estrutura cristalina. No entanto, em meados da década de 1970 pesquisadores anunciaram a cristalização de materiais vítreos a temperaturas abaixo de T_g, associado à aplicação de campos elétricos, obtendo um material vitrocerâmico[52].

Neste trabalho, pudemos constatar a formação de uma fase cristalina no vidro telurito quando submetido a tratamento que usa temperatura abaixo de T_g e alto campo elétrico dc. A Figura 12 ilustra também o difratograma de raios-x para a amostra TLiNbO3-40A submetida a temperatura de 250°C para um campo dc de 10 kV/cm e 20 minutos de tempo de polarização. A fase cristalina formada após a polarização é a fase metaestável γ-TeO_2, a qual foi verificada pela indexação dos picos com o padrão 451698 da Crysmet. Esta fase foi descoberta recentemente e estudos mostram que ela é a precursora para a GSH em vidros teluritos[20, 53]. Para as demais amostras o resultado da difração de raios-x concordam com o apresentado acima.

Realizamos também uma medida de Espalhamento Raman a fim de avaliar as mudanças estruturais proporcionadas pelo tratamento de polarização termoelétrica, ou seja, mudanças nas unidades estruturais do vidro. Para essa medida utilizamos como fonte de excitação um laser de He-Ne da B&W Tek, emitindo em 633 nm, e um micro-Raman Olympus BX51. A Figura 13 ilustra o espalhamento Raman para as amostras TLiNbO3-40 (i) e TLiNbO3-40A (ii). Os espectros Raman para ambas as amostras apresentaram-se praticamente idênticos, não indicando qualquer mudança estrutural significativa após o tratamento termoelétrico. Os modos vibracionais, referentes às ligações e unidades estruturais dos vidros a base de TeO_2 indexados na Figura 13, também estão listados na Tabela 4.

É visto nos espectros uma banda centrada em aproximadamente 640 cm^{-1} característica da vibração de estiramento simétrico do modo TeO_{ax}–O da unidade estrutural TeO_4, e outra banda, bem conhecida para vidros teluritos, centrada em 750 cm^{-1} responsável pelas vibrações de estiramento simétrico e assimétrico do modo TeO_{eq}–O da unidade TeO_3[54], bem como, vibrações das ligações Te–O–Te em aproximadamente 430 e 480 cm^{-1} e Te–O em 860 cm^{-1}. No entanto, C. Lasbrugnas *et. al.*[55], em seu trabalho de GSH em vidros de Tungstênio-Telurito nos mostram que uma pequena mudança estrutural é observada no espalhamento Raman, e esta mudança está associada a ligações terminais Te–O, que são precursoras para uma reorientação da estrutura TeO_4 presente no vidro, implicando possivelmente no fenômeno de dobramento de frequência. De outro modo, G. Guimbetière *et. al.*[56] mostram que existe uma correlação entre a resposta óptica não-linear de segunda ordem e a estrutura de amostras polarizadas termoeletricamente. G. Guimbetière *et. al.*[56] realizaram, em diferentes posições na região do anodo, medidas de micro-GSH e espalhamento Raman em amostras de vidros germanatos polarizados. Por espalhamento Raman foi possível detectar mudança estrutural na camada formada após o tratamento devido mudança observada na razão entre duas bandas em 715 e 845 cm^{-1} e também na intensidade da banda em 1550 cm^{-1}.

Figura 13 - Espalhamento Raman para amostra TLiNbO3-40 como preparada (i) e depois de tratada termoeletricamente TLiNbO3-40A, região clara na superfície polarizada (ii), e região escura (iii).



Fonte: Dados da pesquisa do autor.

Para a amostra TLiNbO3-40A, fez-se também medidas de espalhamento Raman na superfície da amostra em uma região polarizada onde se forma uma mancha mais escura, conforme mostra a imagem da Figura 11 (C). A Figura 13 (iii) ilustra o espectro de espalhamento Raman, na qual verificamos o aparecimento de bandas bem definidas centradas em aproximadamente 433, 603, 682, e 860 cm^{-1}. Essas bandas concordam com os resultados obtidos por J. C. Chaparnaud-Mesjard *et. al.*[20], que investigaram a fase cristalina γ-TeO_2, bem como, a presença da mesma em amostras com PbO, Nb_2O_5 e WO_3, tratadas termicamente para o aparecimento das fases cristalinas. Estes resultados de espalhamento Raman corroboram para com a difração de raios-x das amostras polarizadas, onde identificou-se pelo pico de cristalização a formação da fase γ-TeO_2.

Tabela 4 - Bandas encontradas nos espectros de espalhamento Raman do vidro TeO_2-$LiNbO_3$ como preparado e tratado termoeletricamente.

Banda	Número de Onda (cm^{-1})	Ligação	Modo de vibração
1	433	Te–O–Te	Estiramento simétrico ou dobra
2	486	Te–O–Te	Estiramento simétrico ou dobra
3	684	Te_{ax}–O, para TeO_4	Estiramento simétrico
4	763	Te_{eq}–O, para TeO_3	Estiramento simétrico e/ou assimétrico
5	860	Te–O	Estiramento assimétrico
6	600	Te–O–Te, para TeO_4	Estiramento
7	672	Te_{ax}–O, para TeO_4	Estiramento simétrico

Fonte: Dados da pesquisa do autor.

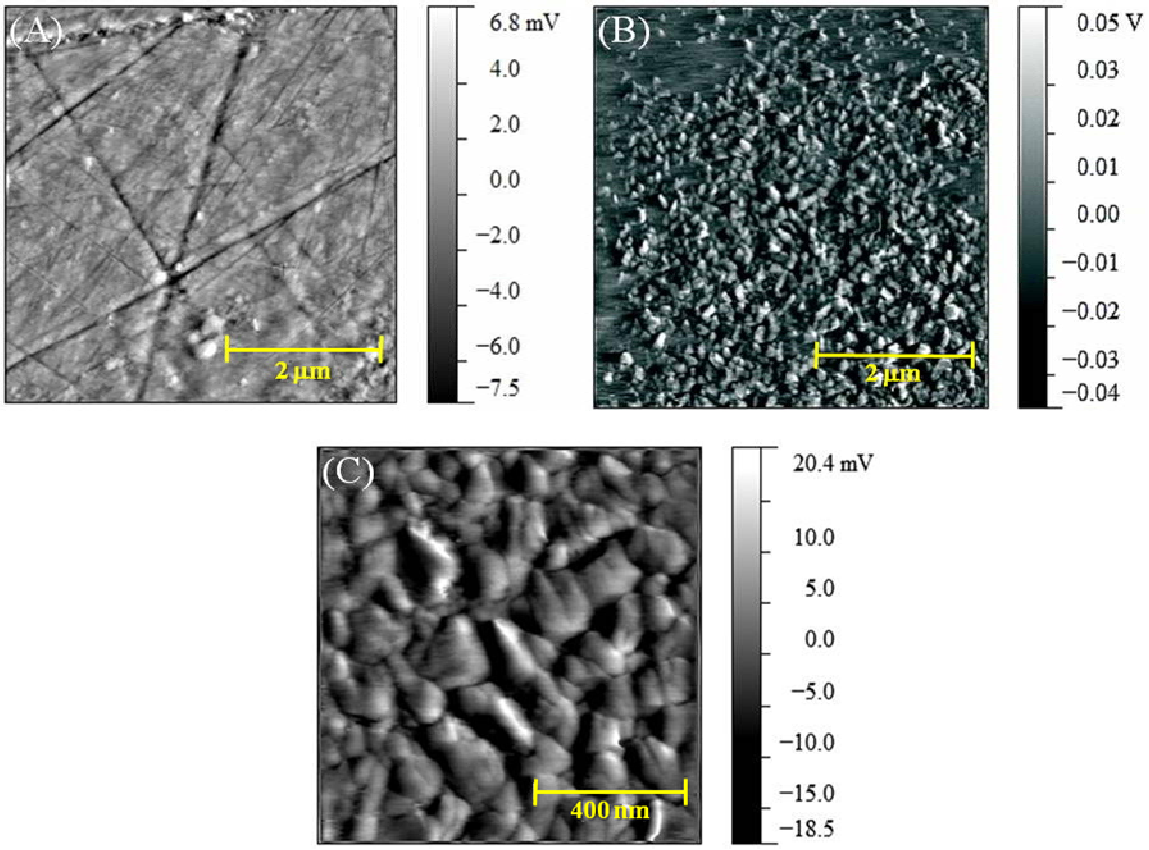
É visto que, espectros obtidos na região polarizada da superfície da amostra são bastante distintos de uma região mais clara para uma região mais escura, onde conseguimos definir melhor o surgimento da fase cristalina γ-TeO_2. Este fato sugere que a formação da camada polarizada acontece uniformemente em pequenas regiões do eletrodo, como se fossem, ilhas polarizadas com pequenas diferenças estruturais.

Para evidenciar esta mudança estrutural proporcionada pelo tratamento de polarização termoelétrica, fez-se uma investigação da superfície polarizada das amostras, onde utilizamos a técnica de microscopia de força atômica (MFA). As medidas de MFA foram realizadas em um equipamento Agilent Technologies AFM-5500, pelo método de contato, com pontas de prova da NANOSENSORS™.

A Figura 14 mostra as imagens obtidas para a amostra TLiNbO3-40A na região sem e com polarização (fora e dentro da região do eletrodo). Na região fora do eletrodo, onde não tem o tratamento de polarização, Figura 14 (A), vê-se uma imagem de 5 x 5 μm, na qual aparece apenas riscos provenientes do processo de polimento da superfície. Nenhuma

mudança significativa é observada, conforme esperado para esta região sem polarização. De outro modo, a Figura 14 (B) ilustra na mesma escala da imagem anterior, a região de polarização da superfície, na qual fica evidente o aparecimento de algumas estruturas, ou ainda, certa rugosidade da superfície vítrea. Diminuindo a escala de medida, Figura 14 (C), imagem de 1 x 1 μm, o resultado nos revela a formação de estruturas com formas aleatórias, não bem definidas com tamanhos entre 50 – 300 nm. Essas estruturas aparecem em toda a região de polarização da mesma maneira, independente da posição.

Figura 14 - Microscopia de Força Atômica, na superfície da amostra TLiNbO3-40-A. Na região não polarizada, (A), e na região polarizada para diferentes escalas (B), e (C).

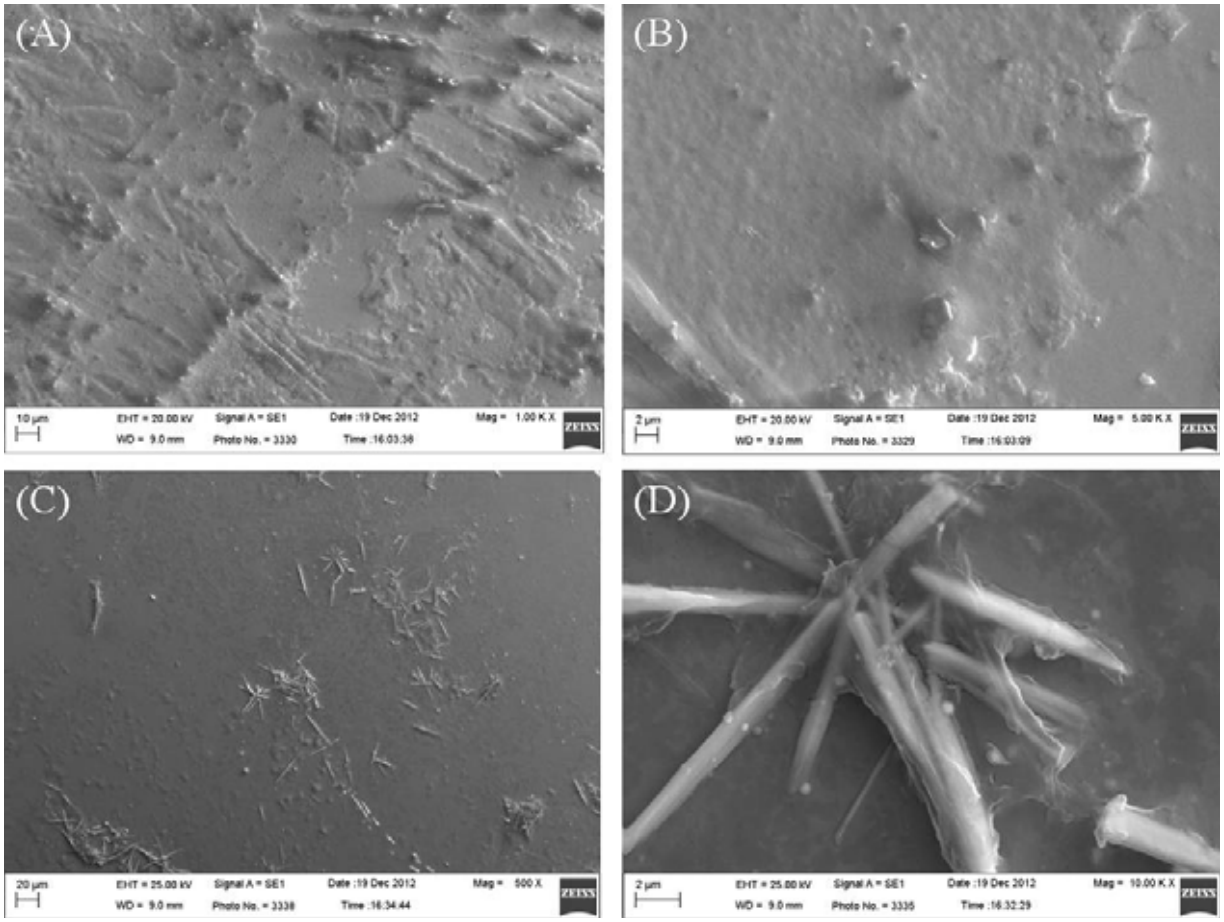


Fonte: Dados da pesquisa do autor.

