

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

“Um estudo do efeito da composição dos vidros teluretos sobre os índices de refração linear e não linear”

WILSON ALVES CAPANEMA JUNIOR

Orientador: Keizo Yukimitu

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia - UNESP – Campus de Ilha Solteira, para obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais.

Área de conhecimento: Física da Matéria
Condensada

Ilha Solteira – SP
agosto/2007

FICHA CATALOGRÁFICA

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

- | | |
|-------|---|
| C236e | <p>Capanema Junior, Wilson Alves</p> <p>Um estudo do efeito da composição dos vidros teluretos sobre os índices de refração linear e não linear / Wilson Alves Capanema Junior. -- Ilha Solteira : {s.n.}, 2007
155 p. : il.</p> <p>Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira. Área de conhecimento: Física da Matéria Condensada, 2007</p> <p>Orientador: Keizo Yukimitu
Bibliografia: p. 152-155</p> <p>1. Vidros teluretos. 2. Índice de refração linear. 3. Ótica não linear. 4. Estrutura molecular.</p> |
|-------|---|

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

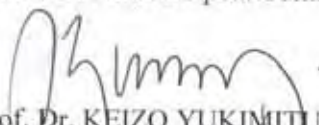
TÍTULO: Um Estudo do Efeito da Composição dos Vidros Teluretos Sobre os Índices de Refração Linear e Não Linear

AUTOR: WILSON ALVES CAPANEMA JUNIOR

ORIENTADOR: PROF. DR. KEIZO YUKIMITU

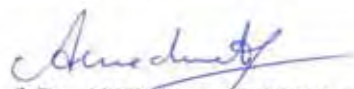
DATA DA REALIZAÇÃO: 20 DE AGOSTO DE 2007

Aprovada com parte das exigências para obtenção do Título de MESTRE em CIÊNCIA DOS MATERIAIS pela Comissão Examinadora:



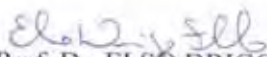
Prof. Dr. KEIZO YUKIMITU - Orientador

Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira



Prof. Dr. ANTONIO-MEDINA NETO

Departamento de Física / Universidade Estadual de Maringá



Prof. Dr. ELSO DRIGO FILHO

Departamento de Física / Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas de São José do Rio Preto

Agradecimentos

Ao professor Dr. Keizo Yukimitu, pela atenção e dedicação como orientador e pela amizade adquirida ao longo do tempo.

A todos os professores do Departamento de Física e Química, em especial aos professores Darcy Hiroe Fujii Kanda, Eudes Borges de Araújo, João Carlos Silos Morais, José Antônio Malmonge, Luiz Francisco Malmonge, Victor Ciro Solano Reynoso, Cláudio Luiz Carvalho, Edinilton Morais Cavalcante, Haroldo Naoyuki Nagashima, Hermes Adolfo de Aquino, João Manoel Marques Cordeiro, Lizete Maria Orquiza de Carvalho, Mário Susumo Haga, Newton Luiz Dias Filho, Walter Katsumi Sakamoto, Washington Luiz Pacheco de Carvalho e Laércio Caetano.

Ao professor Antonio Medina Neto e ao doutorando Otávio A. Sakai (Universidade Estadual de Maringá) pela ajuda prestada.

Aos funcionários do Departamento de Física de Química Nancy, Rosemary, Elza e Mário, pela atenção.

Às secretarias da seção de Pós-Graduação Adelaide, Maria de Fátima e Onilda pelo atendimento prestativo.

Aos técnicos de laboratório Gilberto, Mário e Levi, sempre dispostos a ajudar.

Aos colegas do Departamento de Física e Química: Salmo, Rafael Costa, Rudi, Élio, Cristiano, Élton, Guilherme, Augusto, Antônio, Anderson Maurity, Anderson Cabelo, Bruno, Leonardo, Wagner, Cícero, Gilberto, Alaílson, Bacus, Márcio, Roberto Fujino, Vabson, Rodolfo, Raphael, Reginaldo, Willian, Aline, Fabrícia, Livia, Simone, Eliza.

A CAPES pelo apoio financeiro.

A todos os amigos que fiz durante estes dois anos em Ilha Solteira.

À minha avó, meus pais e meu irmão, que sempre me incentivaram, dando-me o apoio necessário.

À minha noiva Indira pelo carinho e compreensão.

E a todos que de maneira direta ou indireta me auxiliaram.

CAPANEMA JUNIOR, WILSON ALVES. **Um Estudo do Efeito da Composição dos Vidros Teluretos sobre os Índices de Refração Linear e Não Linear**. 2007. 155 f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2007.

Resumo

Neste trabalho foram estudadas as propriedades ópticas de vidros teluretos do sistema $(20-x)\text{Li}_2\text{O}-80\text{TeO}_2-x\text{TiO}_2$ com $x = 0, 5, 10$ e 15 mol%. Foram preparadas amostras para cada uma das composições através do convencional método de “*melt-quenting*”. Medimos, para cada amostra, o espectro de infravermelho e o espectro na faixa do ultravioleta-visível. Também obtemos os valores de índice de refração de cada amostra para diversos comprimentos de onda na faixa do visível. Para tanto, utilizamos um interferômetro de Michelson-Morley modificado. Medidas de densidade foram feitas utilizando-se o convencional método de Arquimedes. Por fim, foram feitas medidas do coeficiente térmico do caminho óptico através da interferometria. A análise estrutural foi feita através do espectro de infravermelho. Pode-se observar a tendência à formação de pirâmides trigonais em substituição às bipirâmides (encontradas no TeO_2 cristalino) quando aumentamos a porcentagem de óxido de lítio. Uma análise qualitativa da absorção na faixa de interesse em comunicações ópticas (~ 1500 nm) foi feita através do espectro de infravermelho próximo, mostrando que nesta faixa temos a predominância do *espalhamento Rayleigh*, com o coeficiente de absorção proporcional a λ^{-4} . Usando os dados da espectroscopia na faixa ultravioleta-visível foi possível observar a mudança das frequências de corte para cada composição e ainda calcular a *energia de gap* e a *energia de cauda de Urbach*. Através do modelo clássico de osciladores harmônicos forçados de Wemple, os resultados de índice de refração foram interpretados. Buscou-se ainda relacionar as mudanças observadas para os valores medidos para cada composição com possíveis mudanças estruturais. Concluímos, usando as considerações de Wemple, que o aumento para os valores de índice de refração quando incorporamos óxido de titânio à rede estaria relacionada à alteração da densidade e também a um aumento da coordenação média do telúrio devido a transformações $\text{TeO}_3 \rightarrow \text{TeO}_{3+1} \rightarrow \text{TeO}_4$. Com os dados de índice de refração foi possível ainda, utilizando um modelo semi-empírico baseado em ligações orbitais devido a Lines, calcular o índice de refração não-linear, confirmando os altos valores previstos para vidros contendo óxido de telúrio como principal formador de rede. Calculamos

ainda os valores de comprimento de onda de dispersão zero e polarizabilidade usando os dados obtidos com a medida do índice de refração. Através dos resultados obtidos com a medição do coeficiente térmico do caminho óptico combinados com a medição do coeficiente de expansão térmica linear foi possível calcular o coeficiente térmico do índice de refração para a amostra contendo óxido de lítio e óxido de telúrio apenas.

PALAVRAS-CHAVE: VIDROS TELURETOS; ÍNDICE DE REFRAÇÃO LINEAR; ÓPTICA NÃO LINEAR; ESTRUTURA

CAPANEMA JUNIOR, WILSON ALVES. **A study of tellurite glasses composition effect over linear and nonlinear refractive index.** 2007. 155 f. Dissertation (Master Degree in Materials Science) – Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2007

Abstract

In this work had been studied tellurite glasses's the optic properties of the system (20-x) Li₂O-80TeO₂-xTiO₂ with x = 0, 5, 10 and 15 mol%. Samples for each one of the compositions through the conventional method of melt-quenching had been prepared. We measure, for each sample, the infra-red ray specter and the specter in the band of the ultraviolet-visible one. Also we get the values of refractive index of each sample for diverse wave lengths in the visible band. For in such a way, we use a modified interferometer of Michelson-Morley. Measures of density had been made using the conventional method of Archimedes. Finally, they had been made measured of the thermal coefficient of the optic way through the interferometry. The structural analysis was made through the infra-red ray specter. The trend to the formation of trigonais pyramids in substitution to the bipyramids can be observed (found in the crystalline TeO₂) when increases the lithium oxide percentage. A qualitative analysis of the absorption in the band of interest in optic communications (~1500 nm) was made through the infra-red ray specter, showing that in this band we have the predominance of the Rayleigh scattering, with the coefficient of absorption proportional to λ^{-4} . Using the data of the spectroscopy in the ultraviolet-visible band to each composition was possible to observe the change of the cut-off frequencies and still to calculate the energy of gap and the energy of Urbach. Through the classic model of forced harmonic oscillators of Wemple, the results of refractive index had been interpreted. We still searched to relate the changes observed for the values measured for each composition with possible structural changes. We conclude, using the considerations of Wemple, that the increase for the values of refractive index when we incorporate oxide of titanium to the network would be related to the alteration of the density and also to an increase of the average coordination of tellurium due the TeO₃→TeO₃₊₁→TeO₄ transformations. With the data of refractive index it was possible still, using a model half-empiricist based on orbital-bonding by Lines, to calculate the nonlinear refractive index, confirming the high values foreseen for glasses content tellurium oxide as main network former. We still calculate the values of wave length of zero dispersion and

polarizability using the data gotten with the measure of the refractive index. Through the results gotten with the measurement of the thermal coefficient of the optic way combined with the measurement of the coefficient of linear thermal expansion it was possible to calculate the thermal coefficient of the refractive index for the sample(only contend oxide of lithium and tellurium oxide).

KEYWORDS: TELLURITE GLASSES; LINEAR REFRACTIVE INDEX; NONLINEAR OPTICS; STRUCTURE

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO.....	10
1.1 <i>Fotônica e os vidros teluretos</i>	11
CAPÍTULO 1	
ÓPTICA	
1.1-ÓPTICA LINEAR.....	18
1.2-DISPERSÃO DO ÍNDICE DE REFRAÇÃO.....	21
1.3 MEDIDA DO ÍNDICE DE REFRAÇÃO E MEDIDA DO COEFICIENTE TÉRMICO DO CAMINHO ATRAVÉS DA INTERFEROMETRIA.....	28
1.4-ÓPTICA NÃO-LINEAR.....	33
1.4.1-FUNDAMENTOS DA ÓPTICA NÃO-LINEAR.....	33
1.4.2-EFEITOS NÃO LINEARES.....	35
1.4.3-EFEITOS NÃO LINEARES DE TERCEIRA ORDEM.....	36
1.4.3.1-EFEITO KERR D.C.....	36
1.4.3.2-EFEITO RAMAN.....	37
1.4.3.3-EFEITO KERR ÓPTICO.....	38
1.5-MODELO DE LINES PARA O ÍNDICE DE REFRAÇÃO NÃO-LINEAR.....	41
1.6-FIGURA DE MÉRITO PARA VIDROS EM ÓPTICA NÃO-LINEAR.....	50
1.6.1 – EXPRESSÃO PARA A FIGURA DE MÉRITO.....	50
1.6.2-A ABSORÇÃO.....	53
1.6.3-ABSORÇÃO NA REGIÃO DE FORTE ABSORÇÃO.....	58
1.7-DISPERSÃO MATERIAL.....	60
1.8-CÁLCULO DE PARÂMETROS EM VIDROS MULTICOMPONENTES.....	66
1.9-DEPENDÊNCIA DO ÍNDICE DE REFRAÇÃO COM A TEMPERATURA.....	67
CAPÍTULO 2	
VIDROS	
2.1-VIDROS.....	71
2.2-TRANSIÇÃO VÍTREA.....	72
2.3-CONDIÇÕES DE VITRIFICAÇÃO.....	73
2.4-VIDROS TELURETOS.....	76
2.4.1-ESTRUTURA DOS VIDROS TELURETOS.....	78
CAPÍTULO 3	
TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	
3.1-ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR).....	81
3.2-ESPECTROSCOPIA UV-VIS.....	86
3.3-DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE.....	88

3.4-MEDIDA DO ÍNDICE DE REFRAÇÃO LINEAR.....	90
3.5-OBTENÇÃO DOS PARÂMETROS ÓPTICOS A PARTIR DA EQUAÇÃO DE WEMPLE.....	92
3.6 – MEDIDA DO COEFICIENTE TÉRMICO DO CAMINHO ÓPTICO.....	93
3.7-PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	94

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 - ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO.....	97
4.2-ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA-VISÍVEL.....	104
4.3-ENERGIAS DE BAND GAP E CAUDA DE URBACH.....	108
4.4 - ANÁLISE DA ABSORÇÃO LONGE DA RESSONÂNCIA.....	119
4.5 – ÍNDICE DE REFRAÇÃO LINEAR.....	126
4.6 – ÍNDICE DE REFRAÇÃO NÃO-LINEAR.....	131
4.7 – DISPERSÃO MATERIAL.....	137
4.8-POLARIZABILIDADE E VARIAÇÃO TÉRMICA DO ÍNDICE DE REFRAÇÃO...139	

CONCLUSÃO.....	144
----------------	-----

<i>Sugestões para trabalhos futuros.....</i>	<i>146</i>
--	------------

APÊNDICE A

OSCILADOR ANARMÔNICO.....	147
---------------------------	-----

REFERÊNCIAS.....	152
------------------	-----

INTRODUÇÃO

Vidros são excelentes materiais ópticos. São transparentes numa faixa espectral considerável, sendo hoje materiais essenciais em dispositivos ópticos tais como guias de onda, ou ainda espelhos, prismas, janelas e outros. Tais dispositivos são classificados como *passivos*, pois ajudam a guiar a luz sem modificá-la. Os fundamentos necessários ao entendimento dos vidros como *dispositivos ópticos passivos* são basicamente estudados pela óptica linear. Os princípios da óptica linear são bem conhecidos, embora a aplicação de tais princípios aos materiais possa ainda render bons frutos na busca de materiais com características ópticas interessantes.

Além dos materiais passivos, temos hoje uma considerável quantidade de pesquisas realizadas a fim de explorar materiais que atuem de forma ativa na condução da luz. Ou seja, o meio atua modificando algumas propriedades da luz. O estudo deste tipo de interação é feito através da óptica não-linear.

Em geral, as pesquisas são voltadas à obtenção de materiais ópticos com propriedades cujas aplicações visam, por exemplo, o processo de modulação da luz (chaveamento totalmente óptico) que constituem a base para pesquisas nesta área. Neste contexto, a busca por propriedades ópticas interessantes, tanto do ponto de vista da óptica linear quanto da óptica não-linear são necessárias. Na busca por tais propriedades faz-se necessário um estudo teórico pormenorizado da óptica linear e não-linear. Além disso, também é importante o desenvolvimento de uma metodologia de caracterização do sistema vítreo e a discussão de resultados em relação às propriedades ópticas. Em vista de tais afirmações, o presente trabalho tem como objetivo exatamente caracterizar uma classe especial de vidros, conhecidos como *vidros óxidos teluretos*. Como vidro óxido telureto entende-se aquele em que o principal formador de rede é o óxido de telúrio TeO_2 (geralmente com porcentagem em mol igual ou superior a 70%). Os vidros teluretos constituem-se num dos mais promissores vidros óxidos para aplicações em dispositivos ópticos. Esses vidros apresentam altos valores de índice de refração linear e acentuadas não-linearidades ópticas quando comparados com outros materiais vítreos. Os vidros a base de TeO_2 apresentam propriedades interessantes não somente do ponto de vista fundamental, como também do ponto de vista prático. Apresentam baixos ponto de fusão (quando comparados com vidros silicatos), transmitância no infravermelho, transparência em uma grande faixa espectral e uma durabilidade química relativamente

alta. Assim, dentro deste contexto, o presente trabalho procura estabelecer as relações entre mudanças de composição e as respectivas mudanças estruturais e de propriedades de um sistema vítreo telureto em particular. Para tanto, escolhemos o sistema vítreo $(20-x)Li_2O-80TeO_2-xTiO_2$, onde $x=0,5,10,15\%mol$. Ou seja, são caracterizadas quatro composições vítreas em que a quantidade em mol de óxido de telúrio é deixada fixa em 80%. Com isso, procuramos estabelecer as modificações, tanto do ponto de vista estrutural quanto prático, causadas ao sistema vítreo pelas diferentes incorporações, em quantidade, de óxido de lítio e óxido de titânio.

À seguir apresentamos resumidamente algumas aplicações responsáveis por tornar os vidros teluretos importantes do ponto de vista de aplicações tecnológicas.

1.1-Fotônica e os vidros teluretos

Um dos atuais sonhos dos pesquisadores especializados em óptica é substituir a eletricidade pela luz tanto na condução da informação a grandes distâncias como no interior de computadores. Isto porque os fótons viajam milhares de vezes mais rapidamente do que os elétrons. Assim, tal substituição representaria um avanço extraordinário na velocidade dos computadores e demais circuitos eletrônicos. Uma nova ciência, a fotônica, similar a eletrônica, foi então estabelecida com o intuito de estudar a possibilidade de utilização da luz para transmissão, amplificação, modulação, manipulação e armazenamento de informações, em substituição aos elétrons. Etapas decisivas para alcançar tal objetivo foram as descobertas, invenções e aperfeiçoamentos de inúmeros dispositivos, como os fotodetectores, as fibras ópticas e as recentes fibras fotônicas. Tais dispositivos são alguns dos exemplos mais importantes daquilo que hoje é estudado pela fotônica.

A seguir, apresentamos na Figura I. 1 os componentes básicos que compõem um sistema de comunicação óptico¹.

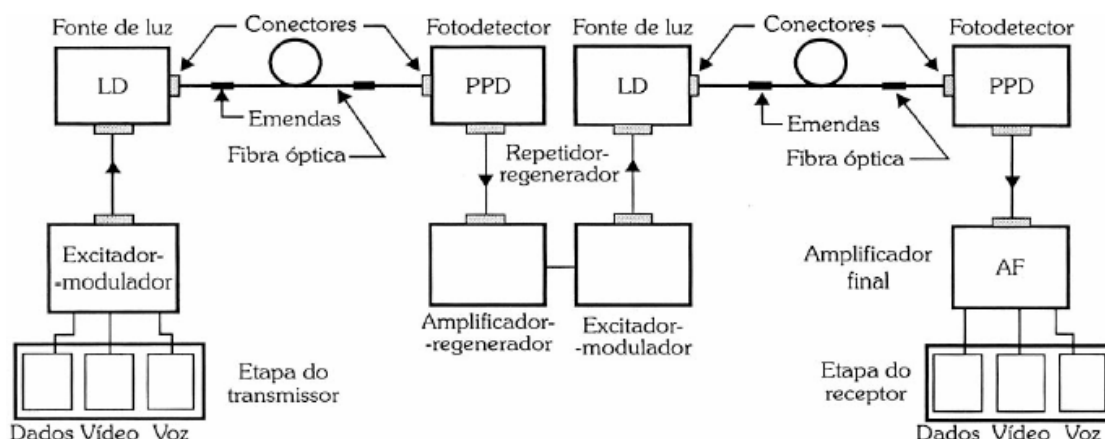


Figura I. 1: Componentes de um sistema de comunicação óptico

Observemos o dispositivo regenerador. Este tem a função de recuperar o sinal depois de certo grau de atenuação e de deformação dos pulsos oriundos da modulação. Regeneradores são dispositivos que convertem primeiramente as radiações luminosas em energia elétrica, na forma de elétrons, promovem a amplificação elétrica e a re-convertem novamente em radiações luminosas, fazendo desta forma uma conversão indesejável O -- E -- O (Optic – Electronic – Optic).