De outro modo, fez-se também imagens da superfície das amostras polarizadas utilizando um microscópio eletrônico de varredura (MEV) Carl Zeiss EVO, a fim de avaliar as mudanças na superfície do material e/ou o aparecimento de possíveis cristais formados pelo processo de polarização. É visto na Figura 15 (A) e 15 (B) as micrografias para amostra TLiNbO3-40A, para diferentes aumentos. Estes resultados apóiam as imagens de topografia obtidas por MFA, ou seja, também se vê por MEV uma alteração na superfície das amostras. No entanto, não se consegue definir formas estruturais ou contornos de grãos formados na

superfície devido o tratamento de polarização. Mas é possível notar a não uniformidade da superfície devido a diferença no relevo apresentado na Figura 15 (A). Assim, quando se utiliza um aumento da ordem de 5000 vezes (Figura 15 (B)), podemos ver mais nitidamente no lado direito da imagem a diferença de relevo.

Figura 15 - Microscopia eletrônica de varredura na superfície das amostras polarizadas termoeletricamente.



Fonte: Dados da pesquisa do autor.

Para a amostra Ag4TL-A, a micrografia apresentada na Figura 15 (C), nos revela a formação de pequenos aglomerados espalhados pela superfície polarizada da amostra. Com um aumento de 10.000 vezes é possível visualizar com mais detalhes um dos aglomerados, que apresenta formas que lembram "palitos" com algumas esferas da ordem de 1 μm incrustadas. Estas imagens são semelhantes às apresentadas por M. Qiu *et. al.*[57], que investiga a geração de segundo harmônico em superfícies polarizadas de vidros silicatos *soda-lime*, na qual muitos micro-cristais de Na aparecem na superfície da amostra após o tratamento. Vale destacar que para a amostra Ag4TL-A, fez-se o tratamento de polarização termoelétrica

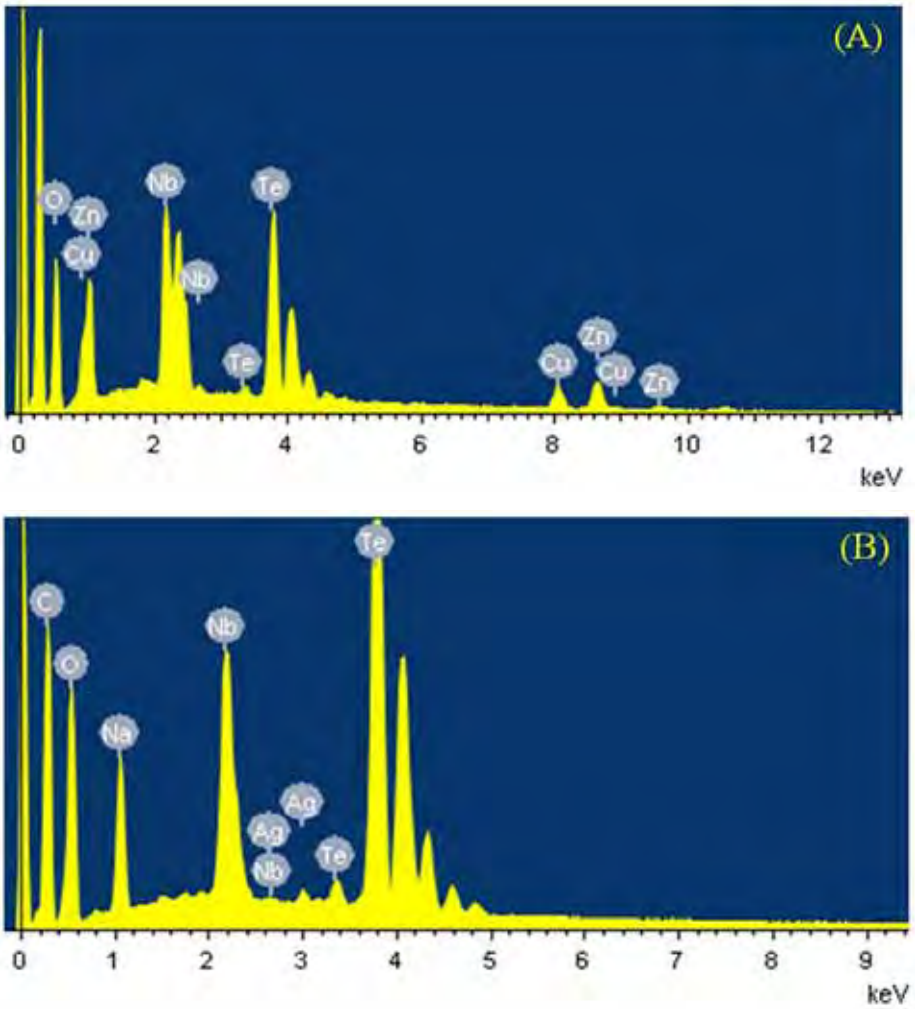
utilizando uma lamínula de vidro comercial entre a superfície da amostra e o eletrodo de contato de latão. Portanto, é possível que os aglomerados observados nas micrografias da Figura 15 (C), e 15 (D) estejam relacionados com a presença de íons de sódio Na^+ que migraram da lamínula para a superfície da amostra durante o processo de polarização.

É bem difundida na literatura a presença de íons de sódio Na^+ na superfície geradora de segundo harmônico em vidros. Fato este ligado a impurezas dos próprios materiais de partida utilizados na preparação das amostras, ou presente na composição, bem como, a migração do íon da superfície do vidro comercial de cobertura (lamínula), para a superfície da amostra investigada[46, 54, 58-60]. Neste contexto, fez-se também medidas de espectrometria de energia dispersiva de raios-x (EDS), para identificar os elementos presentes na superfície da amostra polarizada. A técnica de EDS é uma microanálise realizada através da identificação dos raios-x emitidos pela amostra.

A Figura 16 (A) e 16 (B) ilustram a microanálise para as amostras TLiNbO3-40A, e Ag4TL-A, respectivamente. Para a amostra TLiNbO3-40A, foram detectados como elementos constituintes da superfície da amostra, 23,83 wt% de O, 6,43 wt% Cu, 10,31 wt% Zn, 20,81 wt% Nb e 38.61 wt% Te, sendo que Cu e Zn não fazem parte da composição da amostra. No entanto, sabe-se que o metal latão é formado a partir de uma liga de Cu e Zn. Uma vez que o latão é o material do eletrodo de contato utilizado no tratamento da amostra, a presença destes elementos deve-se a migração da superfície do eletrodo para a superfície da amostra.

Do mesmo modo, na Figura 16 (B), a EDS identificou os elementos da superfície como sendo, 16,08 wt% de O, 4,92 wt% Na, 10,55 wt% Nb, 0,65 wt% Ag, e 39,86 wt% Te. A presença da prata é confirmada na superfície da amostra, como era esperado devido a estequiometria da amostra. Além disto, verifica-se o aparecimento de Na, que é devido a migração de íons deste elemento da lamínula de recobrimento para a superfície da amostra, como discutido anteriormente. Tal evidência da presença de Na pela EDS, fortalece a hipótese de que as estruturas formadas na superfície da amostra Ag4TL-A, mostradas por MEV nas Figuras 15 (C) e 15 (D), são devido à migração de tal elemento.

Figura 16 - Microanálise por EDS, para amostra TLiNbO3-40A (A), e Ag4TL-A (B).

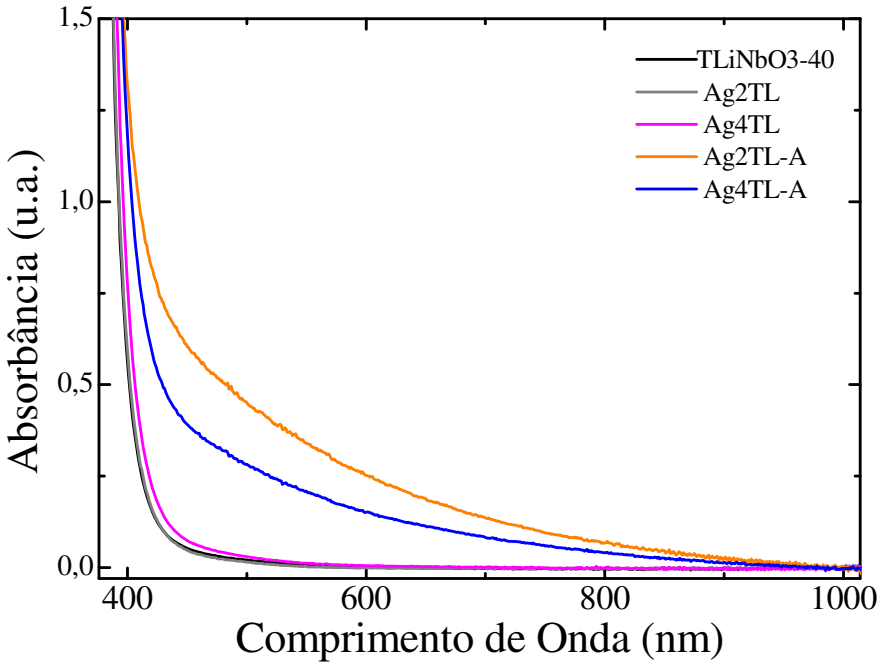


Fonte: Dados da pesquisa do autor.

Além das mudanças nas propriedades estruturais verificadas por DRX e espalhamento Raman, avaliamos também a influência do tratamento de polarização nas propriedades ópticas das amostras, especificamente por medidas de absorção óptica na região do visível, na qual para realização das medidas utilizamos um espectrômetro UV-Vis Cary 50 Conc. Os espectros foram obtidos no intervalo de comprimento de onda de 350 à 1100 nm. A Figura 17 mostra o gráfico da absorbância em função do comprimento de onda para as amostras TLiNbO3-40, Ag2TL e Ag4TL como preparadas e tratadas termoeletricamente. Podemos verificar que a adição de $AgNO_3$ na matriz TLiNbO3-40 não proporcionou mudanças na absorção óptica do material, no entanto, quando as amostras com prata foram submetidas ao tratamento termoelétrico verificamos um aumento da absorbância nos espectros na região de 450 à 800 nm. Essa característica do espectro é devido as NPs de prata que absorvem nessa região. J. J. Mock *et. al.*[61] nos diz que as nanopartículas metálicas podem

apresentar comportamentos diferentes quanto ao espectro de absorção no visível, isso é influência do tamanho e forma geométrica das NPs.

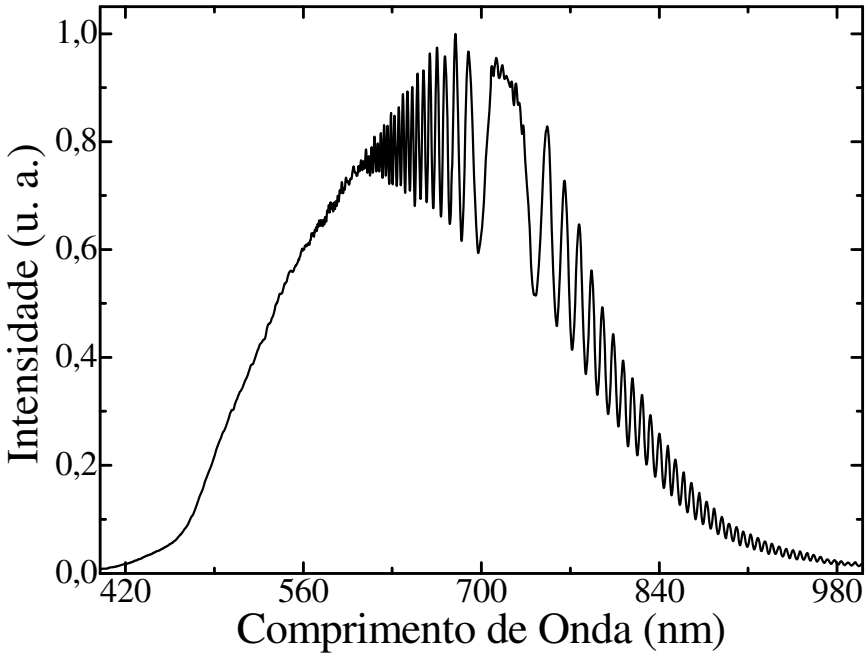
Figura 17 - Absorção Óptica das amostras como preparadas e submetidas a tratamento termoelétrico de polarização.



Fonte: Dados da pesquisa do autor.

Para determinar a dispersão do índice de refração de grupo das amostras polarizadas, utilizamos a interferometria de luz branca conforme metodologia descrita no item 3.3.2. Primeiramente obtivemos o padrão de interferência sem a amostra e encontramos o comprimento L_0 do sistema. Em seguida, com a amostra TLiNbO3-40 sem tratamento, posicionada no braço móvel do interferômetro também encontramos o padrão de interferência, conforme ilustra a Figura 18. Notamos uma mudança no padrão de interferência em aproximadamente 700 nm, que é chamado de comprimento de onda de equalização (λ_0). Este comprimento de onda de equalização representa o λ na qual a diferença de fase entre a onda proveniente do braço 1 e braço 2 é igual a zero. Conforme acionamos o micro-posicionador o comprimento de onda de equalização é deslocado e, para cada posição do espelho anota-se o valor de comprimento de onda de equalização.

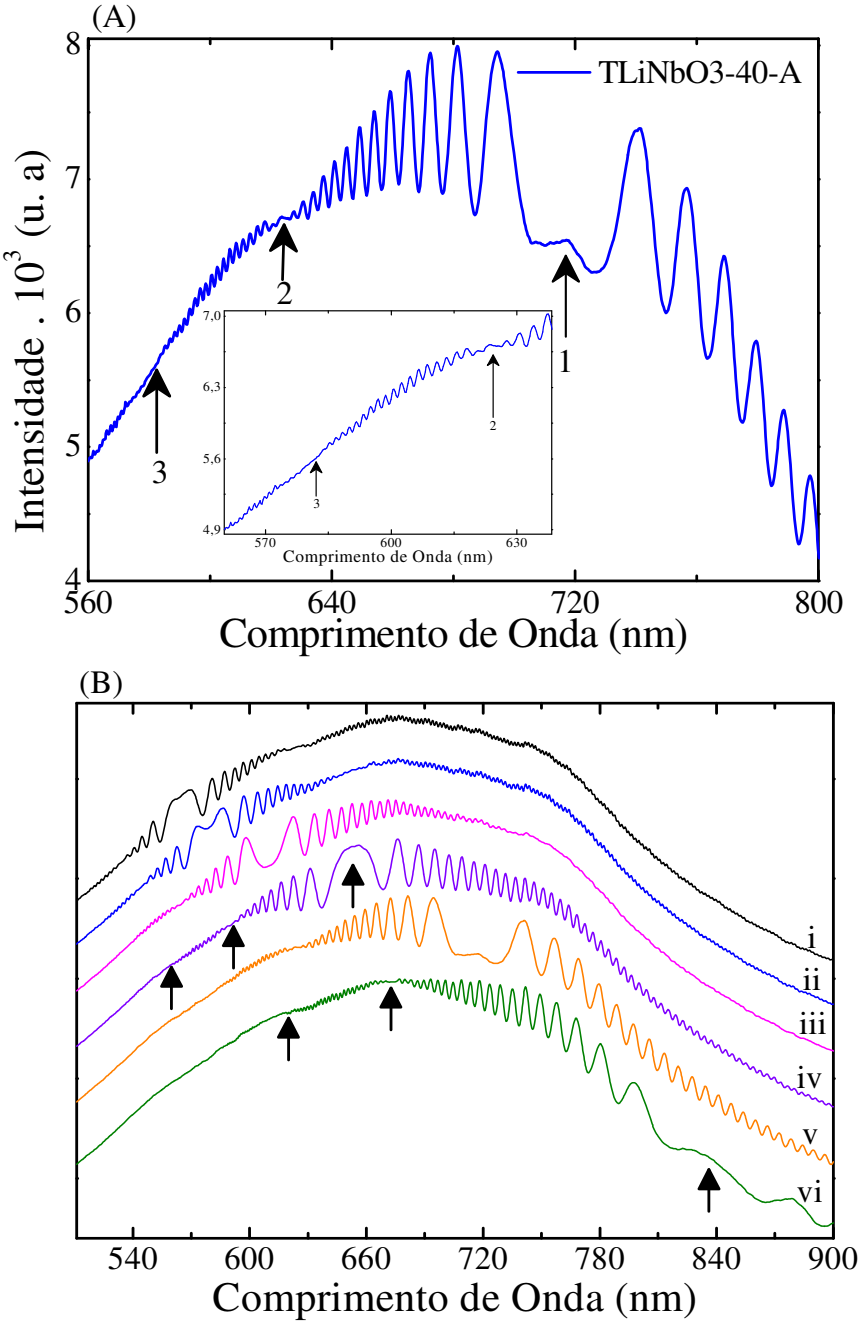
Figura 18 - Padrão de interferência para amostra TLiNbO3, com comprimento de equalização em aproximadamente 700 nm.



Fonte: Dados da pesquisa do autor.

Para a amostra não tratada foi verificado o deslocamento de apenas um comprimento de onda de equalização, como mostrado na Figura 18. No entanto, para as amostras polarizadas verificamos que além do λ_0 que sempre aparece no interferograma, surgem também mais dois λ_0, que se deslocam quando acionamos o micro-posicionador. Tais λ's podem ser atribuídas, ao eixo ordinário e extraordinário da camada polarizada que se forma na superfície do vidro tratado, uma vez que a indução da polarização também induz uma birrefringência. Na Figura 19 (A), observamos a presença dos três λ_0 no interferograma.

Figura 19 - Padrão de interferência para amostra TLiNbO3-40A. Mostrando três comprimentos de onda de equalização (A) e o deslocamento dos comprimentos de onda de equalização (B), conforme mudança no caminho óptico do braço 1 do interferômetro de 1494 µm (i), 1472 µm (ii), 1444 µm (iii), 1403 µm (iv), 1356 µm (v), e 1300 µm (vi).



Fonte: Dados da pesquisa do autor.

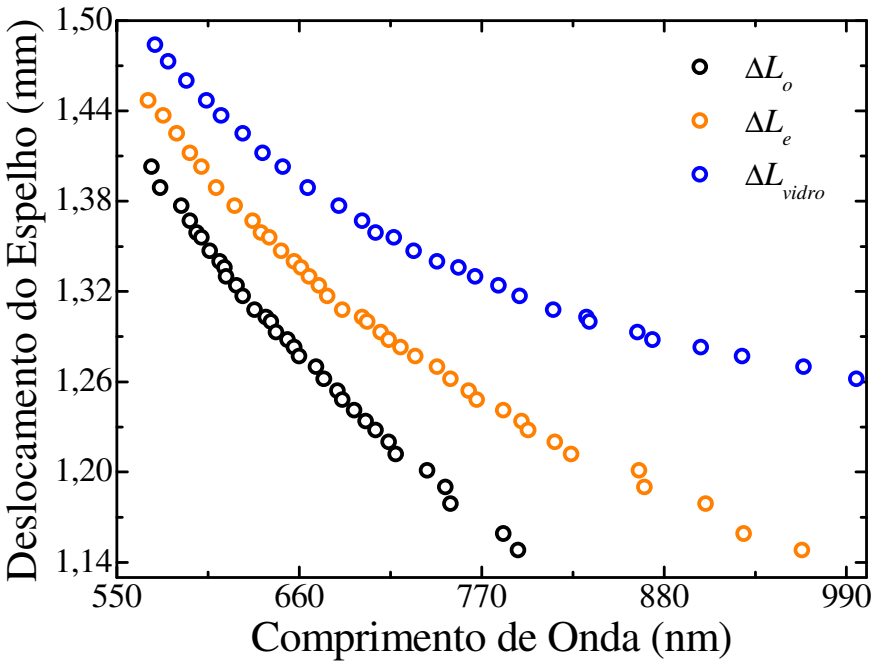
De outro modo, a Figura 19 (B) ilustra o padrão de interferência para diferentes posições ocupadas pelo espelho móvel E_1, ou seja, o padrão de interferência para diferentes caminhos ópticos Δ_1 percorridos pelo feixe de luz branca. Nesta mudança de caminho óptico vê-se claramente que os comprimentos de onda de equalização se deslocam como indicam as

setas na figura. Quanto maior o valor do deslocamento ajustado, menor o comprimento de onda de equalização.

Como supracitado, há um deslocamento do λ_0 conforme altera-se a posição do espelho móvel E_1. Isto faz com que, a cada nova posição deste espelho, tenhamos um novo comprimento de onda a qual o comprimento dos braços do interferômetro sejam idênticos. De modo que, a diferença de caminho óptico entre os feixes na saída do interferômetro seja; $(\Delta_2 - \Delta_1) = 2(L_2 - L_1) - 2t[N(\lambda) - 1]$, com t sendo a espessura da amostra e $N(\lambda)$ o índice de refração de grupo, que é para uma diferença de caminho óptico igual a zero, $N(\lambda_0) = 1 + \Delta L(\lambda_0)/t$, na qual $\Delta L(\lambda_0)$ é a diferença entre a posição do espelho em uma quebra de fase específica com relação a posição L_0 sem a amostra.

Nós realizamos as medidas do deslocamento do espelho com o auxílio do micro-posicionador, e para cada posição anotávamos o valor de λ_0. Os dados obtidos nos mostram que o λ_0 no padrão de interferência, variou entre 570 nm até 990 nm. No entanto, nota-se na Figura 19 (B) que para os λ_0 referentes ao eixo ordinário e extraordinário da camada polarizada a resolução espectral do padrão de interferência não nos permitiu obter deslocamentos para λ's maiores que 792 e 964 nm, respectivamente. A Figura 20 ilustra o deslocamento do espelho E_1 em função do comprimento de onda de equalização, para o vidro ΔL_{vidro}, e para a camada polarizada ΔL_o e ΔL_e.

Figura 20 - Deslocamento do espelho em função do comprimento de onda para amostra TLiNbO3-40A, mostrando o deslocamento devido ao vidro e à camada polarizada.



Fonte: Dados da pesquisa do autor.

Esse resultado concorda com o esperado para amostras birrefringentes. P Hlubina *et. al.* utilizaram a interferometria de luz branca para avaliar a dispersão do índice de refração de grupo de um cristal de quartzo, onde mediram o λ de equalização em função do deslocamento do espelho, como mostrado na Figura 20, e verificaram a existência de dois λ_0 que corresponde ao eixo ordinário e extraordinário[50].

4 SUSCEPTIBILIDADE ÓPTICA NÃO-LINEAR DE 2ª ORDEM

4.1 Introdução a Óptica Não-linear

Fenômenos ópticos não-lineares da matéria só podem ser observados quando fazemos uso de uma radiação luminosa intensa. Deste modo, o desenvolvimento desta área aconteceu somente após o advento do laser de Rubi em 1960 por Maiman, porque tipicamente só um laser seria suficientemente intenso para modificar as propriedades ópticas de um material[62, 63].

O primeiro estudo em óptica não-linear, após o advento do laser foi realizado por P. Franken e colaboradores em 1961, que visualizaram o efeito de geração de segundo harmônico em um cristal de quartzo[64]. Desde então vários efeitos tem sido investigados e monitorados numa grande variedade de materiais.

É bem sabido que a radiação luminosa é representada por dois campos ortogonais, elétrico $\vec{E}(\vec{r},t)$ e magnético, que propagam pela matéria conforme a Eq. (1), que é a equação de uma onda eletromagnética, escrita a partir das leis de Maxwell do eletromagnetismo como:

$$\nabla^2\vec{E}(\vec{r},t)-\frac{1}{c^2}\frac{\partial^2\vec{E}(\vec{r},t)}{\partial t^2}=\frac{1}{\varepsilon_0 c^2}\frac{\partial^2\vec{P}(\vec{r},t)}{\partial t^2} \tag{1}$$

na qual, c e ε_0 são a velocidade da luz e a permissividade no vácuo, respectivamente. $\vec{P}(\vec{r},t)$ é o momento de dipolo por unidade de volume, ou a polarização de um material sob influência de uma onda eletromagnética. O lado esquerdo corresponde a equação de ondas para a propagação da luz no vácuo, e o lado direito a interação do campo elétrico com o meio[65].

Na óptica linear a polarização depende linearmente da intensidade do campo elétrico, sendo descrita por:

$$\vec{P}(t)=\varepsilon_0\chi^{(1)}\vec{E}(t) \tag{2}$$

sendo $\chi^{(1)}$ conhecido como a susceptibilidade elétrica linear do meio.

No caso não-linear, quando o campo elétrico é suficientemente intenso, a polarização em função do campo elétrico deve ser expandida em uma série de potência:

$$\vec{P}(t)=\varepsilon_0\left[\chi^{(1)}\vec{E}(t)+\chi^{(2)}\vec{E}^2(t)+\chi^{(3)}\vec{E}^3(t)+...\right] \tag{3}$$

na qual, $\chi^{(2)}$ e $\chi^{(3)}$ são as susceptibilidades ópticas não-lineares de segunda e terceira ordem, respectivamente, que definem o grau de não linearidade da resposta do meio ao campo

aplicado. A ordem de magnitude para as susceptibilidades são de aproximadamente 10^{-2}, 10^{-12} m/V e 10^{-22} m^2/V^2, para $\chi^{(1)}$, $\chi^{(2)}$ e $\chi^{(3)}$, respectivamente[48].