A busca por circuitos totalmente ópticos passa obrigatoriamente pela substituição de tais dispositivos por análogos ópticos, ou seja, amplificadores puramente ópticos, os quais amplificam exclusivamente as radiações luminosas, na forma de fótons. Os Amplificadores Puramente Ópticos ou, simplesmente Amplificadores Ópticos, conhecidos como: **OA** 's (do Inglês: *Optical Amplifiers*), são considerados um dos pontos mais importantes de um sistema de telecomunicações ópticas². Sua finalidade básica é a de promover a amplificação óptica dos sinais entrantes, de forma transparente, independente do tipo de modulação ou protocolo utilizado. Um dos principais e mais utilizados tipo de amplificador óptico é aquele em que são usadas fibras ópticas dopadas com terras raras, principalmente o Érbio. A partir de uma fonte de alimentação, energia é fornecida para que seja absorvida pelo Érbio. Em seguida, ocorre liberação de fótons pelo Érbio na faixa das comunicações ópticas. Assim, ao passar pela fibra dopada com Érbio, o sinal é amplificado.

Quanto à fibra que atua como hospedeiro para que o Érbio possa atuar, as fibras de vidro de telúrio são as mais utilizadas atualmente². O principal fator para sua utilização em amplificadores ópticos é o fato de que vidros teluretos podem acomodar, relativamente, altas concentrações de íons terras raras sem provocar o efeito de

relaxação cruzada. Esta característica pode estar associada ao comportamento estrutural dos vidros ou com o alto valor de sua constante dielétrica, fazendo com que a distância entre os íons de terra rara seja a maior possível, eliminando parcialmente a possibilidade de ocorrência da relaxação cruzada³. O maior valor da constante dielétrica acaba criando uma barreira eletrostática à ocorrência do prejudicial (neste caso) efeito da relaxação cruzada. (Assim, a busca de teluretos com alta constante dielétrica é de fundamental interesse neste ramo de pesquisa). O processo de relaxação cruzada envolve dois íons vizinhos geralmente (mas não necessariamente) no primeiro estado excitado onde um dos íons transfere sua energia para o outro tendo como resultado um íon no segundo (ou em outro qualquer) estado excitado e outro no estado fundamental. O íon de segundo estado decai rapidamente para o primeiro e como consequência, temos a perda de um íon excitado que poderia ter amplificado um fóton. A baixa ocorrência deste fenômeno permitiu aos vidros teluretos sua utilização em amplificadores ópticos. A Figura I. 2 representa um sistema em que temos a utilização da amplificação óptica. Veja que em comparação com a Figura I. 1, temos dispensado o repetidor elétrico¹:

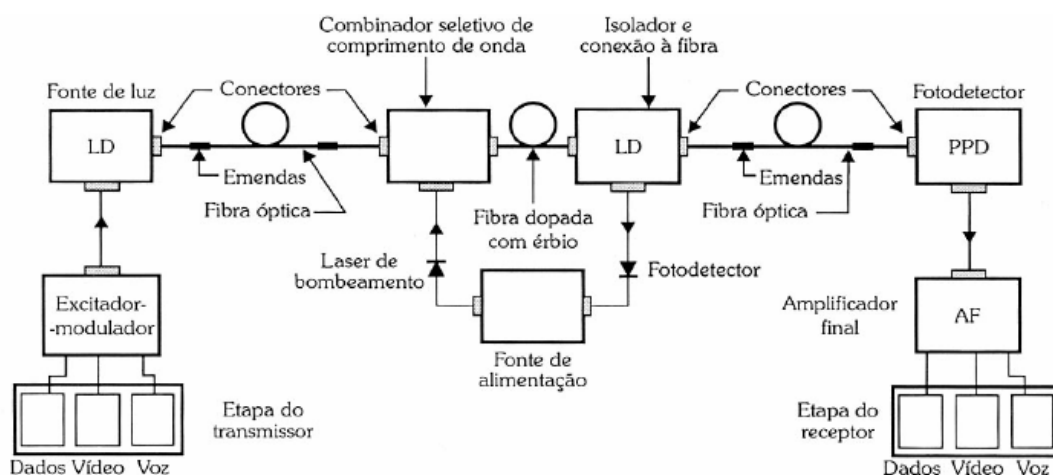


Figura I. 2: Exemplo de sistema de comunicação em que o regenerador O-E-O pode ser dispensado

A futura utilização do óxido de telúrio em sua forma vítrea, sob o estado de fibra óptica ou das modernas fibras fotônicas em sistemas de comunicação óptica relaciona-se fortemente com a presença de elevadas susceptibilidades de terceira ordem, cujo valor chega a ser 40 vezes maior do que o apresentado por vidros silicatos⁴. Tal característica está relacionada a materiais com capacidade de geração de terceiro harmônico, ou misturadores de três ou quatro ondas. São características que podem ser

aproveitadas em futuros dispositivos ópticos. Podemos destacar também a possibilidade da utilização de seus altos índices de refração não-linear. O índice de refração não-linear exprime a capacidade do material em regular o índice de refração através da potência do feixe de luz incidente. Em microcircuitos totalmente ópticos, é necessário um mecanismo de chaveamento óptico do pulso de luz. Tal chaveamento é uma das barreiras à conquista do microcircuito óptico. A aplicação de materiais em que o índice de refração possa ser modulado pela potência do feixe luminoso são os mais promissores para tais fins. É neste ponto que os vidros teluretos aparecem como promissores candidatos, por apresentarem altos valores de índice de refração não-linear e, portanto, exibindo potencial para aplicações nesta área. Observamos atualmente grande interesse no desenvolvimento de dispositivos fotônicos como os circuitos e os modeladores totalmente ópticos para as várias aplicações em sistemas. O sucesso de tais dispositivos depende, em grande parcela, do desenvolvimento de materiais ópticos não-lineares. Vários tipos de materiais apresentam não-linearidades ópticas. Mas os vidros não-lineares parecem ser os mais promissores candidatos a integrarem dispositivos ópticos pois, além de suas grandes não-linearidades e suas respostas relativamente rápidas, são mecanicamente duráveis e totalmente compatíveis com os procedimentos atuais de fabricação de fibras e guias de onda¹. Entretanto, não é apenas do ponto de vista tecnológico que tais materiais são interessantes. Do ponto de vista científico, tais materiais são atrativos pois propiciam um melhor entendimento dos mecanismos físicos responsáveis pela não-linearidade óptica⁵.

Em geral, podemos dividir as não-linearidades ópticas em vidros em duas categorias: ressonantes e não-ressonantes. Vidros com características não-lineares ressonantes geralmente referem-se a compostos contendo semicondutores ou microcristalitos de metal. Já vidros não-lineares não-ressonantes são vidros ópticos com alto índice de refração linear. Ambos vêm sendo objeto de intensa investigação, uma vez que o desenvolvimento de dispositivos e circuitos ópticos depende criticamente do desenvolvimento contínuo de materiais vítreos com tais características.

Vários tipos de vidros são comumente usados como materiais ópticos. A maioria destes não são materiais que apresentem altas não-linearidades. Para altas intensidades, entretanto, os efeitos ópticos não-lineares aparecem, reduzindo a intensidade focal ou induzindo auto-focalização, os quais frequentemente prejudicam a

qualidade de transmissão e ainda são responsáveis por danos materiais. Recentes estudos acerca da mudança opticamente induzida do índice de refração foram feitos no sentido de buscar vidros com pequenas não-linearidades, com o objetivo de se evitar a auto-focalização em componentes de alta potência. Muitos vidros oxido-fluoretos e fluoretos têm sido estudados extensivamente para possíveis aplicações em lasers de alta potência devido a suas pequenas não-linearidades ópticas. Por outro lado, no extremo oposto deste campo de pesquisa, recentes investigações têm sido direcionadas na busca de materiais com expressiva não-linearidade. Várias pesquisas buscam hoje elevar o valor de não-linearidades pela introdução de uma variedade de modificadores de rede em certos vidros. Buscam com isso vidros ópticos com altos valores de índice de refração linear e alta dispersão. Tais características parecem ser indispensáveis na busca por materiais vítreos capazes de atuar em processadores de sinal totalmente ópticos.

Quanto a aplicações específicas baseadas em efeitos não-lineares de terceira ordem, os mais importantes são aqueles em que é usado o efeito não-linear de dependência do índice de refração com a intensidade do feixe aplicado (vide seção 1.4.3.3). Se expressarmos o índice de refração em relação a intensidade do feixe monocromático aplicado, podemos escrever⁶ :

$$n = n_L + \Delta n(I) \quad \text{I. 1}$$

Onde n é o valor total do índice de refração, n_L (índice de refração linear) é uma constante (para cada valor de comprimento de onda), I é a intensidade do feixe luminoso e Δn mede a capacidade do material modificar o valor de n (também chamado de *índice de refração não-linear*). Dessa forma podemos obter uma considerável mudança de fase $\Delta\phi$ dada pela equação seguinte⁷:

$$\Delta\phi(I) = (2\pi / \lambda)\Delta n(I)L \quad \text{I. 2}$$

Onde L é o comprimento do caminho óptico e λ é o comprimento de onda do sinal. Para, por exemplo, $\lambda=1\mu m$, $\Delta n=10^{-4}$ uma mudança de fase de 2π é obtida após 1cm de propagação.

Um típico dispositivo derivado deste controle de mudança de fase é o *seletor de pulso interferométrico Mach-Zender*⁷. Como mostrado na Figura I. 3, o interferômetro não-linear consiste de uma junção simples de canais de entrada e saída em um guia de onda não-linear. Se os dois canais são idênticos, o sinal chega à segunda junção na mesma fase e a soma produz um sinal de saída idêntico ao sinal de entrada, mesmo com o efeito de dependência da fase com a intensidade. Se uma assimetria é introduzida,

como uma diferença do comprimento do canal, então a mudança para cada canal não será igual e a potência de saída será dependente da potência de entrada.



Figura I. 3: Seletor de pulso interferométrico Mach-Zender

Outro exemplo de uso já desenvolvido é o uso de material óptico não-linear em um *interferômetro de Fabry-Perot (FP)*⁷. A curva de transmissão T do interferômetro FP em função de uma possível mudança de fase no feixe é dada pela expressão:

$$T = T_0 / \{1 + F \sin^2(\Delta\phi / 2)\} \quad \text{I. 3}$$

Onde T_0 e F são constantes. Caso preencheremos o interferômetro FP com material óptico não-linear, a transmissão de um feixe monocromático através do interferômetro dependerá da intensidade do feixe, devido exclusivamente ao efeito de modulação do índice de refração.

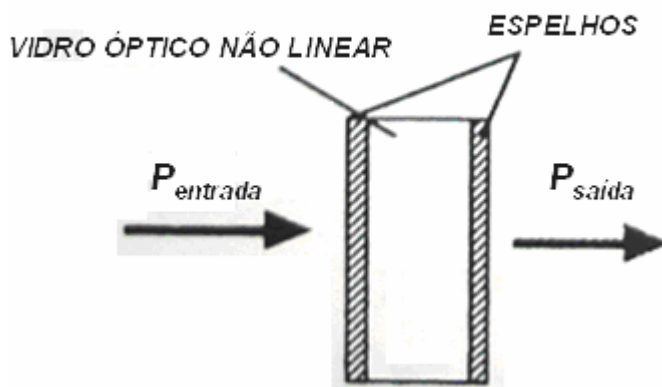


Figura I. 4: Interferômetro de Fabry-Perot

A necessidade de materiais que tenham resposta não-linear ultra-rápida (como é o caso dos vidros ópticos não-lineares) para utilização em dispositivos totalmente

ópticos pode ser confirmada em dispositivos como o mostrado a seguir: a transmissão de um feixe polarizado através do meio não-linear é bloqueada pelo analisador a frente do meio não-linear⁷. Podemos tornar o meio birrefringente (com diferentes índices de refração para duas diferentes direções) devido às suas características não-lineares caso façamos incidir sobre o meio um intenso feixe luminoso. Assim, o feixe pode experimentar uma mudança de polarização ao atravessar o meio não-linear e não ser completamente bloqueado pelo analisador. Assim, usando um intenso pulso na faixa de frequência de picossegundos, um meio não-linear que tenha tempo de resposta da ordem de picossegundos pode atuar como um *chaveador totalmente óptico* ultra-rápido⁷. Criam-se assim condições favoráveis para o aparecimento de circuitos totalmente ópticos, um dos atuais sonhos dos pesquisadores na área da fotônica.

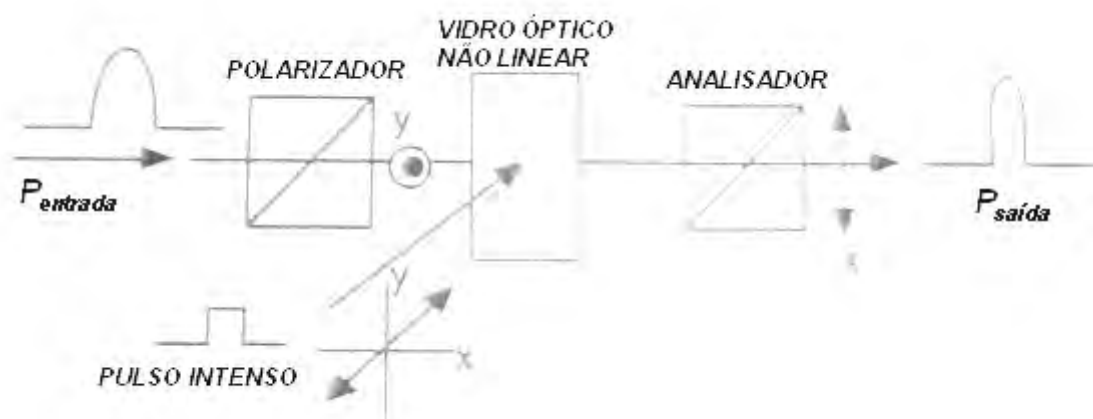


Figura I. 5: Princípio de funcionamento de um chaveador totalmente óptico

CAPÍTULO 1

ÓPTICA

1.1-ÓPTICA LINEAR

Toda a discussão acerca da propagação de ondas eletromagnéticas está baseada nas equações de Maxwell. A própria existência de ondas eletromagnéticas foi inicialmente uma proposta teórica derivada das equações de Maxwell⁸:

$$\begin{aligned}\nabla \times \mathbf{H} &= \mathbf{J} + \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} \\ \nabla \times \mathbf{E} &= -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \\ \nabla \cdot \mathbf{D} &= \rho \\ \nabla \cdot \mathbf{B} &= 0\end{aligned}\tag{1.1.1}$$

Tratam-se de equações que representam uma generalização de observações experimentais, não sendo, portanto, provadas. Nas equações acima, $\mathbf{H}$ é a intensidade magnética, $\mathbf{E}$ é o campo elétrico, $\mathbf{B}$ é o campo magnético, $\mathbf{J}$ é a densidade de corrente, $\mathbf{D}$ é o deslocamento elétrico e ρ é a densidade de carga do material. Para que se tenha sucesso no uso das equações de Maxwell, devem também ser conhecidas as equações constitutivas aplicáveis, advindas de observações experimentais ou obtidas teoricamente: $\mathbf{D}=\mathbf{D}(\mathbf{E})$, $\mathbf{H}=\mathbf{H}(\mathbf{B})$, $\mathbf{J}=\mathbf{J}(\mathbf{E})$. Acoplada à equação da força $\mathbf{F}=q(\mathbf{E}+\mathbf{v}\times\mathbf{B})$, que descreve a ação dos campos sobre partículas carregadas, este conjunto de leis fornece a descrição clássica completa das interações eletromagnéticas.

Para um meio linear, homogêneo, isotrópico e com densidade de corrente nula, as equações de Maxwell se resumem a:

$$\begin{aligned}\nabla^2 \mathbf{H} - \epsilon\mu \frac{\partial^2 \mathbf{H}}{\partial t^2} - g\mu \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial t} &= 0 \\ \nabla^2 \mathbf{E} - \epsilon\mu \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} - g\mu \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} &= 0\end{aligned}\tag{1.1.2}$$

Onde ε é a permissividade elétrica do material, μ é a permeabilidade magnética do material e g é a condutividade do material. Para o vácuo, teríamos $g = 0$, $\varepsilon = \varepsilon_0$, $\mu = \mu_0$, e admitindo que $\mathbf{E}(\mathbf{r})$ varie apenas em uma dimensão, (por exemplo, z) a solução para o campo elétrico seria:

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}_0 e^{-i(\omega t \mp \kappa z)} \quad 1.1.3$$

Na qual:

$$\kappa = \omega / c$$

$$\varepsilon_0 \mu_0 = 1 / c^2$$

Tomando a solução como sendo a parte real, $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}_0 \cos \omega(t \mp z/c)$, que representa uma onda senoidal com velocidade de propagação c e com frequência angular ω . Definimos ainda a frequência da onda como $f = \omega / 2\pi$ e o comprimento da onda será $\lambda = 2\pi / \kappa$.

Em um dielétrico não magnético, não condutor teremos $g = 0$, $\mu = \mu_0$, com a diferença de que $\varepsilon = K \varepsilon_0$ onde K é a constante dielétrica do meio. A onda terá a mesma forma, porém agora:

$$\kappa = \sqrt{K} \omega / c \quad 1.1.4$$

Definimos $n = \sqrt{K}$, denominado *índice de refração* do meio dielétrico. A velocidade de propagação será agora c/n .