De outro modo, a Eq.(3) que descreve a polarização total de um meio dielétrico sujeito a campo elétrico externo pode ser reescrita como:

$$\vec{P}(t) = \vec{P}^{(1)} + \vec{P}^{(NL)} \tag{4}$$

na qual, $\vec{P}^{(1)}$ representa a contribuição da polarização linear e, $\vec{P}^{(NL)}$ da polarização não linear. Assim, a Eq. (1) incluindo o termo não linear da polarização fica:

$$\nabla^2 \vec{E}(\vec{r},t) - \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2 \vec{E}(\vec{r},t)}{\partial t^2} = \frac{1}{\varepsilon_0 c^2}\frac{\partial^2 \left(\vec{P}^{(1)} + \vec{P}^{(NL)}\right)}{\partial t^2} \tag{5}$$

Separando os termos lineares e não-lineares da polarização na Eq.(5), e considerando que a susceptibilidade óptica linear está relacionada a constante dielétrica $\varepsilon^{(1)}$ por:

$$\varepsilon^{(1)} = 1 + \chi^{(1)} \tag{6}$$

Portanto, a equação de onda pode ser reescrita como:

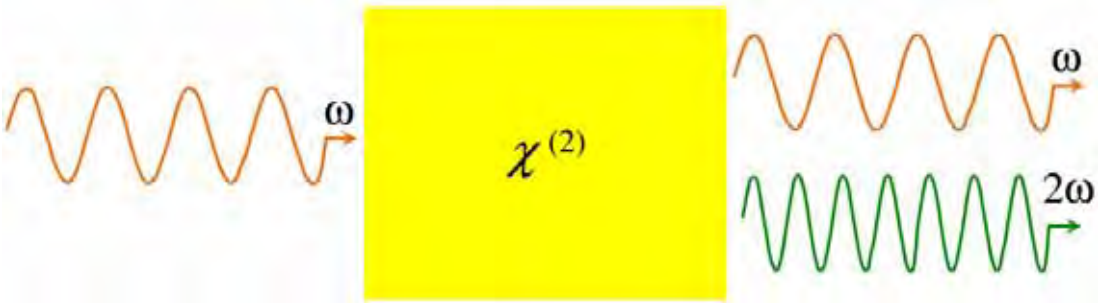
$$\nabla^2 \vec{E}(t) - \frac{\varepsilon^{(1)}}{c^2}\frac{\partial^2 \vec{E}(t)}{\partial t^2} = \frac{1}{\varepsilon_0 c^2}\frac{\partial^2 \vec{P}^{(NL)}}{\partial t^2} \tag{7}$$

4.2 Efeitos Ópticos Não-lineares de Ordem Dois

Nesta seção destacamos algumas propriedades ópticas não lineares que estão associadas à susceptibilidade óptica não linear de segunda ordem $\chi^{(2)}$, que é a principal ênfase deste trabalho.

A GSH é o processo não linear coerente mais simples. A Figura 22 ilustra o processo de GSH, que consiste em irradiar um meio que possua susceptibilidade não linear de segunda ordem com uma radiação luminosa de comprimento de onda λ (frequência fundamental ω), e detectar após passar pelo meio não linear um comprimento de onda que é metade do λ incidente, ou seja, o dobro da frequência fundamental incidente, 2ω. A eficiência desse fenômeno depende do material utilizado e da intensidade da radiação incidente[67].

Figura 21 - Processo de geração de segundo harmônico.



Fonte: Adaptado de Boyd (2008)[63].

Se o material que possui susceptibilidade óptica não-linear de segunda ordem $\chi^{(2)}$ é submetido a radiação eletromagnética cujo campo elétrico obedece à função:

$$\vec{E}(t) = Ee^{-i\omega t} + E^* e^{i\omega t} \tag{8}$$

na qual, ω é a frequência de oscilação da radiação eletromagnética, E a amplitude do campo elétrico, e E^* o seu complexo conjugado. Substituindo a Eq.(8) na Eq.(3) teremos uma polarização não-linear de segunda ordem que surge no material dado por:

$$\vec{P}_{2\omega}(t) = \varepsilon_0 \left[2\chi^{(2)} EE^* + \left(E^2 e^{-i2\omega t} + E^{*2} e^{i2\omega t} \right) \right] \tag{9}$$

O primeiro termo do lado direito da Eq.(9) não apresenta nenhuma contribuição para com a GSH, ou seja, nenhuma contribuição para geração de uma radiação luminosa. De acordo com R. Boyd[63], este termo está relacionado a retificação óptica, ou seja, a gravação de um campo elétrico dc dentro do cristal não linear. Por outro lado, o segundo termo é a contribuição de uma onda com frequência 2ω, que contribui para a GSH.

Materiais geradores de segundo harmônico são aplicados geralmente em sistemas laser com a intenção de se produzir radiação luminosa visível de alta potência, e também em dispositivos eletro-ópticos, como chaveadores ópticos, moduladores de amplitude e de fase[68]. Outra importante aplicação da geração de segundo harmônico é a microscopia não-linear, principalmente porque o efeito não-linear fornecer uma melhora na resolução transversal e longitudinal das imagens. A resolução é aprimorada devido o processo de GSH ser mais eficiente na região de máxima intensidade do foco de um feixe laser[63].

Além disso, podemos citar também os processos não-lineares de segunda ordem de geração de soma e diferença de frequência, que superficialmente são bastante semelhantes, e podem ser aplicados na produção de radiação luminosa sintonizável na região espectral do ultravioleta, bem como na amplificação paramétrica óptica[63]. O processo de soma de frequência consiste na incidência de radiação luminosa de frequência ω_1 e ω_2

simultaneamente no meio não-linear, resultando em uma terceira frequência que é $\omega_3=\omega_1+\omega_2$. Já a diferença de frequência gera uma radiação luminosa $\omega_3=\omega_1-\omega_2$.

O efeito Pockels, também relacionado a $\chi^{(2)}$, ou seja, descrito a partir de uma polarização não-linear de ordem 2, corresponde a um efeito eletro-óptico linear, na qual verifica-se a variação do índice de refração do material quando sujeito a aplicação de campo elétrico externo. Portanto, o efeito acontece somente em cristais, ou em meios anisotrópicos, sem simetria de inversão macroscópica. O efeito Pockels foi observado em 1893 por Röntgen e Kundt em quartzo e, após o advento do laser em 1960, Pockels estudou fisicamente o efeito e provou sua existência[68]. A anisotropia do material dá origem ao fenômeno da birrefringência, ou seja, o campo elétrico $\vec{E}$ de uma onda eletromagnética é decomposto em duas componentes, que se propagam com velocidades diferentes. Essas componentes dão origem a dois índices de refração, chamados de ordinário (n_o) e extraordinário (n_e). A birrefringência é dada por:

$$\Delta n = \frac{n_0^3 r E}{2} \tag{10}$$

sendo, n_0 o índice de refração linear, E o módulo do campo elétrico aplicado e r o coeficiente eletro-óptico que dá a resposta do material à aplicação de um campo elétrico externo[64]. De outro modo, encontrando uma relação entre a birrefringência e a polarização não-linear de segunda ordem, pode-se escrever:

$$r = \frac{2\chi^{(2)}}{n_0^4} \tag{11}$$

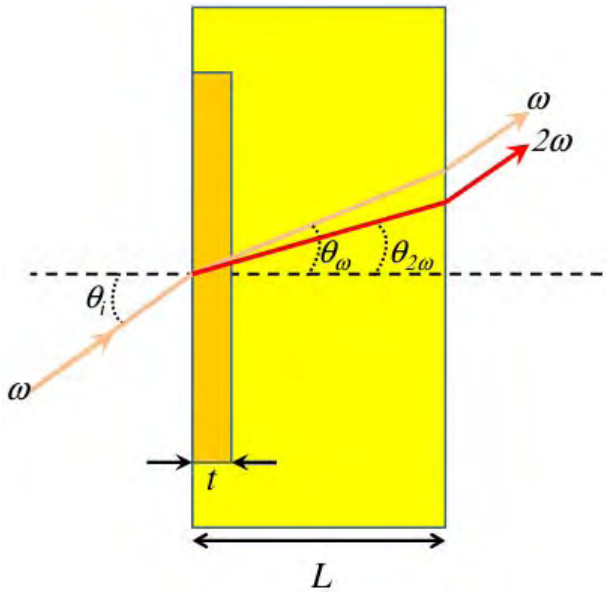
A mudança no índice de refração é muito pequena mais tem efeitos apreciáveis. Dispositivos baseados no efeito Pockels podem ser obtidos, e aplicados em diferenciadas situações, principalmente na área de telecomunicações e processamento óptico de sinais, como por exemplo, lentes de índice de refração variável e foco controlado, retardadores ópticos dinâmicos, chaves eletro-ópticas, moduladores de fase e amplitude[69]. Muitos materiais são investigados quanto as suas propriedades eletro-ópticas, dentre eles, cristais orgânicos e inorgânicos, como KDP (*Potassium Dihydrogen Phosphate*) e $LiNbO_3$, bem como materiais poliméricos, com coeficientes eletro-ópticos da ordem de 50 pm/V[70].

4.3 Franjas de Maker – Fundamentos Teóricos

Um método amplamente utilizado para medir coeficientes ópticos não-lineares de materiais, com casamento de fase ou não, foi proposto por P. D. Maker *et. al.* em 1962[71]. O método consiste na variação do ângulo de incidência da radiação laser sob uma superfície plana de um meio óptico não-linear com faces paralelas. A intensidade do harmônico gerado, e transmitido é encontrada por uma oscilação periódica.

A Figura 23 ilustra a incidência de um feixe laser de frequência fundamental ω sob a superfície de uma amostra de espessura L tratada termoeletricamente, com uma camada polarizada de espessura t. O feixe ω incide na superfície polarizada da amostra com um ângulo θ_i com relação à normal desta superfície. Ao incidir no meio não-linear verificamos a refração do feixe fundamental ω e também do harmônico gerado 2ω, que fazem ângulos θ_ω e $\theta_{2\omega}$, com relação ao eixo z (linha pontilhada), respectivamente. A propagação dos feixes ω e 2ω transmitidos no interior do material se dá em ângulos ligeiramente diferentes obedecendo a Lei de Snell.

Figura 22 - Propagação do feixe fundamental (ω) e do segundo harmônico gerado (2ω) na amostra de vidro polarizada termoeletricamente.



Fonte: Adaptado de Jerphagnon e Kurtz (1970)[72].

A intensidade do segundo harmônico gerado é dada por:

$$I_{2\omega} = A\left(\theta, n_{\omega}, n_{2\omega}, d_{eff}^{(2\omega)}, I_{\omega}\right)\sin^2\left[\frac{2\pi t}{\lambda}\left(n_{\omega}\cos\theta_{\omega} - n_{2\omega}\cos\theta_{2\omega}\right)\right] \quad (12)$$

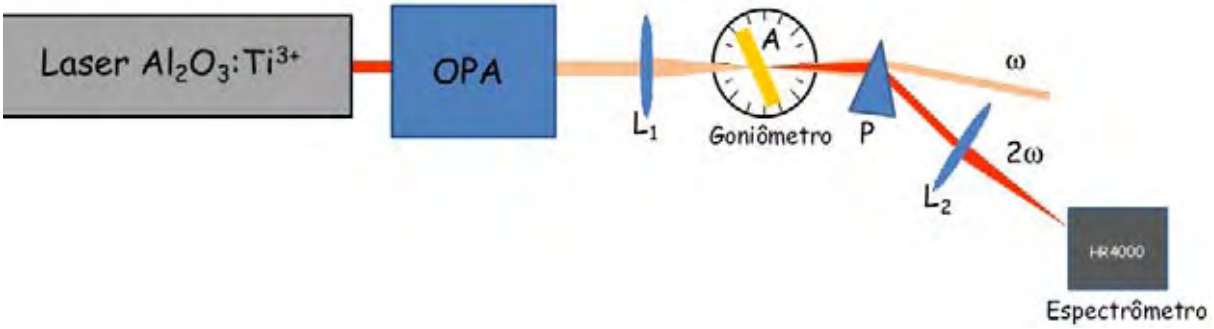
sendo, a amplitude (A) dependente, dos índices de refração da onda fundamental (n_{ω}), e do segundo harmônico gerado ($n_{2\omega}$), bem como, da intensidade do feixe fundamental (I_{ω}), do coeficiente óptico não-linear efetivo do harmônico gerado ($d_{eff}^{(2\omega)}$), espessura da amostra (t) e comprimento de onda fundamental (λ).