Considerando uma direção de propagação arbitrária $\mathbf{u}$, para soluções das equações de Maxwell para onda plana e ainda $g = 0$ em um meio homogêneo, isotrópico e não-magnético, obtemos as equações de Maxwell na forma:

$$K \kappa \mathbf{u} \cdot \mathbf{E} = 0$$

$$\kappa \mathbf{u} \cdot \mathbf{B} = 0$$

$$\kappa \mathbf{u} \times \mathbf{E} = \omega \mathbf{B} \quad 1.1.5$$

$$\kappa \mathbf{u} \times \mathbf{B} = -\frac{\omega}{c^2} K \mathbf{E}$$

Deveremos procurar satisfazer este conjunto de equações vetoriais algébricas através de escolhas adequadas. Tal escolha deve ser tal que $\mathbf{u}$, $\mathbf{E}$, $\mathbf{B}$, formem um conjunto ortogonal dextrogiro. Isto é, ambos $\mathbf{E}$ e $\mathbf{B}$ devem ser perpendiculares a $\mathbf{u}$, determinando assim uma onda transversal, e ainda $\mathbf{E}$ e $\mathbf{B}$ devem ser perpendiculares entre si. Vemos, portanto, que a onda eletromagnética é composta de duas ondas

acopladas: a onda elétrica e a onda magnética. Ambas variam no domínio do espaço e do tempo, esquematicamente representado na figura à seguir:

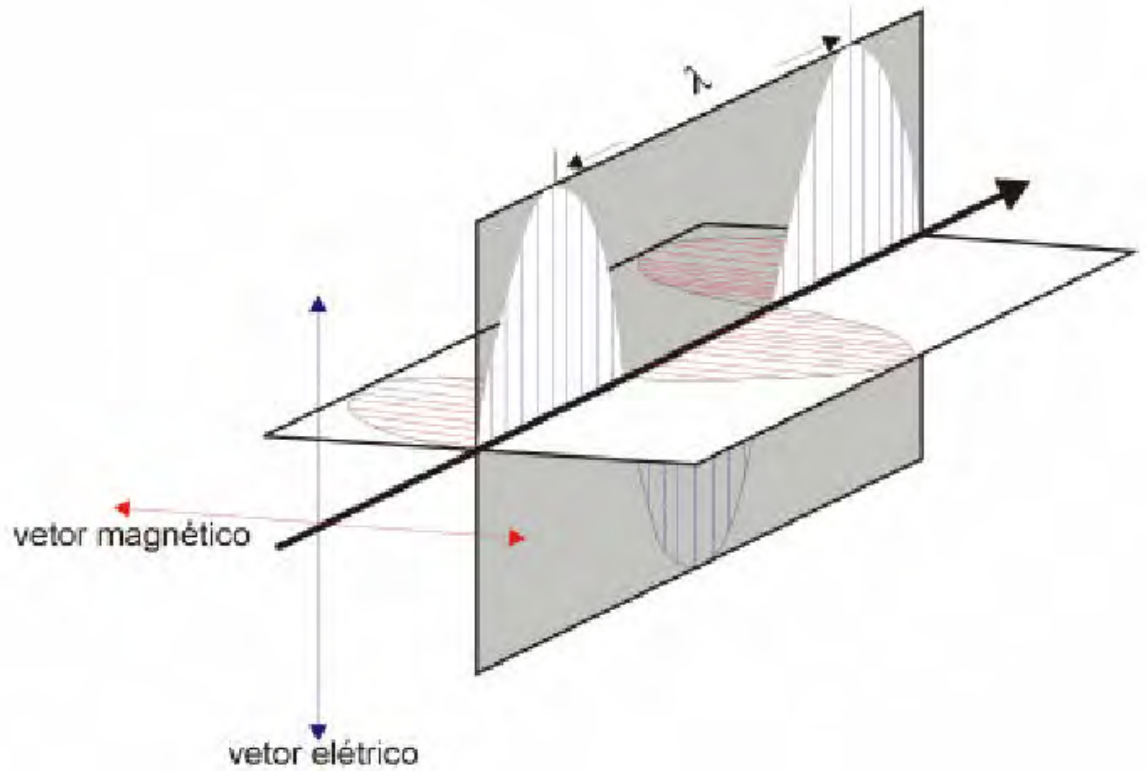


Figura 1.1. 1: Onda eletromagnética

Para materiais dielétricos não-perfeitos (dielétricos reais) devemos considerar a condutividade g . As soluções de onda plana são bastante semelhantes às mostradas anteriormente, apesar de fisicamente apresentarem comportamentos significativamente mais complicados. Supomos ainda a inexistência de cargas livres no material. Considerando um comportamento linear, $\mathbf{J} = g\mathbf{E}$ (*Lei de Ohm*). As equações de Maxwell agora serão:

$$\nabla \cdot \mathbf{E} = 0$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\omega \mathbf{B}$$

1.1. 6

$$\nabla \times \mathbf{B} = -\frac{\omega}{c^2} \left(K + i \frac{g}{\epsilon_0 \omega} \right) \mathbf{E}$$

Matematicamente podemos reduzir o caso presente ao caso anterior definindo uma *constante dielétrica complexa*:

$$\hat{K} = K + i \frac{g}{\epsilon_0 \omega}$$

1.1. 7

Com as mesmas considerações feitas anteriormente, teremos:

$$\kappa = \sqrt{\hat{K}} \omega / c \quad 1.1.8$$

De onde definimos um *índice de refração complexo* $\hat{n}$:

$$\hat{n}^2 = \hat{K} \quad 1.1.9$$

A constante dielétrica complexa pode ser escrita como:

$$\hat{K} = K_r + iK_i \quad 1.1.10$$

Relacionando a parte real do índice de refração, n , com as partes real e imaginária da constante dielétrica, encontramos a relação, a qual será usada posteriormente durante a discussão sobre dispersão do índice de refração:

$$n = \sqrt{1/2[K_r + \sqrt{(K_r^2 + K_i^2)}]} \quad 1.1.11$$

1.2-DISPERSÃO DO ÍNDICE DE REFRAÇÃO

A dispersão cromática do índice de refração é um fenômeno observado há muito. Quantificar a dependência do índice de refração em relação ao comprimento de onda é de extrema importância quando tratamos de efeitos ópticos em, por exemplo, guias de onda.

O modelo clássico que melhor explica e torna possível o cálculo de $n(\omega)$ trata os elétrons como osciladores harmônicos amortecidos forçados. Trata-se da teoria de Drude-Lorentz⁸. Consideramos primeiramente que todo material é formado por elétrons negativos e núcleos positivos. Alguns destes elétrons são considerados como fortemente ligados ao núcleo e movendo-se com ele. Um elétron localizado em uma camada externa percebe o conjunto núcleo-elétrons internos ou como um íon positivo (distância maior) ou como um núcleo distante e uma nuvem eletrônica próxima. Tais elétrons são então tratados como osciladores harmônicos. Quando uma onda eletromagnética está presente, o oscilador é impelido pelo campo elétrico da onda. (A força magnética devida ao campo magnético da onda é menor por $n(v/c)$ e, portanto será desprezada). Os osciladores serão ainda tratados como amortecidos, generalizando assim o modelo. Damos ao elétron apenas um grau de liberdade. Assim, temos a seguinte equação que descreve o movimento dos elétrons:

$$eE_m - Cx - G \frac{dx}{dt} = m \frac{d^2x}{dt^2} \quad 1.2.1$$

Onde $-Cx$ é a “força de mola” que mantém o elétron ligado ao núcleo, $-G \frac{dx}{dt}$ a força de amortecimento responsável pela perda de energia do sistema e eE_m a força do campo molecular imprimida ao elétron, onde e é a carga do elétron e E_m é o campo molecular. Temos ainda na equação m representando a massa do elétron e x representando a posição relativa do elétron. Podemos reescrever a equação acima como:

$$\begin{aligned} \frac{d^2x}{dt^2} + \gamma \frac{dx}{dt} + \omega_0^2 x &= \frac{eE_m}{m} \\ \gamma &= G / m \\ \omega_0^2 &= C / m \end{aligned} \quad 1.2.2$$

Sabemos que usando tal modelo ω_0 é a frequência natural de oscilação do oscilador considerado. Assim, ω_0 é a frequência natural de oscilação do elétron.

O campo molecular E_m é a soma das contribuições devido ao campo externo e a polarização, de modo que:

$$E_m = E + \frac{\nu}{\epsilon_0} P \quad 1.2.3$$

Temos que E é o campo elétrico da onda eletromagnética considerada, o qual varia senoidalmente com o tempo. O fator ν é um fator de correção do campo molecular, medindo a variação do campo devida a P (*para meios lineares*). E_m também varia senoidalmente de forma que:

$$E_m = E_{m0} e^{-i(\omega t - \kappa \cdot r + \theta)} \quad 1.2.4$$

Para facilitar os cálculos e sem perda de generalidade, consideramos a diferença de fase θ como nula. Além disso, o comprimento de onda, nos casos considerados, será sempre muito maior que o deslocamento da partícula. Por exemplo, para uma onda na faixa de 500 nm, teremos

$k = \frac{2\pi}{500nm}$ para um deslocamento da ordem de 0,1nm (ou seja, um deslocamento da ordem do deslocamento dos elétrons). Assim, $k.r \approx 0$. Podemos então fazer:

$$E_m = E_{m0} e^{-i(\omega t)} \quad 1.2.5$$

Usando (1.2.5) em (1.2.2) e resolvendo, chegamos à solução:

$$x = \frac{eE_m / m}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} \quad 1.2.6$$

Definimos agora N como o número de osciladores (elétrons) por unidade de volume. O módulo do vetor polarização, P , é definido como o número de dipolos por unidade de volume. Considerando que um elétron deslocado apresenta um momento ex temos:

$$P = Nex \quad 1.2.7$$

Supondo campos cujas intensidades dão origem apenas a fenômenos lineares, o módulo da polarização pode ser escrito como:

$$P = \chi E \quad 1.2.8$$

Na qual χ é a *susceptibilidade linear* do material, e está relacionada com a permissividade elétrica do meio ε e com a constante dielétrica do material K de acordo com:

$$\begin{aligned} \varepsilon &= \varepsilon_0 + \chi \\ K &= 1 + \frac{\chi}{\varepsilon_0} \end{aligned} \quad 1.2.9$$

Igualando (1.2.7) e (1.2.8), usando (1.2.6) para x e (1.2.3) para E_m e novamente (1.2.8) para P chegamos a:

$$\chi E = \frac{Ne^2 / m}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} \left(1 + \frac{\chi}{\varepsilon_0} \right) E \quad 1.2.10$$

Usando as relações em (1.2.9) chegamos a:

$$\chi = \varepsilon_0(K - 1) \quad 1.2.11$$

Substituindo (1.2.11) em (1.2.10) temos:

$$\varepsilon_0(K - 1)E = \frac{Ne^2 / m}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} \left(1 + \frac{\nu\varepsilon_0(K - 1)}{\varepsilon_0} \right) E \quad 1.2.12$$

Rearranjando os termos buscando a dependência de K com ω chegamos a:

$$\frac{(K - 1)}{1 + \nu(K - 1)} = \frac{Ne^2 / \varepsilon_0 m}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} \quad 1.2.13$$

Usaremos a seguinte abreviação:

$$\omega_p^2 = \frac{Ne^2}{\varepsilon_0 m} \quad 1.2.14$$

Buscando abranger o problema em sua totalidade, considere que temos N_i partículas de carga e_i , massa m_i , frequência de ressonância natural ω_{0i} e frequência de amortecimento γ_i , teremos:

$$\frac{(K - 1)}{1 + \nu(K - 1)} = \sum_i^n \frac{\omega_{pi}^2}{\omega_{0i}^2 - \omega^2 - i\gamma_i\omega} \quad 1.2.15$$

Se todas as partículas têm mesma carga e massa, (é o caso de considerarmos os osciladores como elétrons em órbitas diferentes) temos:

$$\omega_{pi}^2 = f_i \omega_p^2 \quad 1.2.16$$

Onde $f_i = \frac{N_i}{N}$ é a fração de osciladores do tipo i .

Caso consideremos que a somatória anterior possa ser substituída por uma expressão como (1.2.13) onde a frequência utilizada seria alguma frequência característica que de

alguma forma substituísse a somatória, podemos voltar a (1.2.13) e rearranjar os termos de forma que tenhamos:

$$(K-1) = \frac{\omega_p^2}{(\omega_0^2 - \nu\omega_p^2) - \omega^2 - i\gamma\omega} \quad 1.2.17$$

Observe que o termo de frequência ressonante seria aquele em que $\omega_0 = \sqrt{(\omega_0^2 - \nu\omega_p^2)}$. Simplificaremos a expressão (1.2.13) chamando ω_0 simplesmente de ω_0 , agora nomeada como uma medida da média das frequências características dos elétrons do material, chegando à expressão:

$$(K-1) = \frac{\omega_p^2}{(\omega_0^2) - \omega^2 - i\gamma\omega} \quad 1.2.18$$

Sendo K um valor complexo, podemos separá-lo em suas partes real e imaginária, obtendo:

$$\begin{aligned} K_R &= 1 + \frac{\omega_p^2(\omega_0^2 - \omega^2)}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + (\gamma\omega)^2} \\ K_i &= \frac{\omega_p^2\gamma\omega}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + (\gamma\omega)^2} \end{aligned} \quad 1.2.19$$

Usando a relação (1.1.11), ou seja,

$$n = \sqrt{1/2[K_R + \sqrt{(K_R^2 + K_i^2)}]}$$

que relaciona o índice de refração n com a constante dielétrica, podemos obter a relação entre o índice de refração e a frequência da onda eletromagnética incidente. A constante de amortecimento γ pode ser entendida como decorrente da interação do elétron oscilante com os fônons da rede. Assim, trata-se da perda de energia da onda eletromagnética sob a forma de calor (teoricamente também podemos ter ganho). Considerando ω_0 na faixa de ultravioleta-visível, podemos desconsiderar tal perda para aplicações práticas.

Assim, desprezando o amortecimento para a faixa de frequências de interesse (ultravioleta-visível), obtemos as seguintes relações de (1.2.19) e (1.1.11) respectivamente:

$$K_R = 1 + \frac{\omega_p^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)} \quad 1.2.20$$

$$n^2 = K_R \quad 1.2.21$$

E temos então uma expressão simples que relaciona o índice de refração com a frequência da onda eletromagnética:

$$n^2 - 1 = \frac{\omega_p^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)} \quad 1.2.22$$

É importante observar que as considerações feitas restringem o uso de tal expressão para a faixa de maiores frequências (ultravioleta-visível) como foi observado anteriormente e ainda será válida para frequências não muito distantes da frequência de ressonância do material. Podemos também relacionar n com as energias envolvidas⁹:

$$n^2 - 1 = F / [E_0^2 - E^2] \quad 1.2.23$$

Na qual $E_0 = \hbar\omega_0$ é a energia relacionada à frequência de ressonância do material, também chamada de *energia do gap Sellmeier*. $E = \hbar\omega$ é a energia dos fótons da onda eletromagnética incidente e $F = (\hbar\omega_p)^2$ é nomeado como “intensidade do oscilador”. Wemple⁹ efetuou o cálculo dos valores de F e E_0 para mais de 50 cristais através da medição do índice de refração e o uso da expressão (1.2.23). É então introduzido o termo E_d nomeado como “energia de dispersão”, definido pela relação:

$$E_d = \frac{F}{E_0} \quad 1.2.24$$

À partir das medições efetuadas, concluiu-se que o valor de E_d era praticamente o mesmo para compostos que apresentavam as seguintes características em comum:

- Ionicidade β
- Número de coordenação do cátion N_c
- Valência do ânion Z_a
- Número de elétrons de valência efetivos por ânion N_e

(o número de elétrons efetivos é uma medida que depende da configuração eletrônica do composto, sendo uma medida do número de elétrons das camadas

mais afastadas do ânion com a configuração estável. O valor $N_e=8$ (camadas $s-p$) é, portanto, o mais comum. Algumas configurações podem ainda apresentar valores $N_e=10$ (camada d) ou $N_e=18$ (camadas $s-p-d$).

A Tabela 1.2.1 mostra alguns valores obtidos para alguns óxidos, inclusive para o TeO_2 .

Tabela 1.2. 1: Valores dos parâmetros obtidos por Wemple⁹

CRYSTAL	$\mathcal{E}_0(\text{eV})$	$\mathcal{T}(\text{eV}^2)$	$\mathcal{E}_d(\text{eV})$	$\mathcal{E}_d/N_c Z_a N_e(\text{eV})$
OXIDES ($N_c=6, Z_a=2, N_e=8$)				
MgO	11.3	249	22	0.23
CoO	9.9	224	22.6	0.24
Al_2O_3	13.4	370	27.5	0.29
$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	11.1	282	25.4	0.26
TeO_2	6.24	145	23.2	0.24
SrTiO_3	5.68	135	23.7	0.25
BaTiO_3	5.57	131	23.3	0.24
KTaO_3	6.50	159	23.7	0.25
$\text{KTa}_{0.65}\text{Nb}_{0.35}\text{O}_3$	6.17	144	23.4	0.25
LiTaO_3	7.49	196	26.1	0.27
LiNbO_3	6.65	172	25.9	0.27
$\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$	6.20	153	24.6	0.26
TiO_2	5.24	135	25.7	0.27
MgAl_2O_4	12.1	282	23.3	0.24
CaWO_4	9.15	213	23.3	0.24
ZnWO_4	7.46	194	26.0	0.27
CoMoO_4	8.26	190	23.0	0.24
PbMoO_4	5.4	122	22.6	0.24
SrMoO_4	8.6	183	21.3	0.22
OXIDES ($N_c=4, Z_a=2, N_e=8$)				
ZnO	6.4	109	17.1	0.27
SiO_2	13.6	250	18.3	0.29

Baseado nos resultados obtidos para os óxidos mostrados na tabela anterior e para outros 29 compostos com diferentes N_c , N_e , Z_a e β , chegou-se a uma relação empírica para a energia de dispersão E_d :

$$E_d = \beta N_c N_e Z_a \text{ (eV)}$$

1.2. 25

Também empiricamente foi possível calcular valores aproximados para β . Temos dois valores:

$$\beta_i = 0,26 \pm 0,04 \text{ eV, para compostos iônicos,}$$

$$\beta_c = 0,39 \pm 0,04 \text{ eV, para compostos covalentes.}$$

Nosso propósito agora é avaliar a validade da equação anterior para sólidos amorfos. Fica claro que E_d é dependente da densidade de osciladores levando em conta a expressão (1.2.22) e (1.2.14). Para computar o efeito da diminuição da densidade, utilizamos o modelo mais simples possível e assumimos que os “espaços” reduzem a densidade sem afetar o número de coordenação entre os vácuos¹⁰. Assumindo, entretanto alguma redução no número de coordenação devido a ligações incompletas ou oscilantes define-se a seguinte relação entre os valores da energia de dispersão¹⁰:

$$E_d^a / E_d^x = (\rho^a / \rho^x)(N_c^a / N_c^x) \quad 1.2. 26$$

Onde ρ é a densidade e a e x referem-se às formas amorfa e cristalina respectivamente.

1.3 MEDIDA DO ÍNDICE DE REFRAÇÃO E MEDIDA DO COEFICIENTE TÉRMICO DO CAMINHO ATRAVÉS DA INTERFEROMETRIA

O caminho óptico s é definido segundo a seguinte expressão:

$$s = \int_0^L n(l)dl \quad 1.3. 1$$

Onde $n(l)$ é o índice de refração dependente da posição, l é posição no guia de onda. A integral é feita ao longo do comprimento do guia de onda e L é o comprimento total do guia de onda. Considerando n uniforme ao longo do guia de onda, o caminho óptico é dado por:

$$s = nL \quad 1.3. 2$$

Para medir o índice de refração podemos usar os conceitos de interferometria. Calculemos a diferença de caminho óptico entre um feixe passando através de uma

amostra de comprimento l inclinada de um ângulo θ e um feixe de referência que passa pelo ar (e ainda consideramos $n_{ar}=1$) segundo a Figura 1.3. 1, onde t é o espaço percorrido pelo feixe no interior da amostra e t_0 é o espaço correspondente supondo a ausência da amostra. Sendo θ e θ' os ângulos de incidência e refração respectivamente, temos:

$$t = \frac{l}{\cos \theta'} \quad 1.3.3$$

$$t_0 = t \cos(\theta - \theta') = \frac{l \cos(\theta - \theta')}{\cos \theta'} \quad 1.3.4$$

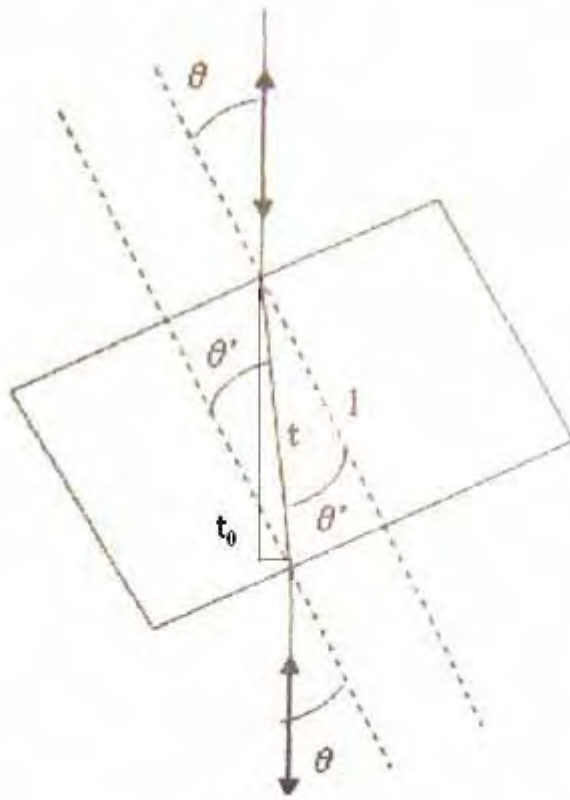


Figura 1.3. 1: Caminho óptico percorrido com a presença da amostra (t) e sem a presença da amostra (t_0)

Considerando $n_{ar}=1$ podemos escrever a diferença de caminho óptico como:

$$\Delta s = \frac{2l}{\cos \theta'} (n - \cos(\theta - \theta')) \quad 1.3.5$$

Nomeando Δs_0 como a diferença de caminho óptico quando $\theta=0$ e Δs_θ a diferença de caminho óptico para um ângulo de inclinação qualquer, dois feixes sofrendo diferenças de caminho óptico Δs_0 e Δs_θ irão interferir construtivamente se:

$$\Delta s_\theta - \Delta s_0 = \frac{2l}{\cos \theta'} [n - \cos(\theta - \theta')] - 2l(n-1) = N\lambda \quad 1.3.6$$

Onde N é um número inteiro. Rearranjando a expressão temos:

$$N = \frac{2l}{\lambda} \left(\frac{n - \cos(\theta - \theta')}{\cos \theta'} - n + 1 \right) \quad 1.3.7$$

Usando as relações trigonométricas $(\cos(\theta - \theta')) = \cos \theta' \cos \theta + \sin \theta \sin \theta'$ e também $\cos \theta' = \sqrt{1 + \sin^2 \theta'}$ e ainda a *Lei de Snell* com $n_{ar}=1$ ($n \sin \theta' = \sin \theta$), temos:

$$\begin{aligned} N(\theta) &= \frac{2l}{\lambda} \left[1 - n + \frac{n - (\cos \theta \cos \theta' + \sin \theta \sin \theta')}{\cos \theta'} \right] = \frac{2l}{\lambda} \left[1 - n - \cos \theta + \frac{n - (\sin \theta \sin \theta')}{\cos \theta'} \right] = \\ &= \frac{2l}{\lambda} \left[1 - n - \cos \theta + \frac{n - \left(\frac{\sin^2 \theta}{n} \right)}{\sqrt{1 - \frac{\sin^2 \theta}{n^2}}} \right] = \frac{2l}{\lambda} \left[1 - n - \cos \theta + \frac{\frac{1}{n}(n^2 - \sin^2 \theta)}{\frac{1}{n}\sqrt{n^2 - \sin^2 \theta}} \right] \end{aligned}$$

E finalmente:

$$N(\theta) = \frac{2l}{\lambda} \left[1 - n - \cos \theta + \sqrt{n^2 - \sin^2 \theta} \right] \quad 1.3.8$$

Com os valores de N para cada ângulo θ , a determinação do índice de refração é feita variando-se o ângulo de incidência e deixando-se n como parâmetro ajustável.