Além disso, existe também uma dependência angular que está ligada as reflexões e transmissões nas interfaces do material. Para mais detalhes, J. Jerphagnon e S. K. Kurtz apresentam uma minuciosa revisão matemática sobre o método de franjas de Maker, e mostram sua aplicação em cristais uniaxiais e meios isotrópicos não absorvedores[72].

4.4 Procedimento Experimental

A configuração experimental utilizada para medir a geração de segundo harmônico nos vidros teluritos é mostrada na Figura 24. O aparato consiste em um laser pulsado de Ti^{3+}: Al_2O_3 da Clark MXR, Inc. modelo CPA-2001, emitindo em 775 nm com pulsos de 150 fs de largura e taxa de repetição de 1 kHz, que excita um amplificador paramétrico óptico (OPA) TOPAS–4/800–FS, que pode selecionar comprimentos de onda (λ) de 460 à 2600 nm. Neste trabalho utilizamos como λ fundamental 1300 nm, com uma potência de saída entre 0,2 e 0,9 mW. A radiação laser é focada por uma lente L_1 (f=6 cm) na posição da amostra. Vale destacar que a amostra estava posicionada sob um goniômetro, que permitia variar o ângulo de incidência com relação ao feixe fundamental. Com a amostra inclinada em ~ 35° verificamos que o feixe fundamental depois de passar pela amostra tratada gerou o segundo harmônico óptico em 650 nm, e em seguida utilizamos um prisma para separar o feixe fundamental do segundo e terceiro harmônicos gerados. O feixe de segundo harmônico gerado é focado por uma lente L_2 (f=5 cm) e acoplado na entrada de um espectrômetro HR-4000 da Ocean Optics. Os resultados foram coletados com a amostra posicionada no foco de L_1.

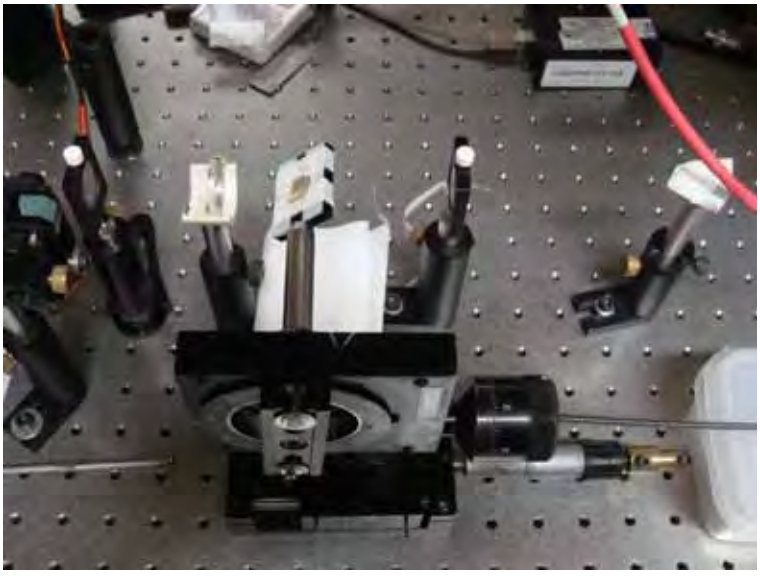
Figura 23 - Configuração Experimental para medidas de GSH em função da posição com relação ao foco. Na qual L_1=lente com foco de 6 cm, L_2= lente com foco de 5 cm, P=prisma, e A=amostra.



Fonte: Dados da pesquisa do autor.

Medidas do segundo harmônico gerado em função do ângulo de incidência da radiação fundamental foram realizadas desde -60° até 60° de inclinação da amostra. A Figura 25 mostra a fotografia de parte da configuração experimental utilizada nesta etapa, na qual podemos ver da esquerda para a direita uma lente, filtro para o visível, amostra posicionada sob o porta-amostra, que está colocado no eixo de rotação do goniômetro, seguida por uma segunda lente e depois pelo prisma.

Figura 24 - Fotografia de parte da configuração experimental utilizada na determinação da GSH em função do ângulo.



Fonte: Dados da pesquisa do autor.

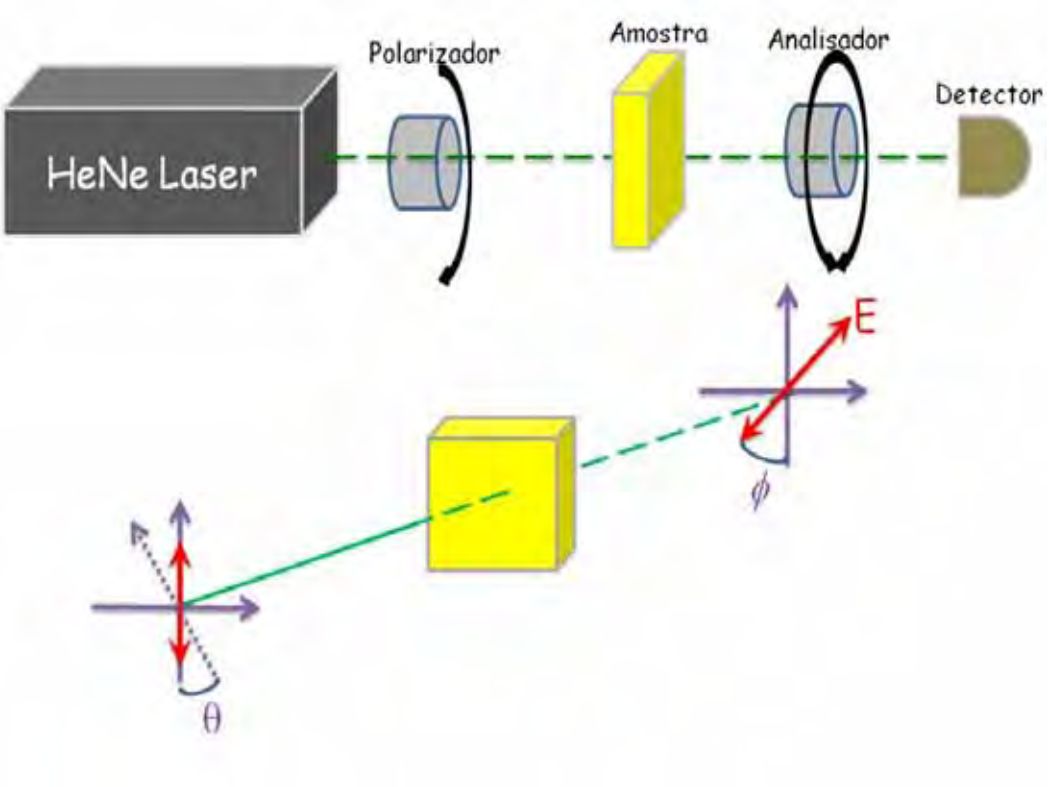
Investigou-se também, a birrefringência induzida nos vidros teluritos após o tratamento de polarização termoelétrica, bem como a determinação do coeficiente eletro-

óptico. Para determinar este parâmetro óptico do material utilizamos um método conhecido como polarimetria, ou ainda, método polarimétrico. A técnica consiste em medir a transmissão da luz que sofre uma mudança de fase induzida pela amostra anisotrópica.

Medidas da birrefringência induzida por polarização termoelétrica foram realizadas utilizando a configuração experimental ilustrada na Figura 26. Um feixe laser não polarizado, HeNe da Coherent®, emitindo em 543,8 nm, passa por um polarizador (*P*) Glan-thompson, que transmite luz linearmente polarizada. À frente deste, um analisador (*A*) é posicionado alinhado a *P*, de modo que, a luz seja transmitida com máxima intensidade, e então focada por uma lente no detector. Para calibrar o experimento, giramos o analisador de 360°, e verificamos a variação senoidal do sinal transmitido, apresentando máximos e mínimos de transmissão. Após a calibração, posicionamos a amostra birrefringente entre *P* e *A*, e com o polarizador fixo no ângulo de zero grau, fez-se uma varredura de 360° (ϕ) com o analisador. Em seguida, giramos *P* para um ângulo θ, e efetuávamos uma nova varredura completa ϕ com o analisador. Esta medida foi realizada variando θ de 0° à 180° em passos de 20°. O analisador é girado por um motor de passos, acionado por um microprocessador (Basic stamp®), que também coleta os dados por um software programado na linguagem Basic.

O detalhe da Figura 26, abaixo da configuração experimental do método polarimétrico, mostra como seria o vetor campo elétrico, em vermelho, linearmente polarizado, depois de passar pelo polarizador e após ter passado pela amostra, que causará outra polarização na luz, para então incidir no analisador com uma polarização elíptica.

Figura 25 - Configuração experimental do método polarimétrico, utilizado para determinar a birrefringência e coeficiente eletro-óptico do vidro polarizado termoeletricamente [v] .



Fonte: Dados da pesquisa do autor.

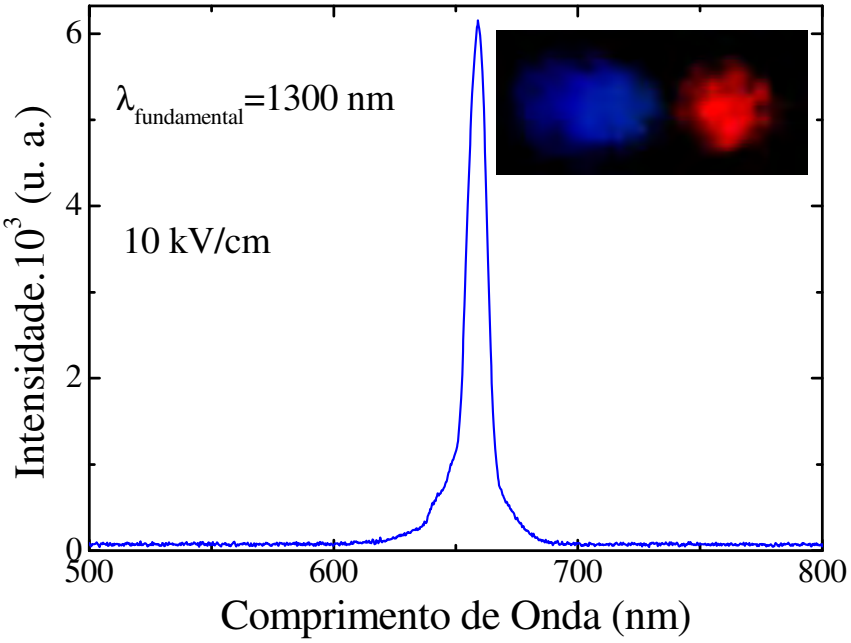
4.5 Resultados e Discussão

A geração de segundo harmônico na amostra de vidro telurito TLiNbO3-40 tratada termoeletricamente, com T_P=250 °C e um campo E_{dc} de 10 kV/cm, foi medida seguindo o procedimento descrito no item anterior. Primeiramente, observamos visualmente a GSH variando o ângulo da amostra com relação à incidência do feixe laser fundamental $\lambda_{fundamental}$=1300 nm. Verificamos que, para ângulos de inclinação da amostra entre 30° e 50° com relação ao feixe incidente, a GSH era facilmente observada, juntamente com a geração do terceiro harmônico. Para uma inclinação de ~ 35° verificamos uma GSH mais intensa, posicionando a amostra nessa inclinação com relação ao feixe incidente e, exatamente no foco da lente L_1 realizamos uma medida do perfil do segundo harmônico gerado. A Figura 26 ilustra um perfil espectral para a amostra tratada, na qual podemos notar uma estreita largura de banda espectral da ordem de 8,7 nm, o que sugere o processo de duplicação paramétrica da

[v] Este estudo é parte do projeto de iniciação científica (PIBIC-UEMS) desenvolvido no GEOF-UEMS pelo acadêmico Claudio Yamamoto Morassuti, com o título: “Caracterização de Vidros Teluritos Polarizados para Geração de Segundo Harmônico”.

frequência[73]. O *inset* da Figura 26 mostra a fotografia do anteparo distante da amostra, na qual se podem ver pontos luminosos, azul e vermelho, que correspondem a geração do terceiro e segundo harmônico, respectivamente.

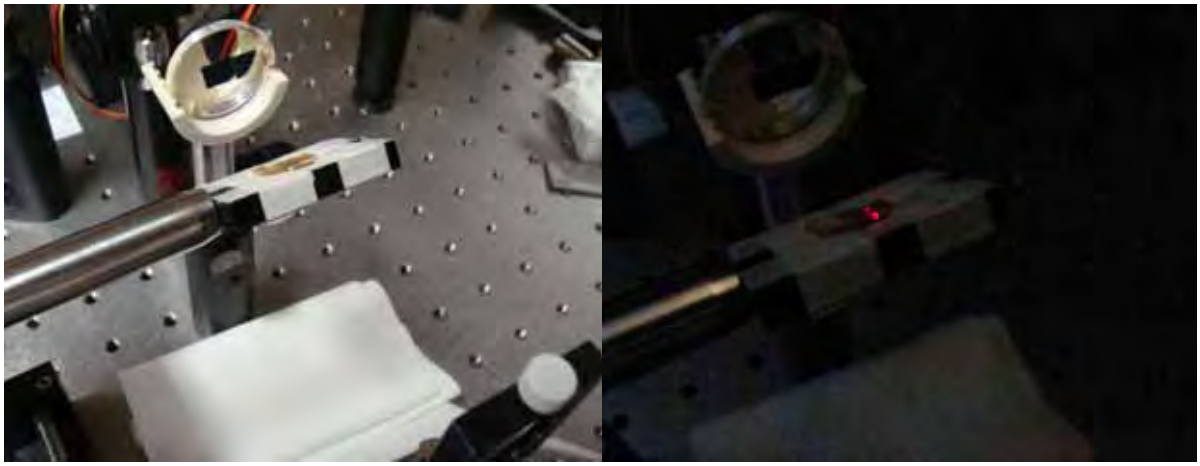
Figura 26 - Perfil do Segundo Harmônico Gerado para amostra TLiNbO3-40 tratada.



Fonte: Dados da pesquisa do autor.

A Figura 27 ilustra a geração de segundo harmônico da amostra TLiNbO3-40-A, quando inclinada de aproximadamente 40° e a radiação de frequência fundamental ω incidindo em uma das bordas da amostra, de modo que, é possível visualizar na borda contraria a re-irradiação do segundo harmônico gerado 2ω. A GSH se torna mais intensa nesta imagem devido a amostra servir como guia de onda, ou seja, aumentando o comprimento de geração de segundo harmônico muito mais fótons de frequência 2ω são gerados.

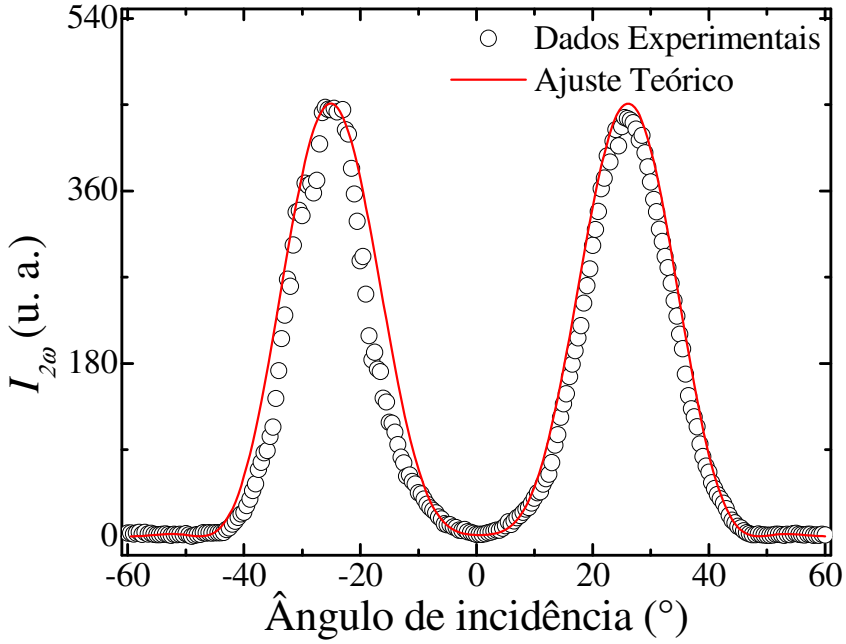
Figura 27 - Fotografia da amostra inclinada, gerando segundo harmônico (650 nm) em uma de suas bordas.



Fonte: Dados da pesquisa do autor.

Além disso, realizamos a medida da GSH em função do ângulo da amostra com relação à incidência, como descrito no item 4.3. A Figura 28 ilustra a GSH do $\lambda_{fundamental}$ de 1300 nm em função do ângulo, de -60° à 60°. É possível notar que a intensidade de segundo harmônico gerado apresenta um aumento aproximadamente exponencial atingindo um máximo em ~ 30°, em seguida, voltando a diminuir para ângulos maiores. Para ângulos negativos verificamos o mesmo comportamento, indicando boa simetria para com os ângulos positivos, conforme esperado pela teoria proposta por P. Maker *et. al.*[71]. Os dados experimentais foram bem ajustados pela curva teórica obtida através da Equação (12).

Figura 28 - GSH em função do ângulo incidência da radiação fundamental ω sob a amostra tratada termoeletricamente TLiNbO3-40A. O ajuste teórico foi realizado com a Equação (12).



Fonte: Dados da pesquisa do autor.

A variação do segundo harmônico gerado em função do ângulo de incidência da frequência fundamental ω apresenta concordância com resultados obtidos para outras matrizes vítreas. K. Tanaka *et. al.*[47] e A. Narazaki *et. al.*[9] mostraram que para os vidros $90TeO_2+10Nb_2O_5$ e $70TeO_2+30ZnO$, polarizados termoeletricamente à 250 e 280°C por 20 e 30 minutos com um campo dc aplicado de 3 e 4 kV, respectivamente, foi verificado um aumento do sinal de segundo harmônico gerado em função do ângulo de incidência, com máximo em ~ 40° para ambos os vidros. Além disso, é reportado por K. Tanaka *et. al.*[47] que a adição de Li_2O na matriz vítrea com TeO_2 e Nb_2O_5, favoreceu um aumento da ordem de 2 vezes na intensidade do SH gerado.

A partir do ajuste teórico obtivemos os parâmetros indicados na Tabela 5, na qual A indica a amplitude do segundo harmônico gerado, t a espessura da camada polarizada, n_ω e $n_{2\omega}$ os índices de refração para a frequência fundamental ω e a frequência duplicada 2ω, respectivamente. Contudo, não podemos realizar uma comparação entre os valores obtidos para a geração do segundo harmônico, pois as condições de tratamento nas quais obtivemos a geração do segundo harmônico, não seguiram um padrão, ou seja, para comparação quantitativa dos parâmetros de ajuste por franjas de Maker entre as diferentes condições de tratamento, deveríamos ter parâmetros de tratamento fixos e uma variável. No entanto, qualitativamente vale destacar que a observação da GSH para a amostra TLiNbO3-40-A, que

apresentou maior amplitude de GSH através do ajuste com a Equação (12), é facilmente observada quando submetida ao procedimento descrito anteriormente. Tal evidência experimental se dá para qualquer posição ocupada pelo feixe fundamental dentro da região de tratamento termoelétrico.

Tabela 5 - Parâmetros de ajuste pela equação de franjas de Maker, para as amostras que geraram segundo harmônico.

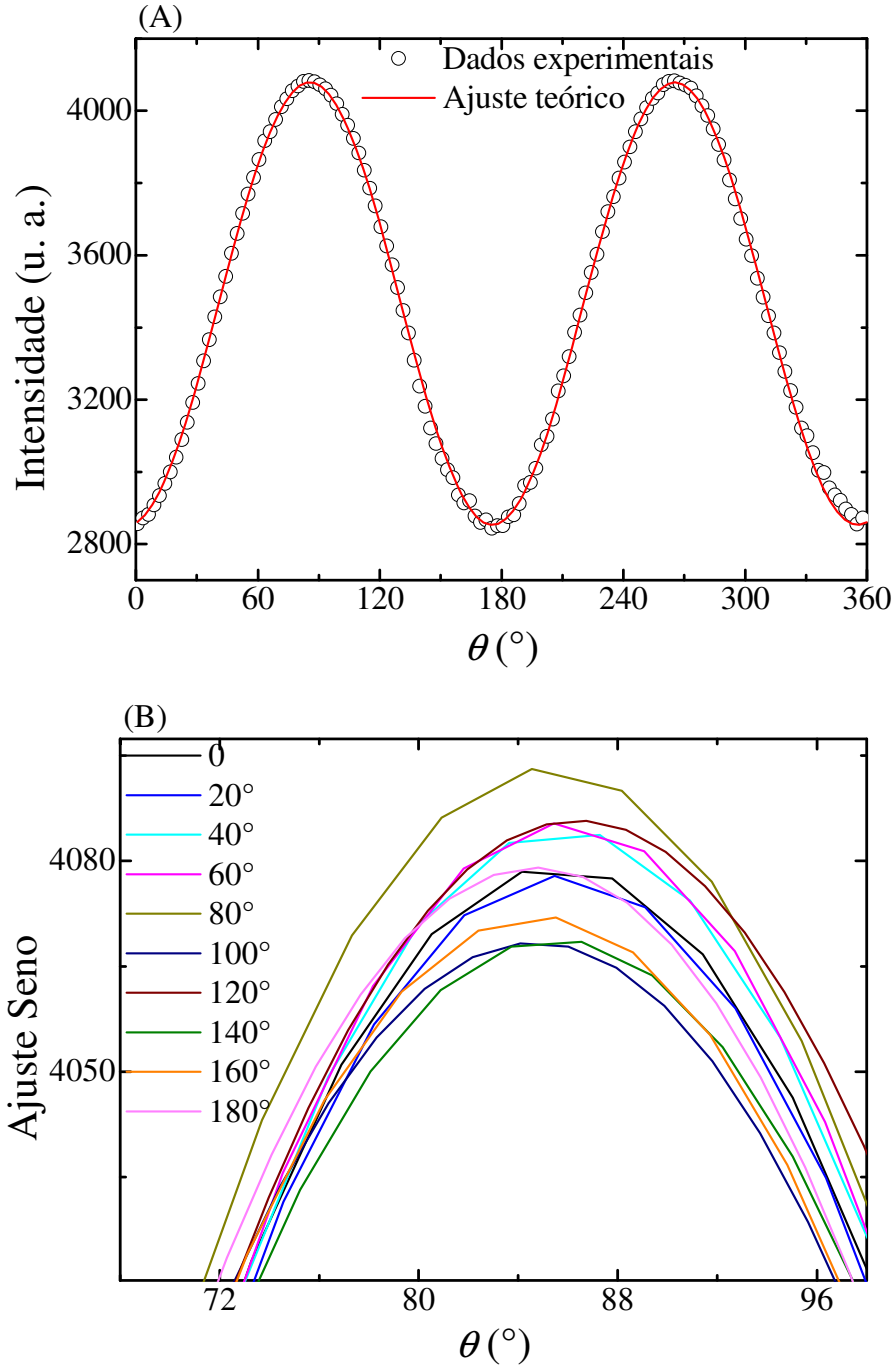
Propriedades	**TLiNbO3-40A**	**TLiNbO3-40B**	**TLiNbO3-40C**	**TLiNbO3-40D**
A	234	116	54	53
t (μm)	45,4±0,5	52,6±0,2	41,3±0,3	47,7±0,3
n_ω	2,030±0,004	2,054±0,003	2,00±0,02	2,012±0,003
$n_{2\omega}$	2,170±0,004	2,180±0,004	2,14±0,02	2,160±0,003

Fonte: Dados da pesquisa do autor.

Determinamos a birrefringência das amostras polarizadas utilizando o método polarimétrico, conforme descrito no item 4.4 deste trabalho. Para cada ângulo de polarização da radiação incidente foi coletada uma curva da intensidade de radiação transmitida em função do ângulo do analisador, que dá uma volta completa de 360° em todas as medidas. A Figura 31 (A) ilustra uma curva de intensidade em função do ângulo θ do analisador para a amostra Ag4TL-A e uma polarização de entrada de 0°. Fez-se o ajuste dos pontos experimentais por uma função seno, a fim de mostrar detalhadamente a intensidade máxima próximo de 90°. Do mesmo modo, girava-se o polarizador para diferentes ângulos em passos de 20° até o máximo de 180°, para obtermos curvas semelhantes a apresentada na Figura 31 (A), com diferente grau de polarização de entrada.

Obtidos os gráficos de intensidade em função do ângulo θ do analisador para cada polarização de entrada com ângulo ϕ, fez-se a sobreposição das curvas resultantes, conforme ilustrado na Figura 31 (B), para avaliarmos o grau de defasagem provocado pela anisotropia induzida na amostra vítrea por polarização termoelétrica. A defasagem foi avaliada na intensidade máxima do pico centrado em aproximadamente 90°.

Figura 29 - Intensidade de luz transmitida em função do angulo θ do analisador. Para polarização de entrada ϕ=0° (A), e a sobreposição para diferentes ϕ's (B).