Para a medida do coeficiente térmico do índice de refração, a variação do caminho óptico será agora devida unicamente a variação térmica. O ângulo em relação ao feixe será constante. Caso se incida luz monocromática sobre uma placa transparente de faces paralelas de espessura l e índice de refração n podemos ter como resultado uma interferência entre os feixes refletidos nas duas faces da placa, conforme mostra a Figura 1.3.2.

O feixe monocromático que emerge da fonte S alcança a placa em A, incidindo sobre a placa, perfazendo um ângulo θ com a normal. Parte do feixe é refletido e parte do feixe é refratado, alcançando a interface B. Novamente, temos reflexão (de parte) do feixe em B. Consideramos então os feixes que percorrem o caminho ND e CE como

sendo paralelos. Ao alcançarem a lente em D e E respectivamente, são levados a interferirem em P.

A condição para que ocorra interferência construtiva será então, pela geometria do problema:

$$n^\circ \text{ de comprimentos de onda em } ABC = n^\circ \text{ de comprimentos de onda em } NA + m$$

Onde m é um número inteiro.

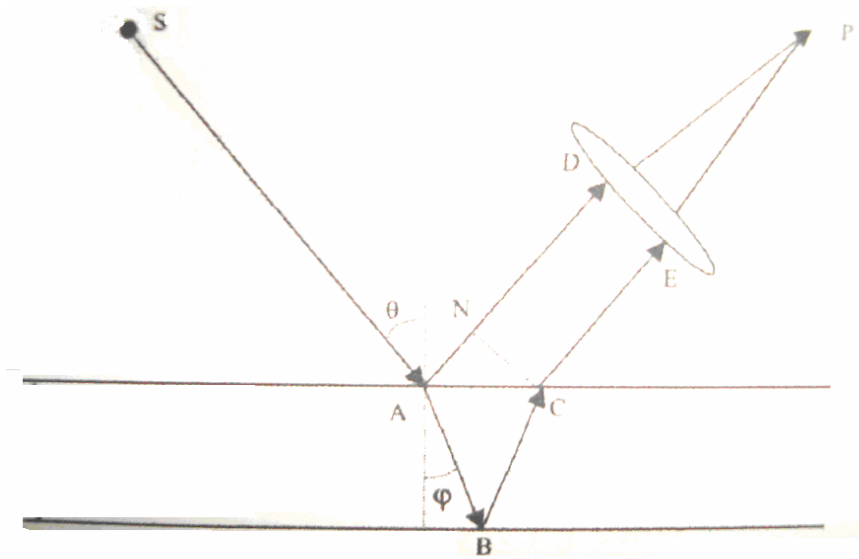


Figura 1.3. 2: Esquema de interferência entre feixes refletidos na primeira e na segunda face do material.

Utilizando novamente a geometria do problema, temos que:

$$\frac{|AB|}{\lambda_{placa}} + \frac{|BC|}{\lambda_{placa}} = n^\circ \text{ de comprimentos de onda em } ABC \quad 1.3.9$$

$$\frac{|AN|}{\lambda_{ar}} = n^\circ \text{ de comprimentos de onda em } NA \quad 1.3.10$$

Temos ainda que:

$$|AB| = |BC| = l / \cos \theta \quad 1.3.11$$

$$|AN| = |AC| \sin \theta$$

$$\frac{|AC|}{2} = |AB| \sin \varphi = \frac{l}{\cos \varphi} \sin \varphi \quad 1.3.12$$

$$|AN| = \frac{2l \sin \varphi}{\cos \varphi}$$

Se $n_{ar}=1$ temos pela *Lei de Snell*:

$$n \sin \varphi = \sin \theta \quad 1.3.13$$

E assim temos:

$$|AN| = \frac{2nl \sin^2 \varphi}{\cos \varphi} \quad 1.3.14$$

Temos a expressão para o índice de refração:

$$n = \frac{\lambda_{ar}}{\lambda_{placa}} \quad 1.3.15$$

Substituindo na expressão, temos:

$$\frac{2nl}{\cos \varphi \lambda_{ar}} = \frac{2nl \sin^2 \varphi}{\cos \varphi \lambda_{ar}} + m \quad 1.3.16$$

Rearranjando os termos temos:

$$\frac{2nl(1 - \sin^2 \varphi)}{\cos \varphi} = \lambda_{ar} m \quad 1.3.17$$

E então:

$$\lambda_{ar} m = 2nl \cos \varphi \quad 1.3.18$$

Se $\theta \approx 0$, então podemos fazer:

$$m \lambda_{ar} = 2nl \quad 1.3.19$$

Usando a definição de caminho óptico:

$$m \lambda_{ar} = 2s \quad 1.3.20$$

Dividindo por l e rearranjando os termos:

$$\frac{s}{l} = \frac{m \lambda_{ar}}{2l} \quad 1.3.21$$

Derivando em relação a temperatura T temos:

$$\frac{d}{dT} \left(\frac{s}{l} \right) = \frac{d}{dT} \left(\frac{m \lambda_{ar}}{2l} \right) \quad 1.3.22$$

Retirando os termos constantes, e usando a definição de coeficiente térmico do

caminho óptico, $\frac{dS}{dT} = \frac{1}{l} \frac{ds}{dT}$, temos:

$$\frac{dS}{dT} = \frac{\lambda_{ar}}{2l} \frac{dm}{dT} \quad 1.3.23$$

Assim, a partir do gráfico $m \times T$ determinamos numericamente dm/dT e obtemos dS/dT .

Ainda de tais considerações, podemos obter a variação do índice de refração em função da temperatura, dn/dT . Derivando a equação (1.3.2) em função da temperatura temos:

$$\frac{ds}{dT} = \frac{dn}{dT} L + \frac{dL}{dT} n \quad 1.3. 24$$

Dividindo a equação por L e usando a definição de coeficiente de expansão térmica linear α_L , ou seja, $\alpha_L = \frac{1}{L} \frac{dL}{dT}$, e ainda a definição de coeficiente térmico do caminho óptico dS/dT obtemos:

$$\frac{dS}{dT} = \frac{dn}{dT} + n\alpha_L \quad 1.3. 25$$

Tal expressão relaciona as medidas de dS/dT obtidas com a variação térmica do índice de refração e o coeficiente de expansão linear.

1.4-ÓPTICA NÃO-LINEAR

1.4.1-FUNDAMENTOS DA ÓPTICA NÃO-LINEAR

A óptica não-linear estuda a interação da luz com a matéria. Trata-se de uma generalização da óptica linear, sendo um dos ramos da fotônica. A óptica não-linear trata de alguns fenômenos ópticos não explicados pela teoria linear. Basicamente, trata da modificação da propagação de uma onda eletromagnética devida a algum campo pertencente (ou acoplado) ao material. As características da onda que podem ser modificadas são sua direção, frequência, polarização, distribuição espacial, duração... Ou seja, todos os parâmetros necessários para descrever a onda de luz⁶.

Para que se entendam os fenômenos não-lineares, devemos considerar que quando uma onda eletromagnética interage com um material, induz sobre este uma polarização dependente e induzida pelo seu campo elétrico. Tal polarização pode produzir respostas não-lineares devido à distorção da estrutura eletrônica do átomo ou molécula, produzindo um momento de dipolo resultante que não é linearmente proporcional a este campo. Um entendimento qualitativo pode ser feito aplicando-se as equações de Maxwell considerando uma polarização não-linear. Considerando uma

onda eletromagnética com componentes $\mathbf{E}(r,t)$ $\mathbf{B}(r,t)$ para os campos elétrico e magnético da onda, respectivamente, temos:

$$\begin{aligned}\nabla \times \mathbf{E} &= -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}, \\ \nabla \times \mathbf{B} &= \mu_0 \frac{\partial(\epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P})}{\partial t} + \mu_0 \mathbf{J}, \\ \nabla \cdot (\epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}) &= 0, \\ \nabla \cdot \mathbf{B} &= 0\end{aligned}\tag{1.4.1}$$

Na qual $\mathbf{J}$ é a densidade de corrente, $\mathbf{P}$ é a polarização do meio e uma densidade de carga $\rho=0$ foi considerada. Assim, conhecendo as propriedades da onda eletromagnética em questão e considerando fenômenos em que podemos desprezar a densidade de corrente (ou então fenômenos em que $\mathbf{J}$ seja bem conhecido), podemos descrever o comportamento da onda em termos da polarização $\mathbf{P}$. A *polarização elétrica* de um meio é definida para (1.4.1) como sendo o *momento de dipolo elétrico por unidade de volume* do material, sendo uma quantidade vetorial, com direção e sentido dados pelo momento resultante em cada unidade de volume diferencial (ou seja, uma generalização do caso unidimensional dado pela equação (1.2.7)). O grau de polarização de um dado material é dependente do campo elétrico aplicado. Mas, por (1.4.1), tal campo depende da polarização do meio. Assim, temos uma situação onde um campo $\mathbf{P}$ afeta o comportamento de outro campo, $\mathbf{E}$, o qual afeta o comportamento do campo original. Para conhecermos integralmente o comportamento de $\mathbf{E}$ e $\mathbf{B}$ em (1.4.1), é necessária uma relação entre $\mathbf{P}$ e $\mathbf{E}$, denominada *relação constitutiva*, $\mathbf{P}(\mathbf{E})$. O grau de polarização depende não somente do campo elétrico, mas também das propriedades das moléculas que constituem o material. Os vidros em geral não apresentam polarização permanente. Assim, $\mathbf{P}$ anula-se quando $\mathbf{E}$ se anula. Estes resultados são resumidos pela seguinte equação constitutiva:

$$\mathbf{P} = \chi(\mathbf{E})\mathbf{E}\tag{1.4.2}$$

Onde $\chi(\mathbf{E})$ é conhecida como *susceptibilidade elétrica* do material.

A linearidade ou não de um material é definida à partir de (1.4.2). Caso tenhamos uma relação linear, o material é então considerado um meio linear e teremos novamente a equação (1.2.8). A susceptibilidade (e consequentemente a polarização) geralmente é uma complicada função não linear de $\mathbf{E}$. Podemos então usar (1.4.2) e achar uma relação entre $\mathbf{P}$ e $\mathbf{E}$ através de uma expansão em série de (1.4.2), onde a susceptibilidade pode ser pensada como coeficientes dessa expansão. Considerando o caso mais simples de um material sendo atingido por um campo de frequência definida ω , a polarização $\mathbf{P}$ induzida é expressa pela série de potências:

$$\mathbf{P} = \chi^{(1)}(\omega)\mathbf{E}(\omega) + \chi^{(2)}(\omega = \omega_1 + \omega_2)\mathbf{E}(\omega_1)\mathbf{E}(\omega_2) + \chi^{(3)}(\omega = \omega_1 + \omega_2 + \omega_3)\mathbf{E}(\omega_1)\mathbf{E}(\omega_2)\mathbf{E}(\omega_3) + \dots$$

1.4.3

Onde $\chi^{(n)}$, a susceptibilidade dielétrica, são tensores de rank $(n+1)$.

Para a maioria dos materiais, $\chi(\mathbf{E})$ é uma constante característica do material. Assim, apenas o primeiro termo da expansão (1.4.3) é considerável, sendo este um dielétrico linear. ($\chi^{(1)}$ é chamado susceptibilidade linear e é o mesmo que aquele dado na equação (1.2.8)).

As susceptibilidades lineares e não-lineares caracterizam as propriedades ópticas do meio. Se $\chi^{(n)}$ é conhecido para um dado meio, então pelo menos a princípio, os efeitos não-lineares de n -ésima ordem do meio podem ser previstos a partir das equações de Maxwell. Fisicamente, $\chi^{(n)}$ é definido a partir da estrutura microscópica do meio e pode ser avaliado somente com um completo tratamento mecânico-quântico. Modelos mais simples, entretanto, frequentemente são usados para ilustrar as origens de não linearidades ópticas. (Vide apêndice).

1.4.2-EFEITOS NÃO LINEARES

Para efeitos não-lineares de baixa ordem, a polarização não-linear e as susceptibilidades não-lineares correspondentes caracterizam a resposta não linear de um meio devido a um estímulo e governam a propagação não-linear de uma onda. As susceptibilidades ópticas não-lineares são propriedades características do meio e dependem de detalhes da estrutura eletrônica e molecular do meio. Os efeitos não lineares são dominados pela susceptibilidade não linear diferente de zero de menor

ordem. Para materiais que apresentam inversão de simetria, uma inversão dos campos elétricos aplicados deve causar uma simples inversão da polarização calculada, mantendo-se os valores $\chi^{(n)}$. Observando o efeito de uma inversão dos campos para um material isotrópico a partir de (1.4.3), a condição fundamental de que $-(-\mathbf{P}) = \mathbf{P}$ será satisfeita apenas se $\chi^{(2)} = -\chi^{(2)}$. Assim, concluímos que para materiais com inversão de simetria, como é o caso dos vidros, $\chi^{(2)} = 0$.

Um grande número de fenômenos não lineares foi observado em cristais sem a inversão de simetria dos vidros. Estes fenômenos incluem o efeito Pockels, a retificação óptica e a geração de frequência de segundo harmônico. Nenhum destes fenômenos foi observado em vidros (desde que estes não sofram algum tipo de polarização induzida), indicando que $\chi^{(2)}$ é necessariamente nulo para vidros⁶. Assim, para vidros que apresentem não-linearidades, apenas os efeitos de terceira ordem são importantes. Alguns destes, que apresentam grande interesse científico e tecnológico atualmente, estão explicados sucintamente a seguir.

1.4.3-EFEITOS NÃO LINEARES DE TERCEIRA ORDEM

A magnitude dos efeitos não-lineares de terceira ordem em qualquer material é caracterizada pelo valor da respectiva susceptibilidade. Vidros teluretos apresentam altos valores de susceptibilidades de terceira ordem, apresentando assim, tais efeitos não lineares sobre a luz com maior facilidade.

1.4.3.1-EFEITO KERR D.C.

Trata-se de um efeito eletroóptico (efeito óptico dependente de um campo elétrico externo) em que a constante dielétrica (ϵ , por conseguinte, o índice de refração) passa a ser função de um campo elétrico externo. Considerando um campo $\mathbf{E}_0$ de baixa frequência ($\Omega \sim 0$), o valor da constante dielétrica $\epsilon(\omega, \mathbf{E}_0)$ pode ser expandido em uma série de potências como segue:

$$\epsilon(\omega, \mathbf{E}_0) = \epsilon^{(1)}(\omega) + \epsilon^{(2)}(\omega, \mathbf{E}_0) \cdot \mathbf{E}_0 + \epsilon^{(3)}(\omega, \mathbf{E}_0) \cdot \mathbf{E}_0 \mathbf{E}_0 + \dots \quad 1.4.4$$

Usando que $\epsilon_0 \mathbf{E}_0 + \mathbf{P} = \epsilon \mathbf{E}_0$ e que $\mathbf{P} = \chi^{(1)} \mathbf{E}_0 + \chi^{(2)} \mathbf{E}_0 \mathbf{E}_0 + \chi^{(3)} \mathbf{E}_0 \mathbf{E}_0 \mathbf{E}_0 + \dots$ temos:

$$\varepsilon^{(2)}(\omega, \mathbf{E}_0) = \chi^{(2)}(\omega, \Omega) = 0$$

1.4.5

$$\varepsilon^{(3)}(\omega, \mathbf{E}_0) = \chi^{(3)}(\omega, 2\Omega)$$

Assim, temos uma mudança no índice de refração causada pela mudança da constante dielétrica, diretamente proporcional a $\mathbf{E}_0 \mathbf{E}_0$, o qual, por sua vez, é diretamente proporcional a intensidade $\mathbf{I}$ do campo $\mathbf{E}_0$. Podemos desta forma relacionar o índice de refração à intensidade $\mathbf{I}$ por:

$$n = n_0 + n_2 \mathbf{I}$$

1.4.6

Na qual:

n = índice de refração total

n_0 = índice de refração linear

n_2 = índice de refração não linear

1.4.3.2-EFEITO RAMAN

Quando um fóton com energia E_f atinge um determinado material transparente chocando-se com as partículas do material, várias formas de interação podem ocorrer. Uma dessas possíveis interações trata-se exatamente do Efeito Raman. O fóton é absorvido pela molécula e é reemitido um fóton com energia E_{f2} diferente de E_f . Podem ocorrer duas situações: $E_{f2} < E_f$ ou $E_{f2} > E_f$.

O primeiro caso, em que $E_{f2} < E_f$ é conhecido como Espalhamento Raman Stokes. Um fóton incidente com uma energia E_f muito maior que a energia E_1 do modo vibracional incide sobre uma molécula no estado fundamental. Ao incidir sobre a molécula, o fóton pode excitá-la a um estado cuja energia E_v é muito maior que a energia E_1 do modo de vibração. Em geral, essa excitação é eletrônica. Em alguns casos, a molécula não retorna ao estado fundamental. Depois de decair, ela fica no estado vibracional (1), com energia E_1 . Nesse caso, o fóton que é re-emitido em uma direção qualquer, terá sua energia diminuída para $E_f - E_1$. A molécula e sua vibração roubaram um pouco da energia do fóton.

O segundo caso, em que $E_{f2} > E_f$ é conhecido como Espalhamento Raman Anti-Stokes. A molécula pode já estar vibrando com energia E_1 , quando o fóton incide

sobre ela, levando-a a uma energia bem mais alta $E_{V'}$. Desse estado V' , a molécula decai, só que agora para o estado fundamental (0). No processo, um fóton de energia $E_f + E_1$ é emitido. Agora, foi o fóton que absorveu uma parcela de energia da molécula. Portanto, o processo Raman pode produzir fótons com energia maior ou menor que a energia do fóton incidente. O que faz com que as moléculas vibrem, mesmo antes de receberem luz, é a agitação térmica. O ambiente onde está a amostra troca calor (energia) com as moléculas, excitando algumas delas a seus modos normais de vibração. Tais moléculas podem produzir o espalhamento Raman anti-Stokes. Normalmente, em uma amostra a temperatura ambiente, o número de moléculas que estão no estado fundamental é muito maior que o de moléculas já excitadas termicamente. Portanto, o número de processos do tipo Stokes é maior que o número de processos anti-Stokes.