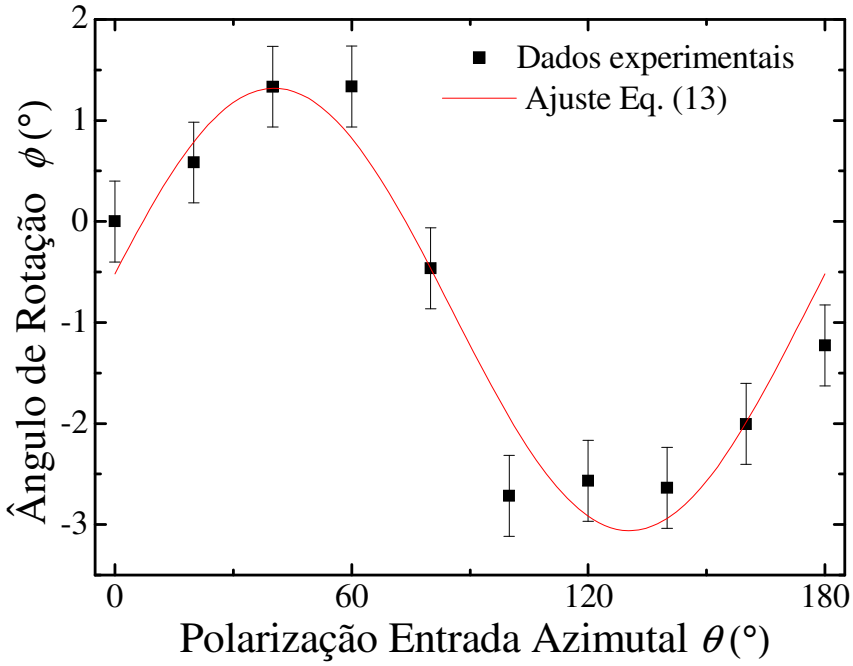
Fonte: Dados da pesquisa do autor.

É ilustrada na Figura 30, a variação do ângulo ϕ em função do ângulo de polarização de entrada θ para λ=543 nm, ou seja, a defasagem dos ajustes senoidais exibidas na Figura 31 (B) devido a mudança do ângulo de polarização, ou ainda, a rotação da polarização devido a birrefringência induzida na amostra. A Figura 30 mostra que a mudança de ϕ é periódica com θ, obedecendo a seguinte relação:

$$\phi = Asen\left(2\theta + B + 2m\pi\right) + \theta_0 \qquad (13)$$

sendo, *A* o ângulo máximo de rotação quando o plano de polarização da luz incidente coincide com o bi-setor de dois eixos, *B* o azimute dos eixos birrefringentes, e *m* um número inteiro, que corresponde a mudança de fase[74, 75].

Figura 30 - Rotação da polarização da amostra em função do ângulo de polarização de entrada. Amostra Ag4TL polarizada.



Fonte: Dados da pesquisa do autor.

Utilizando a Equação (13), fez-se o ajuste dos dados experimentais (círculos) como pode ser visto na Figura 32, para a amostra Ag4TL-A, que foi tratada por polarização termoelétrica numa T_p= 290 °C, E_{dc}= 30 kV/cm, em t_p= 60 minutos. Os parâmetros obtidos pelo ajuste teórico estão contidos na figura. O parâmetro A de acordo com S. Murai *et. al.*[76] possui uma relação com a birrefringência dada por, $A = \frac{\pi \Delta n\, d}{\lambda}$, na qual, *d* é a espessura da amostra e Δn a birrefringência induzida na amostra. Uma vez conhecida a espessura da amostra (*d*= 1,05 mm), o comprimento de onda de excitação λ= 543,5 nm, bem como, o parâmetro de ajuste (A= 2,19°), determinamos a birrefringência do vidro Ag4TL-A (Δn= 3,6 x 10^{-4}). O valor de Δn obtido é coerente com a birrefringência de guias de onda formadas em vidros de sílica por laser de femto-segundos, com Δn ~2x10^{-4}. Neste mesmo trabalho, L. Fernandes *et. al.* citam que baixos valores de birrefringência, como obtido para nossos vidros

polarizados termoeletricamente, são bastante interessantes para sistemas de comunicações ópticas, a fim de reduzir a dispersão dos modos de polarização[77].

Uma vez que a existência das nanopartículas de prata não foi evidenciada por absorção óptica no visível e nem por microscopia eletrônica de varredura, é possível que a birrefringência surja devida um *stress* térmico causado durante o processo de polarização via efeito de *stress* óptico[75]. O efeito birrefringente seria drasticamente melhorado se fosse confirmada a presença da ressonância plasmônica de superfície localizada para as nanopartículas de prata presentes no material.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A otimização do procedimento de polarização termoelétrica, a fim de obter amostras com boa qualidade óptica após o tratamento, sem trincas ou cristalização que tornava a região do eletrodo praticamente opaca, nos conduziu a realização de vários tratamentos em diferentes condições, ou configurações do aparato experimental apresentado anteriormente. Uma das principais mudanças está relacionada a conformação das bordas do eletrodo, para evitar a cristalização ramificada, que fora a precursora para trincar as amostras em vários pedaços, e também a utilização de lamínulas de laboratório como elétrodos de contato ou de recobrimento da amostra.

Antes de submeter as amostras à polarização termoelétrica, medidas de difratometria de raios-x pelo método do pó foram realizadas, com as quais confirmamos o caráter amorfo do material. Para as amostras TLiNbO3-40 tratadas em diferentes condições de temperatura, campo e tempo, verificamos pela difração de raios-x o aparecimento de um pico de cristalização, que foi identificado como sendo da fase γ-TeO_2. É conhecido que esta fase é metaestável semelhante à fase α-TeO_2. No entanto, suas unidades TeO_4 além de apresentarem ligações altamente assimétricas, também possuem pontes de oxigênios quase simétricas.

Resultados de espalhamento Raman revelaram mudanças estruturais em pontos localizados da superfície polarizada, e não em toda a região coberta pelo polarizador. Em algumas posições não foi verificado nenhuma mudança estrutural quando comparado com a amostra sem tratamento. No entanto, era esperado verificar pequenas mudanças estruturais na banda centrada em ~ 840 cm^{-1} responsável pelas ligações Te-O, que por sua vez tornaria a unidade TeO_4 mais suscetível a uma reorientação, contribuindo assim para a GSH. De outro modo, quando a medida de espalhamento Raman é realizada na região escura da amostra formada após a polarização, é possível verificar uma mudança significativa no espectro, que é bem característico do espectro da fase γ-TeO_2, confirmando assim a existência da fase e a mudança estrutural em pontos localizados da superfície polarizada.

Medidas de microscopia de força atômica (MFA) na superfície das amostras polarizadas termoeletricamente corroboram para com os resultados de espalhamento Raman e difração de raios-x, evidenciando uma diferença na topografia da região polarizada e não polarizada da amostra, bem como, confirmando a mudança estrutural provocada pelo tratamento. É visto nas imagens obtidas, que na região não polarizada a superfície da amostra apresenta apenas riscos provenientes do processo de polimento. Por outro lado, na região

polarizada, na mesma condição de imagem, é visto uma rugosidade muito maior, ou ainda, grãos surgindo na superfície da amostra. De outro modo, em uma medida em menor escala de ~ 1x1 μm, vê-se que a superfície polarizada apresenta o crescimento de estruturas em diferentes formatos, estruturas estas que podem ser precursoras para a cristalização da fase γ-TeO_2, e consequentemente para a GSH.

A microscopia eletrônica de varredura também foi utilizada para identificar alterações na superfície das amostras e os resultados corroboram com os apresentados por MFA. No entanto, para a amostra com 4 mol% de prata, verifica-se a formação de aglomerados na forma de "palitos", que possivelmente são devidos a migração de íons de Na da lamínula de recobrimento. A EDS revelou a presença dos componentes estequiométricos das amostras, bem como, a migração de Zn e Cu, da superfície do eletrodo de latão para a amostra, e confirmou a presença de Na quando a amostra é recoberta pela lamínula.

Avaliamos também a influência da prata na absorção óptica na região do visível após a polarização, e o resultado nos indica que estruturas de prata aparecem na matriz após o tratamento termoelétrico. No entanto, não se pode definir qual a forma ou o tamanho dessas estruturas devido o espectro de absorção não nos mostra bandas bem definidas, como esperado.

A geração de segundo harmônico foi verificada na amostra TLiNbO3-40 tratada na temperatura de 250°C, com E_{dc}=10 kV/cm num tempo de polarização de 20 minutos e também para outras três condições de tratamento. Obtivemos, com auxílio de um espectrômetro portátil, o perfil do segundo harmônico gerado, que nos revelou uma banda estreita em 650 nm, devido a incidência da radiação luminosa fundamental de 1300 nm. Medida essa realizada com a amostra inclinada em um ângulo de ~ 40° com relação a incidência da radiação fundamental.

Com a amostra posicionada no foco do feixe fundamental de frequência ω, realizamos a medida da intensidade de SH gerado em função do ângulo de inclinação da amostra. Estando a superfície da amostra normal a incidência, não verificamos nenhuma geração de segundo harmônico. A medida que a amostra era inclinada houve o aparecimento da geração, bem como, um aumento da intensidade de SH, sendo o máximo em ~ 30°. Ao passar pelo máximo a intensidade volta a diminuir até a medida final em 60°. O resultado concorda com resultados obtidos para outras matrizes de vidros teluritos e também com o ajuste teórico proposto por Maker.

Por fim, os resultados deste trabalho evidenciam a geração de segundo harmônico em amostras de vidros teluritos via indução por polarização termoelétrica e destaca a investigação da origem deste efeito, que se dá por mudanças nas propriedades estruturais e ópticas das amostras tratadas. Valendo destacar, que são resultados inéditos para tal composição vítrea e que, somados as investigações para outras matrizes de vidros teluritos, confirmam a potencialidade desta família de vidros para aplicações como dobradores de frequência, moduladores e chaves eletro-ópticas.

5.1 Produção Bibliográfica

SIDEL, S. M.; SANTOS, F. A.; GORDO, V. O.; IDALGO, E.; MONTEIRO, A. A.; MORAES, J. C. S.; YUKIMITU, K. Avrami exponent of crystallization in tellurite glasses. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry,* Budapest, v. 106, n. 2, p. 613-618, 2011.

CAPANEMA, W. A. ; YUKIMITU, K.; MORAES, J. C. S.; SANTOS, F. A.; FIGUEIREDO, M. S.; SIDEL, S. M.; REYNOSO, V. C. S.; SAKAI, O. A.; MEDINA, A. N. The structure and optical dispersion of the refractive index of tellurite glasses. *Optical Materials,* New York, v. 33, n. 11, p. 1569-1572, 2011.

REFERÊNCIAS

1 MOHAMED, E. A; AHMAD, F; ALY, K. A. Effect of lithium addition on thermal and optical properties of zinc-tellurite glass. **Journal of Alloys and Compounds**, New York, v. 538, n. 1, p. 230-236, 2012.

2 CAPANEMA, W. A. et. al. The structural and optical dispersion of the refractive index of tellurite glass. **Optical Materials**, Amsterdam, v. 33, n. 11, p. 1569-1572, 2011.

3 SANTOS, F. A. et. al. Thermal stability and crystallization behavior of TiO_2 doped ZBLAN glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Amsterdam, v. 357, n. 15, p. 2907-2910, 2011.

4 ANDRADE, L. H. C. et. al. Tunable light emission and similarities with garnet structure of Ce- doped LSCAS glass for white-light devices. **Journal of Alloys and Compounds**, New York, v. 510, n. 1, p. 54-59, 2012.

5 EL-MALLAWANY, R. A. H. **Tellurite glasses handbook:** physical properties and data. Boca Raton: CRC Press, 2002.

6 YOUSEF, E; HOTZEL, M; RUSSEL, C. Linear and non-linear refractive indices of tellurite glasses in the system TeO_2-WO_3-ZnF_2. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Amsterdam, v. 342, n. 1-3, p. 82-88, 2004.

7 MARIAPPAN, C. R; ROLING, B. Mechanism and kinetics of Na^+ ion depletion under the anode during electro-thermal poling of a bioactive glass. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Amsterdam, v. 356, n. 11-17, p. 720-724, 2010.

8 MARIAPPAN, C. R; ROLING, B. Investigation of bioglass-electrode interfaces after thermal poling. **Solis State Ionics**, Amsterdam, v. 179, n. 19-20, p.671-677, 2008.

9 NARAZAKI, A. et. al. Induction and relaxation of optical second order nonlinearity in tellurite glasses. **Journal Applied Physics**, New York, v. 85, n. 4, p.2046, 1999.

10 DOREMUS, R. H. **Glass science**. 2. ed. New York: John Wiley & Sons, 1994. 339 p.

11 SHELBY, J. E. **Introduction to glass science and technology**. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 1997. 291 p.

12 CALLISTER, W. F. **Ciência e engenharia de materiais:** uma introdução. Rio de Janeiro: LTC, 2007. 705 p.

13 NASCIMENTO, M. L. F. **condutividade elétrica em vidros boratos, silicatos, e silício-sulfatos de íons alcalinos**. 2000. 196 f. Dissertação (Mestrado em Física) - Instituto de Física, Universidade de São Paulo - USP, São Paulo, 2000.

14 ARAUJO, E. B. Vidro: uma breve história, técnicas de caracterização e aplicações na tecnologia. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, São Paulo, v. 19, n. 3, p. 325- 329, 1997.

15 ALVES, O. L; GIMENEZ, I. F; MAZALI, I. O. Vidros. **Química Nova na Escola**, São Paulo, Ed. Esp., p. 9-20, fev. 2001.

16 ARAUJO, E. B. Estudando vidros por meio de análise térmica diferencial. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, São Paulo, v. 20, n. 4, p. 359-362, 1998.

17 MANTOVANI, B. G. **caracterização espectroscópica e termo-óptica de vidros telureto e aluminato de cálcio dopados com praseodímio**. 2009. 84 f. Dissertação (Mestrado em Física) - Departamento de Física, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2009.

18 CASSANJES, F. **Vidros a base de óxido de telúrio para dispositivos fotônicos**. 2003. 221 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista – UNESP, Araraquara, 2003.

19 DURAND, O. **propriétés structurales et vibrationnelles des phases désordennées dans le système TeO_2-Bi_2O_3**. 2006. 171 f. Tese (Doutorado em Físico-Química) - Faculté des Sciences et Techiniques de Limoges, Université de Limoges, Limoges, 2006.

20 CHAPARNAUD-MESJARD, J. C. et. al. Crystal structure, Raman spectrum and lattice dynamics of a new metastable form of tellurium dioxide: γ-TeO_2. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, New York, v. 61, n. 9, p. 1499-1507, 2000.

21 MAN, S. Q; PUN, E. Y. B; CHUNG, P. S. Tellurite glasses for 1.3 μm optical amplifiers. **Optics Communications**, Amsterdam, v. 168, n. 5-6, p. 369-373, 1999.

22 WANG, J. S; VOGEL, E. M; SNITZER, E. Tellurite glass: a new candidate for fiber devices. **Optical Materials,** Amsterdam, v. 3, n. 3, p. 187-203, 1994.

23 ALMEIDA, J. M. M. M. **Amplificadores ópticos e lasers integrados em $LiNbO_3$**. 1998. 324 f. Tese (Doutorado em Física) - Departamento de Física, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, Porto, 1998.

24 ABOURLLEI, M. M; LEONBERGER, F. J. Waveguides in lithium niobate. **Journal of the American Ceramic Society**, New York, v. 72, n. 8, p. 1311-1321, 1989.

25 SUGITA, H. et. al. Formation of $LiNbO_3$ crystals of surface of TeO_2 based glass by YAG laser induced crystallization. **Solid State Communications**, Amsterdam, v. 143, n.6-7, p. 280-284, 2007.

26 KOMATSU, T. et. al. Properties and crystallization behaviors of TeO_2-$LiNbO_3$ glasses **Journal of Non-Crystalline Solids**, Amsterdam, v. 135, n. 2-3, p. 105-113, 1991.

27 KIM, H. G. et. al. Crystallization of LiNbO3 in tellurite glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Amsterdam, v. 162, n. 1-2, p. 201-204, 1993.

28 SHANKAR, M. V; VARMA, K. B. R. Dieletric and optical properties of surface crystallized TeO_2-$LiNbO_3$ glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Amsterdam, v. 243, n. 2-3, p. 192-203, 1999.

29 DE BONI, L. et. al. Femtosecond third-order nonlinear spectra of lead germanium oxide glasses containing silver nanoparticles. **Optics Express**, Washington-DC, v. 20, n. 6, p. 6844-6850, 2012.

30 KOBAYASHI, R. A. **Caracterização de nano estruturas de prata em vidros de telureto para aplicações em fotônica**. 2008. 147 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Elétrica) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo - USP, São Paulo, 2008.

31 MAYER, K. M; HAFNER, J. H. Localized surface plasmon resonance sensors. **Chemical Review**, Washington-DC, v. 111, n. 6, p. 3838-3857, 2011.

32 RIVERA, V. A. G. et. al. Growth silver nano-particle embedded in tellurite glasses: interaction between localized surface plasmon resonance and Er^{3+} ions. **Optical Materials**, Amsterdam, v. 33, n. 6, p. 888-892, 2011.

33 ALMEIDA, R. et. al. Eu^{3+} luminescence in tellurite glasses with gold nanostructures, **Optics Communications**, Amsterdam, v. 281, n. 1, p. 108-112, 2008.

34 MITCHELL, B. S. **An introduction to materials engineering and science:** for chemical and materials engineers. New Jersey: John Wiley & Sons, 2004. 968 p.

35 FUJIWARA, T; TAKAHASHI, M; IKUSHIMA, A. J. Second-harmonic generation in germanosilicate glass poled with ArF laser irradiation. **Applied Physics Letters**, College Park, v. 71, n. 8, p. 1032, 1997.

36 HENRY, L. R. et. al. Optical nonlinearity in fused silica by proton implantation. **Journal of the Optical Society of America B – Optical Physics**, Washington-DC, v. 13, n. 5, p. 827-836, 1996.

37 MORTAZAVI, M. A. et. al. Second-harmonic generation and absorption studies of polymer–dye films oriented by corona-onset poling at elevated temperature. **Journal of the Optical Society of America B – Optical Physics**, Washington-DC, v. 6, n. 4, p. 733-741, 1989.

38 MYERS, R. A; MUKHERHEE, N; BRUECK, S. R. J. Large second-order nonlinearity in poled fused silica. **Optics Letters**, Washington-DC, v. 16, n. 22, p. 1732-1734, 1991.

39 KASHYAP, R. **Fiber bragg gratings.** 2. ed. Burlington: Elsevier, 2010. 601 p.

40 OKADA, A. et. al. Phase-matched second-harmonic generation in novel corona poled glass waveguides. **Applied Physics Letters**, New York, v. 60, n. 23, p. 2853, 1992.

41 KASHYAP, R; PANTELIS, P. Optical fibre absorption loss measurement using a pyro-eletric poly(vinylidine fluoride) tube. **Journal Physics D: Applied Physics**, Lausanne, v. 18, n. 9, p. 1709, 1985.

42 NASU, H. et. al. Second harmonic generation of thermally poled $ZnCl_2$ or $ZnBr_2$ – B_2O_3-TeO_2 glasses and its mechanism. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Amsterdam, v. 357, n. 3, p. 1013-1015, 2011.

43 GUIGNARD, M. et. al. Second harmonic generation of thermally poled chalcogenide glass. **Optics Express**, Washington-DC, v. 13, n. 3, p.789-795, 2005.

44 DE CHATELLUS, H. G; FREYSZ, E. Static and dynamic profile of the electric field within the bulk of fused silica glass during and after thermal poling. **Optics Letters**, Washington-DC, v. 28, n. 18, p. 1624-1626, 2003.

45 ROJAS, G. A. Q. **Polarização eletrotérmica de vidros e fibras ópticas**. 2005. 247 f. Tese (Doutorado em Física) – Pontifícia Universidade Católica - PUC, Rio de Janeiro, 2005.

46 TANAKA, K. et. al. Second harmonic generation in poled tellurite glasses. **Japanese Journal of Applied Physics**, Tokyo, v. 32, n. 1, p. 843-845, 1993.

47 TANAKA, K. et. al. Second harmonic generation in electrically poled Li_2O-Nb_2O_5-TeO_2 glasses. **Journal of Non Crystalline Solids**, Amsterdam, v. 185, n. 1-2, p. 123-126, 1995.

48 DUSSAUZE, M. et. al. Enhanced Raman scattering in thermally poled sodium-niobium borophosphate glasses. **Journal of Applied Physics**, New York, v. 101, n. 8, p. 083532, 2007.

49 HLUBINA, P. White-light spectral interferometry with the uncompensated Michelson interferometer and the group refractive index dispersion in fused silica. **Optics Communications**, Amsterdam, v. 193, n. 1-6, p. 1-7, 2001.

50 HLUBINA, P; CIPRIAN, D; KNYBLOVÁ, L. Direct measurement of dispersion of the group refractive indices of quartz crystal by white-light spectral. **Optics Communications**, Amsterdam, v. 269, n. 1, p. 8-13, 2007.

51 SIDEL, S. M. et. al. Avrami exponent of crystallization in tellurite glasses. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, Budapeste, v. 106, n. 1, p. 613-617, 2011.

52 SOUZA, J. E. **Cristalização induzida Eletroquimicamente em Vidros B_2O_3-PbO-PbF_2 abaixo da Temperatura de Transição Vítrea**. 2010. 166 f. Tese (Doutorado em Física) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo - USP, São Carlos, 2010.

53 VRILLET, G. et. al. Efficient second harmonic generation in γ-TeO_2 phase. **Journal of Materials Science**, New York, v. 41, n. 1, p. 305-307, 2006.

54 KAMALAKER, V. et. al. Raman spectroscopy, thermal and optical properties of TeO_2-ZnO-Nb_2O_5-Nd_2O_3 glasses. **Spectrochimica Acta part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, Amsterdam, v. 89, n. 1, p. 149-154, 2012.

55 LASBRUGNAS, C. et. al. Second harmonic generation of thermally poled tungsten tellurite glass. **Optical Materials**, Amsterdam, v. 31, n. 6, p. 775-780, 2009.

56 GUIMBETIÈRE, G. et. al. Correlation between second-order optical response and structure in thermally poled sodium niobium germanate glass. **Applied Physics Letters**, College Park, v. 97, n. 17, p. 171103, 2010.

57 QIU, M. et. al. Signal damping of second-harmonic generation in poled soda-lime silicate glasses. **Journal of Optical Society American B**, Washington-DC, v. 15, n. 4, p. 1362-1365, 1998.

58 NARAZAKI, A. et. al. Induction and relaxation of optical second-order nonlinearity in tellurite glasses. **Journal of Applied Physics**, College Park, v. 85, n. 4, p. 2046, 1999.

59 ZIEMATH, E. C. Compositional and structural changes at the anodic surface of thermally poled soda-lime float glass. **Journal of Applied Physics**, College Park, v. 104, n. 5, p. 054912, 2008.

60 MOURA, A. L. et al. Voltage thresholdlike evidence during thermal-electric field induction of second order nonlinearity in soda-lime glasses. **Journal Applied Physics**, College Park, v. 105, n. 3, p. 036106, 2009.

61 MOCK, J. J. et. al. Shape effects in plasmon resonance of individual colloidal silver nanoparticles. **The Journal of Chemical Physics**, College Park, v. 116, n. 15, p. 6755, 2002.

62 SHEN, Y. R. **The principles of nonlinear optics**. New York: John Wiley & Sons, 1984. 563 p.

63 BOYD, R. W. **Nonlinear optics**. 3. ed. Burlinghton: Academic Press, 2008. 589 p.

64 FRANKEN, P. A. et. al. Generation of optical harmonics. **Physical Review Letters**, College Park, v. 7, n. 4, p. 118-119, 1961.

65 ZILIO, S. C. **Óptica moderna**: fundamentos e aplicações. São Carlos: Instituto de Física de São Carlos, 2009. 315 p.

66 FRANKEN, P. A; WARD, J. F. Optical harmonics and nonlinear phenomena. **Reviews of Modern Physics**, College Park, v. 35, n.1, p. 23-29, 1963.

67 MARTINS, M. A. **Estudo da relaxação de filmes poliméricos de PC, OS e PMMA com propriedades ópticas não lineares**. 1996. 110 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1996.

68 TAKIY, A. E. **Análise teórica e experimental de uma nova técnica de processamento de sinais interferométricos baseada na modulação triangular da fase óptica**. 2010. 148 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Elétrica) – Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista – UNESP, Ilha Solteira, 2010.

69 GOLDSTEIN, R. **Electro-optic devices in review:** the linear eletro-optic (pockels) effect forms the basis for a family of active devices. 2013. Disponível em: <http://lasermetrics.cn/pdf/eodir.pdf>. Acesso em: 15 jan. 2013.

70 BOYD, G. T. Applications requirements for nonlinear-optical devices and the status of organic materials. **Journal of Optical Society American B**, Washington-DC, v. 6, n. 4, p. 685-692, 1989.

71 MAKER, P. D. et. al. Effects of dispersion and focusing on the production of optical harmonics. **Physical Review Letters**, College Park, v. 8, n. 1, p. 21-22, 1962.

72 JERPHAGNON, J; KURTZ, S. K. Maker fringes: a detailed comparison of theory and experiment for isotropic and uniaxial crystals. **Journal of Applied Physics**, College Park, v. 41, n. 4, p. 1667, 1970.

73 DE ARAUJO, M. T. et. al. Efficient second-harmonic generation in praseodymium-doped Ga:La:S glass for 1.3-mm optical fiber amplifiers. **IEEE Photonics Technology Letters**, Piscataway, v. 8, n. 6, p. 821-823, 1996.

74 KONISHI, K. et. al. Effect of surface plasmon resonance on the optical activity of chiral metal nanogratings. **Optics Express**, Washington-DC, v. 15, n.15, p. 9575-9583, 2007.

75 MURAI, S. et. al. Enhanced of optical birefringence int tellurite glasses containingsilver nano particlesinduced via thermal poling. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Amsterdam, v. 357, n. 11-13, p. 2259-2263, 2011.

76 MURAI, S. et. al. Optical birefringence in tellurite glass containing silver nanoparticles precipitated through thermal process. **Applied Physics Express**, College Park v. 2, n. 1, p. 102001, 2009.

77 FERNANDES, L. A. et. al. Stress induced birefringence tuning in femtosecond laser fabricated waveguides in fused silica. **Optics Express**, Washington-DC, v. 20, n. 22, p. 24103-24114, 2012.