O Efeito Raman é um efeito não-linear de terceira ordem devido a sua dependência com a polarização da molécula. Visto de uma forma clássica, a interação da luz com a molécula ocorre da seguinte forma: o campo elétrico da luz incidente pode induzir um momento de dipolo pois as cargas negativas da molécula (elétrons) são deslocadas de sua posição de equilíbrio. O dipolo oscilante afeta a amplitude da onda de luz fazendo com que essa amplitude flutue com a frequência da vibração. Diz-se que a onda foi "modulada" pela variação do dipolo. Parte da energia da luz é perdida na interação. Esse é o caso Stokes. O caso anti-Stokes ocorreria se a amplitude fosse aumentada pela vibração já existente do dipolo da molécula. Como ocorre a participação de três frequências distintas no processo, temos que este é dependente da polarização não linear de terceira ordem $\mathbf{P}^{(3)} = \chi^{(3)} \mathbf{EEE}$.

1.4.3.3-EFEITO KERR ÓPTICO

Um importante efeito a ser considerado quando tratamos da interação da luz com um meio óptico não linear é o chamado Efeito Kerr Óptico. Basicamente, trata-se da modificação do índice de refração do meio de acordo com a intensidade da onda eletromagnética que atravessa o material. Observe que o Efeito Kerr Óptico difere do já explanado Efeito Kerr D.C. no sentido de que não necessita de um campo elétrico externo. A própria luz é capaz de modificar o índice de refração¹¹. Analisemos um caso particular, em que o material é atingido por uma onda eletromagnética de frequência

única. Já considerando $\chi^{(2)} = 0$ e a substituição de uma função senoidal na expressão 1.4.3 e considerando a polarização na direção de propagação escrevemos:

$$P = \chi^{(1)} E_0 \cos(\omega t - kz) + \chi^{(3)} E_0^3 \cos^3(\omega t - kz) \quad 1.4.7$$

Usando a identidade trigonométrica para $\cos^3(\omega t - kz)$ obtemos:

$$P = \chi^{(1)} E_0 \cos(\omega t - kz) + \chi^{(3)} E_0^3 \left[\frac{3}{4} \cos(\omega t - kz) + \frac{1}{4} \cos(3\omega t - 3kz) \right] \quad 1.4.8$$

E ainda:

$$P = \left(\chi^{(1)} + \frac{3}{4} \chi^{(3)} E_0^2 \right) E_0 \cos(\omega t - kz) + \left(\frac{1}{4} \chi^{(3)} E_0^2 \right) E_0 \cos(3\omega t - 3kz) \quad 1.4.9$$

Observe que temos um termo que depende da frequência 3ω no cálculo da polarização devida a uma onda com frequência ω . Trata-se de uma resposta do meio não linear em uma frequência três vezes maior que aquela que foi incidida. É também um importante efeito não-linear de terceira ordem, não discutido aqui em maiores detalhes, que leva a denominação de Geração de Terceiro Harmônico. Assim, a expressão acima pode ser escrita como se segue:

$$P = \chi(E) E_0 \cos(\omega t - kz) + \left(\frac{1}{4} \chi^{(3)} E_0^2 \right) E_0 \cos(3\omega t - 3kz) \quad 1.4.10$$

$$\text{Onde } \chi(E) = \left(\chi^{(1)} + \frac{3}{4} \chi^{(3)} E_0^2 \right) \quad 1.4.11$$

O termo referente a Geração de Terceiro Harmônico não terá participação direta sobre o valor do índice de refração, que pode ser escrito como:

$$n = \sqrt{1 + \chi(E) / \epsilon_0} \quad 1.4.12$$

$$n = \sqrt{1 + \left(\chi^{(1)} + \frac{3}{4} \chi^{(3)} E_0^2 \right) / \epsilon_0} \quad 1.4.13$$

Usando o índice de refração linear:

$$n_0 = \sqrt{1 + \chi^{(1)} / \epsilon_0} \quad 1.4.14$$

Chegamos a:

$$n = \sqrt{n_0^2 + \frac{3}{4} \frac{\chi^{(3)}}{\varepsilon_0} E_0^2} \quad 1.4.15$$

Para medidas experimentais, o que geralmente se mede não é o módulo do campo E_0 , mas sim o fluxo médio de energia por unidade de área. Tal fluxo é dado diretamente pelo *Vetor de Poynting* $\mathbf{S}$, definido pela equação $\mathbf{S} = \mathbf{E} \times \mathbf{H}$. A *intensidade da onda* I é dada por $I = \bar{S}$. Usando o fato de que $H = \frac{n}{c\mu_0} E$, temos (observe ainda que faremos a aproximação $n=n_0$, perfeitamente aceitável quando tratamos da intensidade da onda):

$$I = \frac{n_0}{c\mu_0} E_0^2 \Rightarrow E_0^2 = \frac{c\mu_0}{n_0} I \quad 1.4.16$$

Substituindo na equação (1.4.15) temos:

$$n = \sqrt{n_0^2 + \left(\frac{3c\mu_0}{4\varepsilon_0 n_0} \right) \chi^{(3)} I} \quad 1.4.17$$

Fazendo a aproximação binomial (perfeitamente aceitável, já que $n \approx n_0$ e portanto

$\left(\frac{3c\mu_0}{4\varepsilon_0 n_0^3} \right) \chi^{(3)} I \ll 1$), chegamos a:

$$n = n_0 + \left(\frac{3}{8} \frac{c\mu_0}{\varepsilon_0 n_0^2} \chi^{(3)} \right) I \quad 1.4.18$$

Ou seja, chegamos em uma expressão do tipo:

$$n = n_0 + n_2 I \quad 1.4.19$$

Onde

$$n_2 = \left(\frac{3}{8} \frac{c\mu_0}{\varepsilon_0 n_0^2} \chi^{(3)} \right) \quad 1.4.20$$

é chamado de índice de refração não-linear

Assim, chegamos a uma importante relação. O índice de refração de um meio óptico não-linear e isotrópico pode então ser modulado pela intensidade do feixe. Tal capacidade de modulação do índice de refração é potencialmente importante em aplicações de vidros em dispositivos ópticos. Quanto maior for n_2 maior será o controle sobre o índice de refração total n . Uma das aplicações que podem ser dadas a tal fenômeno é a chamada auto-modulação de fase. Trata-se de uma mudança de fase imprimida a uma onda de luz ao atravessar um meio não-linear isotrópico como um vidro não-linear. Considerando L o comprimento total atravessado pela onda dentro do material não-linear, a mudança de fase $\Delta\theta$ infringida a uma onda de luz de comprimento λ pode ser escrita como:

$$\Delta\theta = \frac{2\pi}{\lambda} n_2 IL \quad 1.4.21$$

Outras importantes aplicações podem ser vistas na seção **I.I**.

1.5-MODELO DE LINES PARA O ÍNDICE DE REFRAÇÃO NÃO-LINEAR

O modelo proposto nesta seção é devido a Lines¹² e tem como objetivo obter uma fórmula para o cálculo do índice de refração não-linear n_2 a partir de medidas indiretas. A partir deste modelo será possível calcular n_2 usando dados da dispersão do índice da refração linear e usando também a distância de ligação. Tal modelo é aquele que apresenta os melhores resultados quando comparamos os valores obtidos usando técnicas de precisão considerável como, por exemplo, a técnica de *Varredura em Z*.

O modelo de Lines é chamado de *modelo de ligação de orbitais*¹³. É formulado para dielétricos e semicondutores binários. Primeiramente, considere um dielétrico do tipo MX_n , onde M denota o cátion e X o ânion. O presente modelo ainda restringe sua funcionalidade a materiais que apresentem apenas ligações do tipo $M-X$ em sua estrutura. Tal ligação será representada como uma combinação linear do par de orbitais atômicos $|h_m\rangle$ e $|h_x\rangle$ associados, respectivamente, com o cátion e o ânion formando assim o orbital molecular $|b_0\rangle$. (Trata-se de uma ligação covalente tipo σ). Assim, escrevemos:

$$|b_0\rangle = \mu_M |h_M\rangle + \mu_X |h_X\rangle \quad 1.5.1$$

O objetivo agora é obter os coeficientes da equação anterior. Aplicamos agora a teoria para ligação orbital na ausência de campo externo. Assim, os coeficientes μ_M e μ_X devem minimizar o valor da energia de ligação orbital $\langle b_0 | H_0 | b_0 \rangle / \langle b_0 | b_0 \rangle$ onde H_0 é o Hamiltoniano para um elétron. Tal Hamiltoniano pode ser encarado, em uma primeira aproximação, como o operador energia cinética e demais interações entre o elétron e os núcleos de M e X e os demais elétrons. Definiremos agora a matriz de elementos e usaremos como base os autovetores $|h_m\rangle$ e $|h_x\rangle$. Aplicando a condição de normalização dos orbitais atômicos chegamos:

$$\langle h_M | h_M \rangle = \langle h_X | h_X \rangle = 1 \quad 1.5.2$$

Como a base escolhida não será necessariamente ortonormal, devemos considerar:

$$\langle h_M | h_X \rangle = \langle h_X | h_M \rangle = S \quad 1.5.3$$

Fazemos ainda as seguintes abreviações:

$$\langle h_M | H_0 | h_M \rangle = -\langle h_X | H_0 | h_X \rangle = E_0 \quad 1.5.4$$

$$\langle h_X | H_0 | h_M \rangle = -M \quad 1.5.5$$

Como dito anteriormente, procuramos o autovalor de energia que minimize a energia de ligação orbital. A equação de autovalores pode assim, ser escrita como segue:

$$\langle h_i | H_0 | b_0 \rangle = E \langle h_i | b_0 \rangle \text{ com } i = M, X \quad 1.5.6$$

Onde E representa os autovalores de energia. Usando a equação (1.5.1) em (1.5.6) :

$$\begin{aligned} \langle h_M | H_0 | \mu_M h_M \rangle + \langle h_M | H_0 | \mu_X h_X \rangle &= E [\langle h_M | \mu_M h_M \rangle + \langle h_M | \mu_X h_X \rangle] \\ \langle h_X | H_0 | \mu_M h_M \rangle + \langle h_X | H_0 | \mu_X h_X \rangle &= E [\langle h_X | \mu_M h_M \rangle + \langle h_X | \mu_X h_X \rangle] \end{aligned} \quad 1.5.7$$

Substituindo em (1.5.7) as definições em (1.5.2)-(1.5.5) chegamos ao seguinte sistema:

$$\begin{aligned} E_0 \mu_M - M \mu_X &= E [\mu_M + S \mu_X] \\ -M \mu_M - E_0 \mu_X &= E [S \mu_M + \mu_X] \end{aligned} \quad 1.5.8$$

Na forma matricial chegamos:

$$\begin{bmatrix} E - E_0 & ES + M \\ ES + M & E + E_0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mu_M \\ \mu_X \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \end{bmatrix} \quad 1.5.9$$

A solução E para o determinante acima igual a zero dá os autovalores de E . Assim, procuramos E tal que:

$$\begin{vmatrix} E - E_0 & ES + M \\ ES + M & E + E_0 \end{vmatrix} = 0 \quad 1.5.10$$

Chegamos:

$$E_{\pm} = SV_2 \pm (V_2^2 + V_3^2)^{1/2} \quad 1.5.11$$

Onde:

$$V_2 = M / (1 - S^2)^{1/2} \quad 1.5.12$$

$$V_3 = E_0 / (1 - S^2)^{1/2} \quad 1.5.13$$

Onde o menor valor de E , ou seja, $E=E_-$ define a energia da ligação (orbital ligante).

Substituindo E_- em (1.5.9) podemos achar os valores dos coeficientes:

$$\mu_M = [(q_0 - r_0) / 2]^{1/2} \quad 1.5.14$$

$$\mu_X = [(q_0 + r_0) / 2]^{1/2} \quad 1.5.15$$

Onde

$$q_0 = (1 - S\alpha) / (1 - S^2) \quad 1.5.16$$

$$r_0 = [(1 - \alpha^2) / (1 - S^2)]^{1/2} \quad 1.5.17$$

Onde

$$\alpha = V_2 / (V_2^2 + V_3^2)^{1/2} \quad 1.5.18$$

E usou-se ainda a condição de normalização:

$$\langle b_0 | b_0 \rangle = \mu_X^2 + \mu_M^2 + 2\mu_X \mu_M S = 1 \quad 1.5.19$$

O parâmetro α pode ser usado como um parâmetro da covalência da ligação. Assim, para valor máximo de $\alpha=1$, temos $\mu_M = \mu_X$ com $r_0=0$. Fisicamente não se observa o valor de $\alpha = 0$ e o limite da ionicidade é dado por $\alpha = S$.

Após as observações acima, estamos agora interessados em calcular os autovalores do momento de dipolo elétrico da ligação orbital $|b_0\rangle$ ainda na ausência de campo externo. Para tanto, consideraremos apenas as interações ao longo do eixo x que liga os dois núcleos. Assim, seja $x=0$ a posição do núcleo do cátion e $x=d$ a posição do

núcleo do ânion, formando um momento de dipolo elétrico ed onde e é a carga elementar. Nós podemos expressar o momento ex em termos do autovetor apropriado para a ligação orbital proposta. Usando (1.5.1) podemos escrever:

$$\langle b_0 | ex | b_0 \rangle = \mu_M^2 \langle h_M | ex | h_M \rangle + \mu_X^2 \langle h_X | ex | h_X \rangle + 2\mu_M \mu_X \langle h_M | ex | h_X \rangle \quad 1.5.20$$

Reescrevendo a expressão em termos da distância do ponto $x=x_0$ ao longo da ligação no qual o elemento de matriz $\langle h_M | (x-x_0) | h_X \rangle$ se anula simplificamos a expressão acima. Usando ainda as equações (1.5.14) e (1.5.15), reescrevemos o momento de dipolo (1.5.20) como:

$$\langle b_0 | e(x-x_0) | b_0 \rangle = [(q_0 - r_0)/2] \langle h_M | e(x-x_0) | h_M \rangle + [(q_0 + r_0)/2] \langle h_X | e(x-x_0) | h_X \rangle$$

1.5.21

Assumimos agora a aproximação de que $|h_M\rangle$ e $|h_X\rangle$ estão centrados nos núcleos do cátion ($x=0$) e do ânion ($x=d$) respectivamente. Assim, (1.5.21) será simplificada para:

$$\langle b_0 | e(x-x_0) | b_0 \rangle = (e/2)(r_0 d + q_0 \Delta) \quad 1.5.22$$

Onde $\Delta/2 = (d/2) - x_0$ é uma medida da disparidade entre os orbitais $|h_M\rangle$ e $|h_X\rangle$,

pois $x_0 = \frac{\langle h_M | x | h_X \rangle}{\langle h_M | h_X \rangle}$. (Caso $|h_M\rangle$ e $|h_X\rangle$ sejam orbitais idênticos, teremos $x_0 = d/2$).

Chegamos assim em uma expressão para o momento de dipolo elétrico em termos da ligação de orbital. Estamos agora interessados em achar uma expressão semelhante na presença de campo elétrico externo. Ou seja, vamos agora examinar a resposta de uma ligação orbital $|b\rangle$ tipo σ a um campo elétrico do tipo fE_x ao longo da direção da ligação x onde o fator f absorve qualquer distorção local do campo externo aplicado. Consideramos os mesmos cálculos efetuados anteriormente. Diferentemente agora, o termo relacionado ao trabalho efetuado pelo campo externo deve ser adicionado ao

Hamiltoniano H_0 da equação (1.5.6). Procurando a devida simetria, o novo orbital $|b\rangle$ deverá ter dependência com o campo na forma:

$$|b\rangle = [(q-r)/2]^{1/2}|h_M\rangle + [(q+r)/2]^{1/2}|h_X\rangle \quad 1.5.23$$

Onde agora as quantidades q e r devem ter dependência com o campo aplicado e necessariamente reduzem-se aos valores de q_0 e r_0 na ausência do campo externo aplicado. Assim, procuramos os autovalores de energia tal que:

$$E = \langle b|[H_0 - efE_x(x - x_0)]|b\rangle \quad 1.5.24$$

Devemos agora substituir a equação (1.5.23) em (1.5.24) e proceder da mesma maneira como anteriormente, a fim de achar o valor mínimo para E . trata-se de um cálculo de execução extremamente difícil, cuja solução será:

$$E = -rV_3a - (q^2 - r^2)^{1/2}V_2a^2 - (\lambda/2)(rd + q\Delta) \quad 1.5.25$$

Onde

$$a = (1 - S^2)^{1/2} \quad 1.5.26$$

$$\lambda = efE_x \quad 1.5.27$$

Relacionando q e r via condição de normalização $\langle b|b\rangle = 1$ temos:

$$qa^2 = 1 - S(1 - r^2a^2)^{1/2} \quad 1.5.28$$

Nós podemos eliminar q da equação (1.5.25) para achar a dependência em r para E :

$$E = -rV_3a - V_2[-S + (1 - r^2a^2)^{1/2}] - (\lambda/2)(rd) - (\lambda/2)(\Delta/a^2)[1 - S(1 - r^2a^2)^{1/2}] \quad 1.5.29$$

Consideramos anteriormente que q e r teriam dependência com o campo aplicado E_x . Eliminamos a variável q e agora devemos achar a dependência de r com o campo externo. Supomos uma expansão em série de Taylor para r em termos do parâmetro de campo λ a (fim de expressar tal dependência) na forma:

$$r = r_0 + \sum_{n=1}^{\infty} r_n \lambda^n \quad 1.5.30$$

a fim de satisfazer a condição de $r=r_0$ na ausência de campo. Estamos aptos agora a avaliar o valor de r_n para qualquer n substituindo a equação (1.5.30) em (1.5.29) e seguidamente minimizando os coeficientes λ^n com respeito a r_n . Após a devida manipulação algébrica, temos os seguintes valores até a terceira ordem:

$$r_0 = (1 - \alpha^2)^{1/2} / a \quad 1.5.31$$

$$r_1 = \alpha^3 A / 2V_2 a^2 \quad 1.5.32$$

$$r_2 = -\alpha^3 AB / 8V_2^2 a^3 \quad 1.5.33$$

$$r_3 = \alpha^4 AC / 16V_2^3 a^4 \quad 1.5.34$$

Onde

$$A = d + (\Delta S / a\alpha)(1 - \alpha^2)^{1/2} \quad 1.5.35$$

$$B = 3\alpha(1 - \alpha^2)^{1/2} d + (\Delta S / a)(1 - 3\alpha^2) \quad 1.5.36$$

$$C = ad^2(4 - 5\alpha^2) + 2(d\Delta S / a)(1 - 5\alpha^2)(1 - \alpha^2)^{1/2} + \alpha(\Delta S / a)^2(5\alpha^2 - 3) \quad 1.5.37$$

Estamos agora em condições de proceder a expansão da expressão para o momento de dipolo elétrico (1.5.22) para a condição de campo aplicado na forma:

$$\langle b | e(x - x_0) | b \rangle = (e/2)(rd + q\Delta) \quad 1.5.38$$

Usando a expressão (1.5.28) a fim de extinguirmos a dependência em q e as expressões (1.5.30)-(1.5.34), podemos achar uma dependência do momento de dipolo elétrico da ligação orbital com o campo externo aplicado E_x na forma:

$$\langle b | e(x - x_0) | b \rangle = \sum_{n=0}^{\infty} \chi_b^{(n)} E_x^n \quad 1.5.39$$

A solução de ordem zero simplesmente remete a solução na ausência de campo aplicado. Definimos as respostas como lineares para $n=1$ e não-lineares para $n>1$. Assim, o momento de dipolo assume uma forma já conhecida, vista anteriormente na equação (1.4.2). Assumimos que a polarização $\mathbf{P}$ assume a forma (1.4.2) com os valores de susceptibilidade dados anteriormente. Como já discutido anteriormente, para materiais com centro de simetria, a susceptibilidade de segunda ordem é nula. Calculando as susceptibilidades de primeira e terceira ordens encontramos:

$$\chi_b^{(1)} = \left(\frac{e^2 \alpha^3 f}{4a^2 V_2} \right) (d + g\Delta)^2 \quad 1.5.40$$

$$\chi_b^{(3)} = \left(\frac{e^4 \alpha^5 f^3 d^2}{32a^4 V_2^3} \right) (d + g\Delta)^2 D \quad 1.5.41$$

Onde

$$g = \frac{S(1 - \alpha^2)^{1/2}}{\alpha(1 - S^2)^{1/2}} \quad 1.5.42$$

$$D = 4 - 5\alpha^2 - 10g\alpha^2(\Delta/d) + (5/a)^2(5\alpha^2 - 1)(\Delta/d)^2 \quad 1.5.43$$

Onde (Δ/d) é uma quantidade muito pequena e portanto fazemos:

$$D = 4 - 5\alpha^2 - 10g\alpha^2(\Delta/d) \quad 1.5.44$$

Percebemos que podemos relacionar as susceptibilidades de terceira e primeira ordem através de:

$$\chi_b^{(3)} = \left(\frac{e\alpha fd}{aV_2} \right)^2 (D/8) \chi_b^{(1)} \quad 1.5.45$$

Procuramos agora eliminar V_2 da equação anterior. Voltando à equação (1.5.11) notamos uma diferença entre os valores de energia achados. Nomeamos a menor energia como energia do orbital ligante enquanto a outra seria a energia do orbital antiligante. Trata-se de duas energias perfeitamente possíveis para a ligação orbital. Podemos então relacionar a diferença entre essas energias como um *gap* de energia. Para dielétricos, iremos considerar tal *gap* como a média das transições interbandas. Assim, estamos aptos a igualar tal diferença ao chamado *gap Sellmeier* achado através do modelo de osciladores na seção (1.2). Naquela oportunidade nomeamos tal quantidade como E_0 . A fim de evitar uma possível interpretação errônea das quantidades, (poderíamos confundir E_0 do *gap Sellmeier* com E_0 da energia original do orbital $|h_M\rangle$) iremos adotar a notação de E_s para o *gap Sellmeier*, não se esquecendo, porém, que trata-se da mesma quantidade calculada à partir da equação (1.2.23). Assim, podemos escrever:

$$E_s = 2(V_2^2 + V_3^2)^{1/2} \quad 1.5.46$$

Utilizando a equação (1.5.18) podemos relacionar tal quantidade com a medida de covalência α chegando a:

$$V_2 = \alpha E_s / 2 \quad 1.5.47$$

Substituindo a equação (1.5.47) em (1.5.45) temos:

$$\chi_b^{(3)} = \left(\frac{efd}{aE_s} \right)^2 (D/2) \chi_b^{(1)} \quad 1.5.48$$

Como já visto anteriormente, a susceptibilidade óptica de terceira ordem é um tensor que depende da direção de aplicação e das componentes do campo. Simplificaremos a discussão considerando um campo elétrico polarizado na direção [100] e propagando-se na direção [001]. Cabe agora uma explicação acerca do padrão a ser utilizado na sequência. A componente de terceira ordem da polarização $P_i^{(3)}(\omega)$ geralmente é definida como $P_i^{(3)}(\omega) = \sigma \chi_{ijkl}^{(3)}(-\omega; \omega_1, \omega_2, \omega_3)$, onde σ é chamado de fator de degenerescência para cada determinado efeito estudado (geração de terceiro harmônico, mistura de quatro ondas...), relacionando o “peso” de cada um dos efeitos. O que se faz comumente é atribuir o valor $\sigma=1$ para uma propriedade particular estudada. É o que foi feito, por exemplo, na seção (1.4.3.3) quando definimos o Efeito Kerr Óptico. Diferentemente do que foi feito por Lines¹², manteremos o valor $\sigma=1$, o que não será de

modo algum problemático, pois estaremos aqui considerando apenas um efeito em particular. Além disso e a fim de obter um valor do índice de refração o mais coerente possível, temos que a polarização dada pela equação (1.4.7) não leva em conta o fator de correção de campo local f . Adicionando tal fator à equação, teríamos uma correção para a equação (1.4.20) que passaria a ser:

$$n_2 = \left(\frac{3}{8} \frac{c\mu_0}{\varepsilon_0 n_0^2} f^3 \chi^{(3)} \right) \quad 1.5.49$$

Da mesma forma, não aplicamos a correção do campo local à equação (1.5.39). A aplicação de tal correção implicaria na seguinte forma para a equação (1.5.48):

$$f^3 \chi_b^{(3)} = \left(\frac{efd}{aE_s} \right)^2 (D/2) f \chi_b^{(1)} \quad 1.5.50$$

Substituindo a equação (1.5.50) na equação (1.5.49), usando o valor clássico para a susceptibilidade de primeira ordem $\chi_b^{(1)} = \chi^{(1)} = \varepsilon_0(n_0^2 - 1)$, e ainda usando a definição de a dada pela equação (1.5.26), chegamos à seguinte expressão para o índice de refração não-linear:

$$n_2 = \left(\frac{3}{8} \frac{c\mu_0}{n_0^2} \right) \left(\frac{e^2 f^3 d^2 (n_0^2 - 1)}{E_s^2} \right) \left(\frac{D}{2(1 - S^2)} \right) \quad 1.5.51$$

A seguir apresentamos uma tabela retirada e adaptada de [12], onde foram calculados valores dos parâmetros D e S à partir da medição do índice de refração não-linear, supondo um valor de S semelhante para semelhantes estruturas cristalinas.

Tabela 1.5.1: Valores de parâmetros necessários ao cálculo do índice de refração não-linear¹².

<i>Composto</i>	n_2	d	E_s	D	S
	$(10^{-13} \text{ cm}^3/\text{erg})$	$(\text{\AA})$	(eV)		
<i>CsF</i>	2.15	3.00	14.3	3.18	0.43
<i>CsCl</i>	2.63	3.57	10.4	2.93	0.45
<i>CsBr</i>	2.79	3.71	9.3	2.91	0.45
<i>CsI</i>	3.03	3.95	7.7	2.88	0.44
<i>CaF₂</i>	2.04	2.37	15.7	3.26	0.35
<i>SrF₂</i>	2.06	2.51	14.7	3.27	0.36
<i>BaF₂</i>	2.15	2.69	13.8	3.27	0.38

Podemos verificar a pequena variação da quantidade $D/(1-S^2)$, cujos valores variam de 3,65 até 3,90. A fim de simplificar a expressão para o índice de refração não-linear, substituímos a quantidade $D/(1-S^2)$ por um valor aproximado de 3,73.

Quanto à determinação da correção do campo local, trata-se de uma tarefa extremamente problemática. Propor valores a serem usados para o fator de campo local f é uma tarefa difícil mesmo para materiais cúbicos. Para esses últimos, assume-se que tal fator encontra-se entre a unidade e a chamada *correção de campo local de Lorentz*, $f_L = (n_0^2 + 2)/3$. Assume-se para outras estruturas que $f \propto f_L$. Para materiais com índices de refração maiores que 1,5 e com estrutura não-cúbica¹², assume-se que $f \approx 0.7 f_L$.

Substituindo os valores de $D/(1-S^2)$ e para f assumidos nos dois últimos parágrafos, temos a seguinte expressão para n_2 :

$$n_2 = \left(\frac{3}{16} \left(\frac{0.7}{3} \right)^3 3,73 c \mu_0 \right) \left(\frac{e^2 (n_0^2 + 2)^3 d^2 (n_0^2 - 1)}{n_0^2 E_s^2} \right) \quad 1.5.52$$

Substituindo os valores devidos de c e μ_0 e adaptando a fórmula para que possamos usar os valores de E_s em eV (elétrons- volt) e da distância d em $\text{\AA}$, temos finalmente para n_2 :

$$n_2 = \frac{3.4 (n_0^2 + 2)^3 (n_0^2 - 1) d^2}{n_0^2 E_s^2} 10^{-16} \text{ cm}^2 / W \quad 1.5.53$$

Temos, portanto uma expressão simplificada para n_2 , o qual pode agora ser definido à partir de quantidades mensuráveis. Tal fórmula não apresentará grande perda em precisão em relação a equação completa (1.5.49) e possibilitará o cálculo de n_2 com relativa facilidade. Tal fórmula concorda grandemente¹⁴ com valores experimentais. Reconhece-se, entretanto, que não se levou em conta a dependência do índice de refração não-linear com a frequência aplicada. Suposto que isso não significa uma séria restrição ao método, o formalismo presente pode ser completamente adequado para comparações com dados experimentais obtidos a grandes frequências com respeito ao mais alto modo de fônon e baixas frequências quando comparadas ao band-gap de frequência eletrônica. Assim, estamos aptos a calcular o índice de refração não-linear para frequências da ordem de $\omega_s/10$ a $\omega_s/20$, onde $E_s = \hbar \omega_s$. Considerando um

modelo de oscilador anarmônico, podemos obter o valor do índice de refração não-linear dependente da energia do fóton incidente $n_2(E)$. Temos¹¹:

$$n_2(E) = \frac{n_2 n_0^2}{\left[1 - \left(E^2 / E_s^2\right)\right]^4 + (n_0^2 - 1) \left[1 - \left(E^2 / E_s^2\right)\right]^3} \quad 1.5. 54$$

Onde n_2 e n_0 são, respectivamente, os índices de refração não-linear e linear calculados longe de quaisquer frequências de absorção.

1.6-FIGURA DE MÉRITO PARA VIDROS EM ÓPTICA NÃO-LINEAR

1.6.1 – EXPRESSÃO PARA A FIGURA DE MÉRITO

A princípio, a utilização de certo material em aplicações ópticas não-lineares estaria exclusivamente sujeita ao valor do índice de refração não-linear deste material. Tal afirmação seria verdadeira apenas se as demais características do material não tivessem influência alguma no processo analisado, o que, obviamente, não ocorre. Torna-se, assim, necessária a definição de uma “figura de mérito”, relacionando as diversas características do material¹¹. Além disso, existe um grande número de materiais vítreos que apresentam características não-lineares e uma imensa dificuldade de comparação entre os mesmos, justificando novamente a utilização de uma figura de mérito. A figura de mérito deve ser formulada tendo-se em mente a aplicação específica do material analisado. Para um dispositivo óptico não-linear, busca-se a capacidade de modulação do índice de refração linear através do índice de refração não-linear. Mas, a mudança do índice de refração de um material pode também ocorrer mediante elevação da temperatura. Em um dispositivo óptico, tal variação deve ser pequena, a fim de que não tenhamos grandes distorções da variação prevista para o índice de refração à medida que vários pulsos luminosos atravessam o material. Assim, definimos a seguinte figura de mérito para vidros candidatos a aplicações em óptica não-linear¹¹:

$$F = \frac{\text{Variação rápida do índice de refração}}{\text{Variação térmica do índice de refração}} = \frac{\Delta n_R}{\Delta n_T} \quad 1.6. 1$$

Ou seja, a variação térmica do índice de refração deve corresponder a uma pequena parcela da rápida variação do índice de refração induzido pela luz através de seu campo elétrico. A variação rápida do índice de refração será, com o auxílio da equação (1.4.19),

$$\Delta n_R = n - n_0 = n_2 I \quad 1.6.2$$

Por outro lado, temos para a variação térmica do índice de refração:

$$\Delta n_T = \frac{dn}{dT} \Delta T \quad 1.6.3$$

Usamos agora a definição usual do coeficiente de absorção α , o qual será responsável por quantificar a atenuação do sinal luminoso em um guia de onda qualquer. A relação que define o coeficiente de absorção é a seguinte (*Lei de Beer-Lambert*):

$$P_{saída} = P_{inc} e^{-\alpha L} \quad 1.6.4$$

Onde $P_{saída}$ é a potência do feixe após percorrer uma distância L e P_{inc} é a potência do feixe que incide no guia de onda. Definido assim, o coeficiente de absorção α será tal que:

$$\alpha = \frac{1}{L} \ln \left(\frac{P_{inc}}{P_{saída}} \right) \quad 1.6.5$$

O coeficiente α será então medido em decibéis decibéis por quilômetro (dB/Km). Usualmente temos um logaritmo de base 10 em lugar do logaritmo neperiano na equação (1.6.5). Mas, por razões práticas adotaremos a definição (1.6.4), que leva ao uso do logaritmo neperiano.

Nomeando por E_{abs} a energia absorvida do feixe luminoso, e ainda considerando que tal energia é a única responsável pelo aumento da temperatura (ou seja, a temperatura ambiente é considerada como constante) temos:

$$E_{abs} = (1 - e^{-\alpha L}) P_{inc} \tau \quad 1.6.6$$

Onde α é o coeficiente de absorção da amostra, L é o comprimento do guia de onda, P_{inc} é a potência do feixe luminoso incidente e τ é o tempo de interação do feixe luminoso com o material para a operação proposta (temos, para operações de

chaveamento, τ da ordem de picossegundos). Usando a expansão exponencial

$e^x = 1 + x + \frac{x^2}{2!} + \frac{x^3}{3!} + \dots$ podemos escrever o termo $e^{-\alpha L}$ como:

$$e^{-\alpha L} = 1 + (-\alpha L) + \frac{(-\alpha L)^2}{2!} + \dots \quad 1.6.7$$

Temos, para as aplicações propostas, que L é pequeno. Admitindo também pequenos valores para o coeficiente de absorção, teremos $\alpha L \ll 1$. Podemos então considerar como uma aproximação razoável de (1.6.7):

$$e^{-\alpha L} \approx 1 + (-\alpha L) \quad 1.6.8$$

Substituindo a equação (1.6.8) em (1.6.6), teremos:

$$E_{abs} = \alpha L P_{inc} \tau \quad 1.6.9$$

Observando que a intensidade I usada na equação (1.6.2) é dada pela expressão $I = P_{inc} / A$, onde A é a área do guia de onda, podemos ainda reescrever a equação (1.6.9) como segue:

$$E_{abs} = \alpha L I A \tau \quad 1.6.10$$

Por outro lado, usando a conhecida relação termodinâmica entre energia e variação de temperatura, temos:

$$E_{abs} = mc\Delta T \quad 1.6.11$$

Onde m é a massa do guia de onda e c é seu calor específico. Temos ainda que $m = \rho L A$, onde ρ é a densidade do material. Assim, reescrevemos (1.6.11) como segue:

$$E_{abs} = \rho L A c \Delta T \quad 1.6.12$$

Igualando as equações (1.6.10) e (1.6.12), chegamos ao seguinte valor para ΔT :

$$\Delta T = \frac{\alpha I \tau}{\rho c} \quad 1.6.13$$

Substituindo (1.6.13) em (1.6.3) e usando a expressão resultante em (1.6.1), chegamos ao seguinte valor para a figura de mérito F :

$$F = \frac{n_2 \rho c}{\alpha \left(\tau \frac{dn}{dT} \right)} \quad 1.6.14$$

Dentre os materiais vítreos, a variação dos parâmetros ρ , c e dn/dT é muito pequena quando comparada com a possível faixa de valores de n_2 e α . Assim, podemos simplificar a figura de mérito, com a relação a seguir:

$$F \propto \frac{n_2}{\alpha} \quad 1.6.15$$

Ou seja, estamos interessados em vidros com alto índice de refração não-linear e que ao mesmo tempo apresentem pequeno coeficiente de absorção. Analisando a expressão, concluímos que é importante a obtenção de vidros com alto valor de índice de refração não-linear a fim de que possamos reduzir o comprimento do dispositivo e diminuir a potência requerida para a operação de chaveamento¹¹. Devemos ainda encontrar vidros com pequeno coeficiente de absorção, já que este controla a potência de dissipação e consequentemente a geração de calor, evitando-se a mudança do índice de refração induzido termicamente, o que poderia distorcer o sinal.

1.6.2-A ABSORÇÃO

A aplicabilidade de um determinado material em dispositivos ópticos é sobremaneira afetada pelos valores de absorção deste material. A ocorrência da chamada *janela óptica* em vidros é um dos principais fatores que levaram tais materiais a serem utilizados largamente em dispositivos ópticos. Como janela óptica entende-se o intervalo de frequências em que a absorção é mínima, possibilitando o guiamento do feixe de luz com relativa eficiência.

Quanto aos fatores que determinam a absorção, temos basicamente¹⁵:

Absorção extrínseca: Absorção devida às condições de fabricação do material ou ainda a absorção devido a presença do íon OH⁻. Tem importância fundamental quando tratamos da fabricação de fibras ópticas.

Absorção intrínseca: Absorção devida à interação dos constituintes do vidro com o campo elétrico da luz. Assim, trata-se das interações que resultam na absorção infravermelha (interação com o momento de dipolo molecular) e a absorção ultravioleta (interação com a estrutura eletrônica). Trata-se do tipo de absorção que define a janela óptica em vidros. Ou seja, define as restrições quanto à faixa de operações. Tecnicamente, a absorção no infravermelho é também chamada de *absorção por multifônons*, exatamente pelo fato de ocorrer a baixas frequências e serem devidas às interações da luz com as vibrações dos átomos e/ou moléculas do material. Assim, a absorção por multifônons restringe a faixa de operações em vidros. Por outro lado, para

freqüências maiores devemos evitar a região de absorção eletrônica. Um sério limitador pode ainda ser a absorção de dois fótons. Assim, é preferível operar em freqüências para as quais $h\nu < E_g / 2$, onde h é a constante de Planck, ν é a freqüência da onda incidente e E_g é a energia de separação das bandas de valência e condução. Outro sério limitador é a absorção devida a *Borda de Urbach*, a qual é a contribuição devida às transições eletrônicas próximas a freqüência de ressonância, espalhadas pela desordem estrutural presente nos vidros. Podemos evitar a faixa de ocorrência de tais absorções com a mesma expressão usada para a absorção de dois fótons, ou seja, $h\nu < E_g / 2$. Outro fator de absorção intrínseca importante trata-se do *Espalhamento Rayleigh*. Esta contribuição é atribuída principalmente às propriedades estruturais e de composição do vidro. As perdas por atenuação no interior da janela óptica são fundamentalmente dominadas pelo espalhamento Rayleigh¹¹.

As contribuições à absorção podem ser esquematizadas segundo o gráfico da Figura 1.6.1⁷. Desta forma, fica clara a importância da medição da absorção total dentro da faixa $1300\text{nm} - 1500\text{nm}$. Na ausência de uma perda significativa devido às absorções *IR* e *UV*, a atenuação α em vidros é usualmente devida a microscópicas flutuações do índice de refração linear n_0 . Tais centros de espalhamento resultam de microscópicas variações de densidade ou de composição de ponto a ponto do vidro. São flutuações que, via agitação térmica, estariam presentes normalmente como flutuações em torno do equilíbrio térmico no fundido, e que “congelaram” no interior do vidro no momento da solidificação. A contribuição composicional pode ser minimizada pela escolha de componentes vítreos que formam um ou mais complexos locais nos vidros que tenham índices de refração que variam pouco em relação ao índice de refração n_0 do material. Em particular, se apenas um complexo químico é formado, a contribuição composicional a α é, em princípio, eliminada. Contribuições para α devidas a flutuações na densidade estão sempre presentes e, para um dado valor médio de n_0 são minimizados pela escolha de vidros com baixa temperatura de transição vítrea, minimizando as amplitudes de flutuações no equilíbrio térmico do fundido. São preferíveis ainda vidros com uma baixa compressibilidade isotérmica, as quais estão diretamente relacionadas a variações de densidade via relações termodinâmicas padrão. A última condição, em particular, leva-nos a evitar redes estruturais vítreas abertas¹¹.

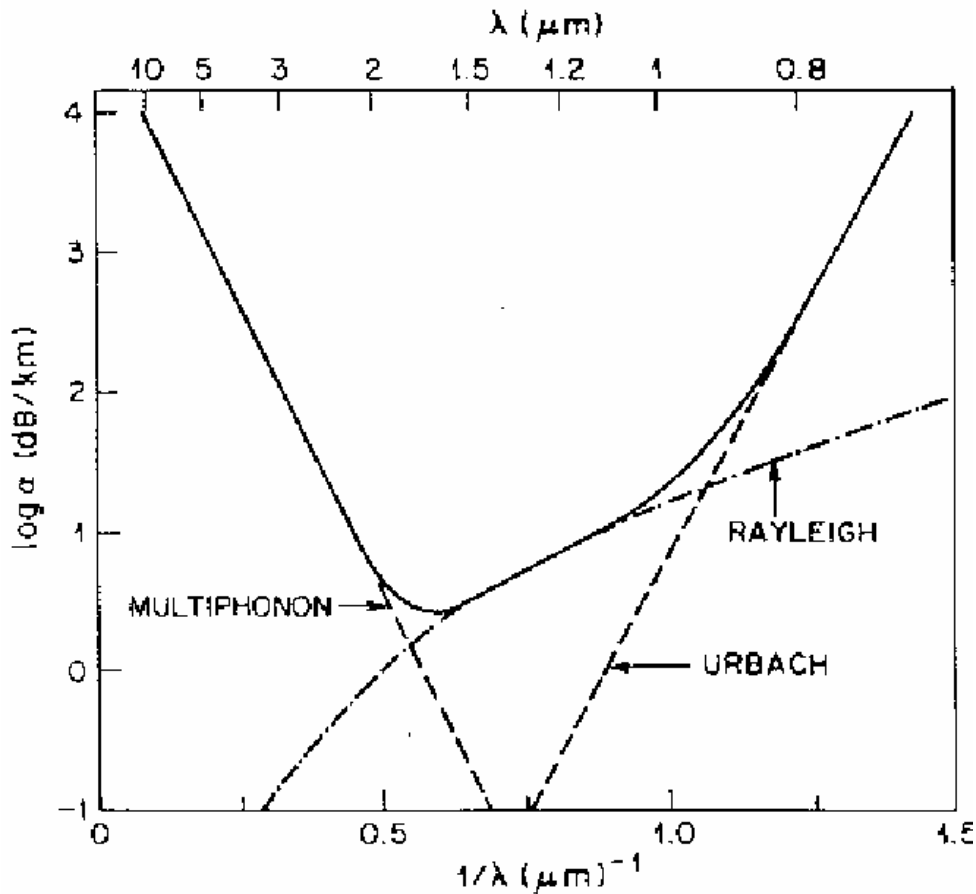


Figura 1.6. 1: Atenuação teórica avaliando as contribuições de cada um dos processos envolvidos

Assim, o Espalhamento Rayleigh tem sua origem no espalhamento dos fótons incidentes por cargas ligadas do material⁷. Sabe-se que o coeficiente de absorção devido ao espalhamento varia com $1/\lambda^4$, onde λ é o comprimento de onda da onda incidente. Contando ainda com um fator que leva em conta uma “borda” de absorção multifônon, podemos escrever para o coeficiente de absorção¹¹:

$$\alpha = Ae^{-a/\lambda} + B/\lambda^4 \quad 1.6.16$$

Na qual $Ae^{-a/\lambda}$ representa a contribuição devida a “borda” no processo multifônon, onde A e a são parâmetros do material independentes do comprimento de onda, B/λ^4 representa a contribuição devida ao espalhamento Rayleigh e B é conhecido como *coeficiente Rayleigh*. Tal coeficiente contém, em circunstâncias gerais, contribuições devidas a quaisquer variáveis (estáticas ou dinâmicas) capazes de perturbar n_0 . Estas incluirão vibrações de rede (o que inclui o espalhamento Raman), variações composicionais ou de densidade e ainda flutuações de orientação de moléculas unitárias. Mais frequentemente, entretanto, o espalhamento Rayleigh é dominado por flutuações de densidade na solidificação, espalhamento Raman e, em

vidros multicomponentes, a flutuações composicionais (este último, em particular, pode tornar-se muito grande na presença de alguma incipiente e instável separação de fase). Assim, ao estimar as perdas intrínsecas para vidros, geralmente é necessário reconhecer três contribuições ao coeficiente Rayleigh numericamente significantes. A primeira, B_ρ , é devida a flutuações na densidade; a segunda, B_c , devida a flutuações composicionais e a terceira, B_R , devida ao espalhamento Raman. A perda por flutuações de densidade é caracterizada especificamente na forma:

$$B_\rho = 5.0 \times 10^{-5} (n_0^2 - 1)^2 (1 - \Lambda)^2 T_F K_T(T_F) \times (\mu m)^4 \text{ dB/Km} \quad 1.6.17$$

Onde T_F (em K) é a temperatura de estabilização do vidro, (a qual não necessariamente coincide com T_g), $K_T(T_F)$ é a compressibilidade isotérmica à temperatura T_F (em 10^{-11} /Pa) e Λ é uma medida adimensional da dependência da densidade com a polarizabilidade das ligações (neste contexto, ignoramos qualquer dependência do comprimento de onda com o índice de refração linear). Observe que, para vidros, os parâmetros contidos na equação (1.6.17) são quantidades mensuráveis para qualquer vidro particular em questão. O parâmetro Λ em particular sai de medidas da intensidade Brillouin. Para o sistema vítreo em questão teremos $\Lambda \approx 0$ como será discutido posteriormente.

Por outro lado, a contribuição da flutuação da concentração a B dependerá fundamentalmente do volume molar, do índice de refração linear total, dos índices de refração de cada um dos componentes e ainda das concentrações de cada um dos constituintes. Em algum exemplo particular, B_c pode ser maior (onde exista uma incipiente imiscibilidade), ou menor (onde há tendência a um agrupamento molecular dos constituintes) em relação aos valores de B_ρ . Considerando constituintes miscíveis, podemos desconsiderar tal contribuição em comparação a B_ρ .

A contribuição Raman para a perda, B_R , apesar de quase sempre significativamente menor que B_ρ , está sempre presente. Apesar da difícil obtenção de uma formulação teórica completa em relação a quantidades mensuráveis, podemos, por comparação com medidas absolutas avaliadas para composições parecidas, estimar o valor do coeficiente.

O termo da borda multifônon $Ae^{-\alpha/\lambda}$ na equação de perda intrínseca na realidade foi escrita para um vidro monocomponente. No contexto multicomponente, expande-se (1.6.16) na forma:

$$\alpha = \sum c_i A_i e^{-a/\lambda} + B/\lambda^4 \quad 1.6.18$$

Onde c_i (fração molar) e A_i são correspondentes ao i -ésimo componente. Para um componente MO_n a_i pode ser expresso pela relação:

$$a_i = K[\mu V_M / (Z_M Z_O)^{1/2} s]^{1/2} \mu m \quad 1.6.19$$

Onde μ é a massa reduzida (em u.m.a.), V_M é o volume molar (em cm^3), s é o número de íons por fórmula unitária, Z_M e Z_O são as valências formais do metal e do oxigênio respectivamente e $K=12$. Em particular, a fica na faixa entre $40 \mu m$ e $130 \mu m$.

O fator A_i na equação (1.6.18) tem parametrização mais difícil, mas pode ser expresso semiquantitativamente como:

$$A_i \approx (2/a_i^2) 10^{14} \text{ dB/Km} \quad 1.6.20$$

Com a_i em μm . Como A_i entra apenas como logaritmo no cálculo de $\lambda_{\min}$ (via minimização da equação (1.6.18) com respeito a λ) e ainda não está envolvido com a absorção $\alpha \approx B/\lambda^4$ no interior da janela óptica, a formulação semiquantitativa é adequada às nossas necessidades.

Vidros teluretos

Especificamente para vidros teluretos, devemos notar que existem basicamente duas formas de TeO_2 . Ambos contam com uma coordenação quadrática irregular de oxigênios para o Te^{+4} , mas apenas uma das formas é inteiramente tridimensionalmente coordenada (como será melhor explicado na seção 2.5). A questão da dimensionalidade é relevante para o cálculo de B_p via equação (1.6.17), devido a sua influência para o valor de Λ . Recentes estudos, mesmo que ainda não definitivos, apontam para uma topologia em vidros teluretos semelhante ao paratелureto distorcido tridimensionalmente coordenado (Veja seção 2.5). Tal fato leva-nos a um valor $\Lambda \approx 0$ (o mesmo valor achado, por exemplo, para vidros SiO_2). Anular Λ está longe de ser um ato significativamente errado, já que os valores Λ tornariam-se significativos apenas se a topologia de ligações covalentes fosse inteiramente mono ou bi-dimensional.

A fim de minimizar perdas por espalhamento devido à diferença de concentrações locais e também para manter um alto valor de n_0 e n_2 , é conveniente escolher como componentes para vidros teluretos, aqueles em que o valor do índice de refração é próximo ao índice de refração do óxido de telúrio.

Valores recolhidos¹⁶ para a determinação da ordem de grandeza de B_p via equação (1.6.17) são os seguintes: $n_0=2.2$, $\Lambda \approx 0$, $T_F=700K$, $K_T(T_F)=3 \times K_T(300K) \approx 9 \times 10^{-11}/Pa$, para os quais deduzimos um coeficiente de perda Rayleigh por flutuações de densidade de $B_p \approx 4.5(\mu m)^4 \text{ dB/Km}$. Adicionando antecipadamente uma perda

Raman estimada em $B_R \approx 2.5(\mu m)^4 \text{ dB/Km}$, estimamos um coeficiente de perda Rayleigh da ordem de $B \approx 7(\mu m)^4 \text{ dB/Km}$. Sem evidências de separação de fase, estimamos um valor de B_C pequeno quando comparado a B_R . Podemos então assumir $B \approx 7(\mu m)^4 \text{ dB/Km}$ como sendo essencialmente inclusivo de todas as perdas Rayleigh. Usando a equação (1.6.19) estimamos um expoente multifônon $a \approx 68 \mu m$ para o TeO_2 , o qual dominará a perda multifônon, exceto para o caso em que tivermos TiO_2 como componente, quando passaremos ao valor de $a \approx 57 \mu m$. Substituindo em (1.6.20) e (1.6.16), obtemos:

$$\alpha \approx 4 \times 10^{10} e^{-68/\lambda} + 7/\lambda^4 \text{ (para vidros teluretos sem } TiO_2) \quad 1.6.21$$

$$\alpha \approx 4 \times 10^{10} e^{-57/\lambda} + 7/\lambda^4 \text{ (para vidros teluretos com } TiO_2) \quad 1.6.22$$

1.6.3-ABSORÇÃO NA REGIÃO DE FORTE ABSORÇÃO

Para entender os mecanismos de absorção próxima a região de forte absorção em sólidos amorfos, consideramos que o arranjo estrutural, principalmente o arranjo eletrônico, possa ser descrito como um arranjo proveniente de uma perturbação da ordem a longo alcance existente em sólidos cristalinos. Em um material amorfo, o arranjo atômico não é totalmente caótico. As ligações químicas tendem a ligar os átomos da mesma forma que acontece nos cristais. Como consequência, a ordem a curto alcance não é muito diferente da encontrada em cristais¹⁷. Uma forma simples de analisar a similaridade ou não das formas cristalinas e amorfas é a análise do número de coordenação em cada uma das estruturas. Caso o número de coordenação seja o mesmo ou praticamente o mesmo em ambas as estruturas, a forma amorfa pode então ser considerada como uma perturbação da rede cristalina. Em um cristal, as possíveis energias de um elétron podem ser agrupadas em bandas permitidas ou proibidas. As diferenças entre dois níveis adjacentes de energias permitidas, para propósitos práticos, podem ser desprezadas. Considerações acerca de níveis de energia proibidas ou permitidas podem ser completamente transferidas para considerações acerca de frequências permitidas ou não para ondas eletromagnéticas propagando-se ao longo do material. De acordo com o *princípio de Fermi*, os níveis permitidos de energia, começando do mais fundamental possível, são preenchidos com elétrons de modo que cada estado contém apenas dois elétrons com spins opostos. Em materiais isolantes, todos os níveis permitidos estão ocupados à temperatura zero. A condutividade elétrica

pode ser obtida se elétrons são excitados da banda de valência para a banda de condução¹⁸. A diferença de energia entre a energia mínima da banda de condução e a energia máxima da banda de valência é chamada de energia de *gap* E_g . A excitação de um elétron da banda de valência para a banda de condução pode ocorrer tanto por excitação térmica como por irradiação de ondas eletromagnéticas. Nas regiões de infravermelho, visível ou ultravioleta, um fóton pode causar a transição desde a banda de valência de uma das seguintes formas: a primeira delas temos a conservação tanto de energia quanto de momento. Transições que satisfazem esta condição são chamadas de transições diretas. De outra forma, podemos ter transições em que a energia total do processo é conservada, mas o momento não. São as transições indiretas, em que ocorre a participação de fônons da rede. Todas estas considerações são obtidas observando o comportamento de cristais. Procurando estabelecer importantes conclusões acerca do comportamento das bandas de valência e condução em materiais amorfos, Tauc¹⁹ estudou o comportamento do germânio amorfo. Tal material apresenta uma estrutura tetraédrica. Considerando que para uma cadeia interatômica cristalina temos distâncias a e que em sólidos amorfos as distâncias são da forma $a(1+\epsilon\gamma)$ onde ϵ é uma constante que caracteriza o grau de desordem da estrutura e γ é uma variável randômica, Tauc¹⁹ calculou as funções de onda de um elétron em um material desordenado como sendo combinações lineares daquelas encontradas em materiais cristalinos. Como resultado, obteve uma importante expressão que relaciona a energia de *gap* com as energias da onda eletromagnética:

$$\alpha(E) = C / E(E - E_{opt})^2 \quad 1.6. 23$$

Onde C é uma constante e E é a energia do fóton incidente, α é o coeficiente de absorção e E_{opt} é uma medida do interior do *gap*, não computando a borda ΔE .

Por outro lado, em muitos materiais amorfos e vítreos, o coeficiente de absorção da absorção óptica próxima dos níveis inferiores da borda da banda mostram uma dependência exponencial, seguindo uma relação empírica obtida por Urbach²⁰:

$$\alpha(E) = \alpha_0 e^{E / \Delta E} \quad 1.6. 24$$

Onde:

$$E_g = E_{opt} + \Delta E \quad 1.6. 25$$

Diferentemente da expressão para a energia de gap, a origem desta dependência exponencial não foi ainda elucidada.

1.7-DISPERSÃO MATERIAL

Outro importante aspecto a ser considerado na caracterização de um guia de onda são as considerações acerca da dispersão material. A ocorrência da dispersão cromática do índice de refração acaba por influenciar o correto guiamento de um pulso de luz no interior de um guia de onda. Considerando a emissão por uma fonte qualquer, o efeito será mais pronunciado quanto maior for a largura espectral da fonte óptica. A largura espectral é a banda de comprimentos de onda que a fonte emite. Para se ter um exemplo, para fontes LED operando com pico de emissão a 850 nm, a largura espectral típica é da ordem de 40 nm. No caso de diodos laser, os valores típicos são da ordem de 1 a 2 nm.

A Figura 1.7. 1 ilustra o que ocorre com um pulso luminoso devido à dispersão material. Em (a) os pulsos exibem a informação corretamente. Com o passar do tempo, o efeito da dispersão material faz com que pulsos adjacentes sofram pequena interferência, mesmo que essa não resulte em alteração do sinal. Tal fato está ilustrado na Figura (b). Em (c) temos perdida a informação devido ao desaparecimento do nível “zero” e à impossibilidade em distinguirmos dois dos pulsos formadores da informação².

Especificamente, a dispersão material é exatamente uma medida do alargamento do pulso. O efeito da dispersão cromática provoca a dependência da velocidade de grupo de um dado modo com o comprimento de onda. Ou seja, em uma fibra óptica tal dispersão é devida à emissão das várias componentes por parte da fonte óptica e das diferentes velocidades de grupo com que cada componente se propaga. A fonte óptica, em geral, apresenta um espectro de radiação alargado sobre uma gama de comprimentos de onda. Assim, em uma fibra óptica, um pulso composto por vários comprimentos de onda sofrerá um alargamento temporal à medida que se propaga no interior da fibra.

A Figura 1.7. 2 ilustra o que ocorre a um pulso de luz composto por dois diferentes comprimentos de onda propagando-se através de uma fibra óptica convencional. Temos que a largura do pulso na saída é maior que na entrada. Tal alargamento pode ocasionar a perda do sinal, como está ilustrado pela Figura 1.7. 1.

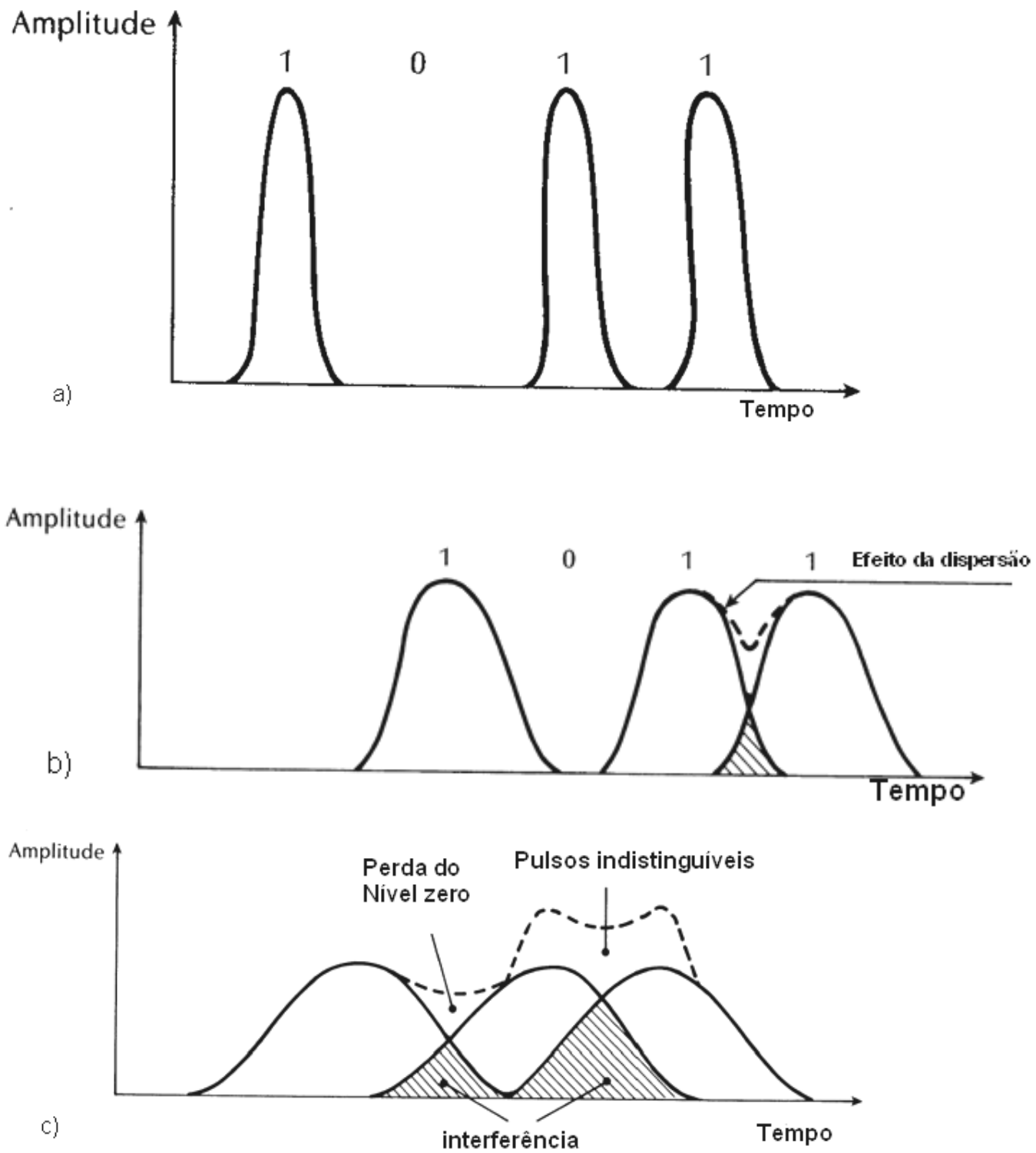


Figura 1.7. 1: – a) pulso emitido pela fonte b) pulso afetado pela dispersão, mas ainda com a informação c) pulso perde a informação².

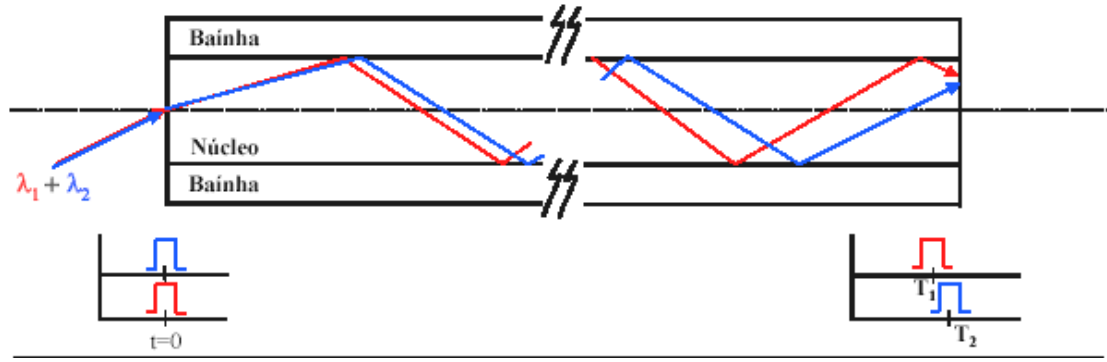


Figura 1.7. 2: Característica de um pulso afetado pela dispersão material

Para que se tenha uma forma efetiva de considerarmos a dispersão material, temos primeiramente que considerar a dispersão cromática não mais apenas na região ultra-violeta e visível, mas também aquela ocorrida na região do infravermelho. Assim, precisamos de uma extensão dos conceitos desenvolvidos na seção (1.2) para a região do infravermelho. Quando nos afastamos da região de absorção eletrônica, a medida do índice de refração passa a sofrer influências das vibrações da rede. Desta forma, é necessário adicionar um termo à equação (1.2.23) a fim de expressar tal correção. A expressão para a contribuição das vibrações de rede é assumida ser da mesma forma que a expressão para a contribuição eletrônica. Assim, assumimos que a expressão geral para o índice de refração será da forma:

$$n^2 - 1 = \frac{\omega_p^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)} + \frac{\omega_{p(ion)}^2}{(\omega_{0(ion)}^2 - \omega^2)} \quad 1.7.1$$

Onde agora consideramos as partículas carregadas vibrantes íons pesados ao invés de elétrons. Assim, as quantidades $\omega_{p(ion)}$ e $\omega_{0(ion)}$ referem-se aos análogos considerados para o caso eletrônico. Considerando que a faixa de interesse do trabalho para o cálculo do índice de refração estende-se até aproximadamente 1500 nm e que a absorção média na região do infravermelho para materiais vítreos ocorre a comprimentos de onda maiores (aproximadamente 3000 nm), temos satisfeita a condição de que $\omega_{0(ion)}^2 \ll \omega^2$. Assim, a expressão, para a faixa de interesse, resume-se a:

$$n^2 - 1 = \frac{\omega_p^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)} + \frac{\omega_{p(ion)}^2}{(-\omega^2)} \quad 1.7.2$$

Procurando obter um formato análogo ao da equação (1.2.23), define-se o parâmetro E_l relacionado com as vibrações da rede e temos o ajuste do índice de refração para frequências na faixa do infravermelho próximo dado pela equação (1.7.3), obtida por Wemple²¹:

$$n^2 - 1 = \frac{E_d E_0}{E_0^2 - E^2} - \frac{E_l^2}{E^2} \quad 1.7.3$$

Assim como os parâmetros que definem a variação do índice de refração na região eletrônica dependem de fatores estruturais relacionados com a absorção na região eletrônica, também a variação de n na região de infravermelho deve estar relacionada a mecanismos de “absorção multifônon”. Tal denominação é devida ao fato de que qualquer fóton infravermelho resulta na criação/aniquiação de dois ou mais fônons da rede²². Assim, buscando relacionar o valor de E_l a parâmetros estruturais relacionados ao momento dipolar interiônico, Wemple²¹ concluiu que o parâmetro de vibração de rede deve ser diretamente proporcional ao momento dipolar $Z_A e$, onde Z_A é a valência formal do ânion e e é a carga do elétron. Da mesma forma, deveria estar relacionada a N_A , a densidade de volume de ânions do material. Experimentalmente ainda constatou que a massa reduzida do composto tinha influência no valor do parâmetro de rede E_l . Assim, chegou ao seguinte valor para o quadrado do parâmetro de rede:

$$E_l^2 = 4\pi N_A Z_A^2 e^2 / \mu \quad 1.7.4$$

Onde μ é a massa reduzida (o cálculo da massa reduzida está explicitado na seção (1.8)). Em unidades práticas, o parâmetro E_l pode ser escrito como:

$$E_l = 0,86 Z_A \left(\frac{N_A}{\mu} \right)^{1/2} eV \quad 1.7.5$$

Onde N_A é dado em $\text{\AA}^{-3}$.

Concluída as observações referentes à dispersão na região do infravermelho, voltemos à discussão referente à dispersão material: para um grupo de ondas viajando a velocidade V_g a uma distância L em um tempo τ temos que $V_g = L / \tau$. Por outro lado, passado um comprimento de onda, a variação do índice de refração será

$\Delta n = \lambda(dn/d\lambda)$. Assim, a velocidade do pulso será então dada por $V_g = c/(n + \Delta n)$. Ou seja, podemos arranjar os termos de forma que:

$$\tau = \frac{L}{c} \left(n - \lambda \frac{dn}{d\lambda} \right) \quad 1.7.6$$

Estamos interessados no atraso por comprimento de onda em um determinado comprimento de percurso. Ou seja, estamos interessados em obter:

$$\frac{1}{L} \frac{d\tau}{d\lambda} = - \frac{\lambda}{c} \frac{d^2 n}{d\lambda^2} \quad 1.7.7$$

Definimos assim o parâmetro de dispersão $M(\lambda)$ como:

$$M(\lambda) = \frac{\lambda}{c} \frac{d^2 n}{d\lambda^2} \quad 1.7.8$$

A condição de mínima dispersão material é então obtida quando $M(\lambda)=0$.

Por outro lado, podemos interpretar tal condição como aquela em que a variação do índice de refração com o comprimento de onda é mínimo, ou seja, a condição em que $dn/d\lambda$ é mínimo. Ambas as considerações levam a mesma condição, ou seja:

$$\frac{d^2 n}{d\lambda^2} = 0 \quad 1.7.9$$

Levando em conta a equação (1.7.3), onde $E = \frac{hc}{e} \frac{1}{\lambda}$ é a energia do fóton incidente em eV , podemos obter $M(\lambda)$ em função dos parâmetros obtidos à partir da medição do índice de refração e do valor λ_c de dispersão zero através, respectivamente, das equações (1.7.8) e (1.7.9), chegando a²¹ :

$$M(\lambda) = \left(\frac{10^4 \left(\frac{hc}{e} \right)^2}{n\lambda^3} \right) \left(\frac{E_d}{E_0^3} \right) \left(1 - \left(\frac{hc/e}{\lambda E_0} \right)^2 \right)^{-2} \left(1 + \left(\frac{E_0}{E_d} \right) \left(\frac{hc/e}{\lambda E_0} \right)^2 \frac{1}{10^{-8}c} (1 - n^{-2})(3n^2 + 1) \right) \\ - 10^4 (hc/e)^{-2} \frac{1}{10^{-8}c} \frac{\lambda}{n} E_l^2 \left(1 + \left(\frac{E_0}{E_d} \right) \left(\frac{hc/e}{\lambda E_0} \right)^2 (n - n^{-1})^2 \right)$$

1.7.10

Onde $M(\lambda)$ é dado em $ps/nm-Km$. ($c = 3 \times 10^8 m/s$). Considerando a faixa de interesse em volta de $\lambda \approx 1400nm$, e que os valores de E_0 nunca são menores que $5eV$

para os vidros teluretos, temos que $\left(\frac{hc/e}{\lambda E_0}\right) \leq 0.18$ e que, portanto podemos aproximar:

$$1 - \left(\frac{hc/e}{\lambda E_0}\right)^2 \approx 1.$$

Por outro lado, considerando valores de E_d não menores que $20eV$, assim como índices de refração não menores que 2, temos que

$$\left(\left(\frac{E_0}{E_d}\right)\left(\frac{hc/e}{\lambda E_0}\right)^2 \frac{1}{10^{-8}c} (1 - n^{-2})(3n^2 + 1)\right) \leq 0.02 \quad \text{e assim também consideramos}$$

$$\left(1 + \left(\frac{E_0}{E_d}\right)\left(\frac{hc/e}{\lambda E_0}\right)^2 \frac{1}{10^{-8}c} (1 - n^{-2})(3n^2 + 1)\right) \approx 1. \quad \text{Com as mesmas considerações, temos}$$

$$\text{que } \left(\left(\frac{E_0}{E_d}\right)\left(\frac{hc/e}{\lambda E_0}\right)^2 (n - n^{-1})^2\right) \leq 0.02 \quad \text{e que, portanto também podemos fazer}$$

$$\left(1 + \left(\frac{E_0}{E_d}\right)\left(\frac{hc/e}{\lambda E_0}\right)^2 (n - n^{-1})^2\right) \approx 1. \quad \text{Substituindo os valores } (hc/e) = 1.2398eV.\mu m \text{ e}$$

ainda $c = 2.998 \times 10^8 m/s$, chegamos a expressão simplificada para a dispersão material $M(\lambda)$, onde usamos o comprimento de onda λ em μm .²¹

$$M(\lambda) = 1.54 \times 10^4 \left(\left(\frac{E_d}{E_0^3} \right) \left(\frac{1}{n\lambda^3} \right) \right) - 2.17 \times 10^3 E_l^2 \left(\frac{\lambda}{n} \right) ps/nm.Km \quad 1.7.11$$

Nestas condições, o comprimento de onda que apresenta dispersão material zero é dado pela seguinte expressão:²¹

$$\lambda_c \approx 1.63 \left(\frac{E_d}{E_0^3 E_l^2} \right)^{1/4} \mu m. \quad 1.7.12$$

1.8-CÁLCULO DE PARÂMETROS EM VIDROS MULTICOMPONENTES

Até agora nos preocupamos em estabelecer relações entre os parâmetros ópticos e aqueles relativos ao material, como distância ânion e valência formal do ânion. Buscando solucionar o problema do cálculo destes parâmetros em vidros multicomponentes, Nassau²³ propõe algumas relações básicas, estabelecendo uma maneira de obtermos os valores para tais materiais a partir do conhecimento de seus valores em vidros monocomponentes. Para tanto, primeiramente definimos o conceito de *massa reduzida* de um composto. Seja um composto AB_b no qual A é o cátion, B é o ânion e o índice b não é necessariamente um número inteiro. Sejam os pesos atômicos dados respectivamente por M_A e M_B . A massa reduzida μ do composto é definida, como sendo:

$$\mu = \frac{M_A M_B}{M_A + b M_B} \quad 1.8.1$$

Para uma mistura de i componentes contendo uma fração molar x_i de cada um dos componentes na forma PR_r , onde P é o cátion, R é o ânion e r é o número de ânions por cátion (r não é necessariamente um número inteiro), temos:

$$\begin{aligned} F &= \sum_i x_i F_{(PR_r)i} \\ E_0 &= \sum_i x_i E_{0(PR_r)i} \\ Z_a &= \sum_i x_i Z_{a(PR_r)i} \\ M_A &= \sum_i x_i M_{(P)i} \\ M_B &= \frac{1}{b} \sum_i x_i r_i M_{(R)i} \\ b &= \sum_i x_i r_i \\ d &= \frac{1}{b} \sum_i x_i r_i d_{(PR)i} \end{aligned} \quad 1.8.2$$

Onde F é a “intensidade do oscilador”, definido na equação (1.2.23), E_0 é a energia do *gap Sellmeier*, definido também em (1.2.23), Z_a é a valência formal do ânion, e d a distância cátion-ânion.

Além destas considerações, extremamente importantes quando tratamos de vidros multicomponentes, define-se ainda²⁴ algumas importantes quantidades na análise dos parâmetros ópticos em vidros. Introduzimos assim f , uma quantidade que proporciona uma conexão entre parâmetros microscópicos e macroscópicos com quantidades obtidas experimentalmente²⁴:

$$f = \frac{E_d}{Nd^3Z_a} \quad 1.8.3$$

Onde E_d é a já discutida energia de dispersão e N é a densidade eletrônica. A quantidade Nd^3 é chamada de *densidade eletrônica adimensional*. Tal quantidade está relacionada à estrutura do material através da seguinte relação:

$$Nd^3 = N_e B \quad 1.8.4$$

Onde N_e é o número de elétrons de valência por ânion, apresentado na equação (1.2.25), e o parâmetro B é um parâmetro definido exclusivamente em termos da equação (1.8.4). Experimentalmente²⁴ observa-se uma dependência do parâmetro B com a estrutura do material. Assim, B será nomeado como *fator de empacotamento de ligação*. Tal fator de empacotamento é bem definido para estruturas cristalinas. É bem conhecido seu valor para algumas estruturas, como por exemplo $B = \sqrt{2}/2$ para a estrutura cristalina cúbica de face centrada. Para estruturas mais abertas temos valores menores.

1.9-DEPENDÊNCIA DO ÍNDICE DE REFRAÇÃO COM A TEMPERATURA

A resposta de um meio à ação de um campo elétrico externo está, naturalmente, relacionada com as propriedades das moléculas do meio. O momento de dipolo de uma molécula por unidade de campo polarizante é chamado de *polarizabilidade*, α . Podemos assim escrever

$$\mathbf{p}_m = \alpha \mathbf{E}_m \quad 1.9.1$$

Onde $\mathbf{p}_m$ é o momento de dipolo elétrico induzido em uma molécula e $\mathbf{E}_m$ é o campo elétrico responsável pela polarização da molécula no dielétrico, produzido por todas as fontes externas e por todas as moléculas polarizadas do dielétrico, com exceção da molécula considerada. (ou seja, trata-se do *campo local*). Considerando N moléculas por unidade de volume, a *polarização* $\mathbf{P}$ pode ser escrita como:

$$\mathbf{P} = N\alpha\mathbf{E}_m \quad 1.9.2$$

Usando a *correção de campo local de Lorentz* utilizada na seção 1.5, ou seja, $f \approx 0.7 f_L = 0.7 \left(\frac{n_0^2 + 2}{3} \right)$, temos:

$$\mathbf{P} = N\alpha \left[0.7 \left(\frac{n_0^2 + 2}{3} \right) \right] \mathbf{E} \quad 1.9.3$$

Usando as equações (1.2.8) e (1.2.9) temos que $\mathbf{P} = (K - 1)\epsilon_0 \mathbf{E}$. Usando ainda que $K = n_0^2$ podemos escrever:

$$\alpha = \left(\frac{n_0^2 - 1}{n_0^2 + 2} \right) \frac{3\epsilon_0}{0.7N} \quad 1.9.4$$

Sendo N o número de moléculas por volume, podemos escrever $N = (\rho/M)N_a$, onde ρ é a densidade da amostra e M é a massa molar e N_a é o número de Avogadro. Assim,

$$\alpha = \left(\frac{n_0^2 - 1}{n_0^2 + 2} \right) \frac{3\epsilon_0}{0.7N_a} \left(\frac{M}{\rho} \right) \quad 1.9.5$$

Ou,

$$\alpha = \left(\frac{n_0^2 - 1}{n_0^2 + 2} \right) \frac{3\epsilon_0}{0.7N_a} V_m \quad 1.9.6$$

Onde V_m é o volume molar.

A partir desta expressão podemos considerar os fatores que afetam a mudança do índice de refração com relação à temperatura. Considera-se²⁵ que a mudança térmica do índice de refração é resultado da conjunção de dois fatores: a expansão térmica e a mudança da polarizabilidade com a temperatura. Quando a temperatura é variada, o índice de refração é grandemente influenciado pela mudança na densidade do material. Assim, uma elevação da temperatura causa uma diminuição da densidade. Caso a mudança na polarizabilidade possa ser desprezada, temos uma inevitável queda do valor do índice de refração. A polarizabilidade, entretanto, nunca é completamente independente da temperatura e sempre aumenta com o aumento desta. A fim de quantificar tais dependências, a partir da equação (1.9.6) temos:

$$n_0^2 = \frac{V_m + 2\left(\frac{0,7N_a}{3\varepsilon_0}\alpha\right)}{V_m - \left(\frac{0,7N_a}{3\varepsilon_0}\alpha\right)} \quad 1.9.7$$

Para economia de notação, fazemos $R = \left(\frac{0,7N_a}{3\varepsilon_0}\alpha\right)$, e portanto:

$$n_0^2 = \frac{V_m + 2R}{V_m - R} \quad 1.9.8$$

Derivando em relação à temperatura, encontramos:

$$2n \frac{dn}{dT} = \frac{3V_m \left(\frac{dR}{dT}\right) - 3R \left(\frac{dV_m}{dT}\right)}{(V_m - R)^2} = \frac{3RV_m}{(V_m - R)^2} \left(\frac{1}{R} \frac{dR}{dT} - \frac{1}{V_m} \frac{dV_m}{dT}\right) \quad 1.9.9$$

Usando a equação (1.9.8) podemos obter:

$$\frac{3RV_m}{(V_m - R)^2} = \frac{(n_0^2 - 1)(n_0^2 + 2)}{3} \quad 1.9.10$$

$$\text{Mas } \beta = \frac{1}{V} \frac{dV}{dT} \quad 1.9.11$$

é o coeficiente de expansão térmica.

Temos ainda que:

$$\frac{1}{R} \frac{dR}{dT} = \frac{1}{\left(\frac{0,7N_a}{3\varepsilon_0} \alpha \right)} \left(\frac{0,7N_a}{3\varepsilon_0} \right) \frac{d\alpha}{dT} = \frac{1}{\alpha} \frac{d\alpha}{dT} \quad 1.9.12$$

Em analogia com o coeficiente de expansão térmica, define-se:

$$\varphi = \frac{1}{\alpha} \frac{d\alpha}{dT} \quad 1.9.13$$

Como o *Coefficiente Térmico da Polarizabilidade eletrônica*.

Assim, combinando as equações (1.9.9) a (1.9.13), temos:

$$\frac{dn}{dT} = \frac{(n_0^2 - 1)(n_0^2 + 2)}{6n} (\varphi - \beta) \quad 1.9.14$$

Tal equação torna evidente a dependência da variação do índice de refração com os coeficientes térmicos de expansão e de polarizabilidade eletrônica. Assim, tais considerações tornam evidente que seria possível obter vidros que não apresentassem variações para os valores do índice de refração, ao menos em uma determinada faixa de temperatura.

CAPÍTULO 2

VIDROS

2.1-VIDROS

O vidro está presente no cotidiano da humanidade há muito tempo. Desde tempos antigos vem sendo utilizado para os mais diversos fins. A partir do final da Segunda Guerra Mundial passou a ser estudado sistematicamente, até tornar-se fundamental na década de 70, quando se destacou como um dos principais componentes dos sistemas de comunicações, sob a forma de fibras ópticas. Hoje, vidros das mais diversas composições vêm sendo estudados ao redor do mundo. Mas, antes de um estudo sistemático acerca de algum sistema vítreo é preciso definir exatamente do que se trata este material. Assim, é necessária uma definição formal do que é um vidro.

Definições de vidro vêm sendo dadas através dos tempos, e mudadas de acordo com o conhecimento que se têm sobre a estrutura e formas de preparação dos vidros. As primeiras definições do século XX citavam o vidro como “produto inorgânico fundido, que atinge por resfriamento uma condição rígida, sem que ocorra cristalização.” ou então como “um fundido comum consistindo de cristais altamente dispersos”²⁶. Tanto uma como outra foram abandonadas, já que o método de fusão-resfriamento não é o único possível para a obtenção do vidro e a hipótese de cristalitos para a explicação da estrutura vítrea não é mais aceita. Em 1932 Zachariasen²⁷ propôs que o arranjo em vidros é caracterizado por uma rede tridimensional estendida, com ausência de simetria e periodicidade. Além disso, propôs que as forças interatômicas eram comparáveis às do cristal correspondente. Com a evolução dos métodos espectroscópicos, a difração de raios-X e outros métodos de análise de estruturas, foi possível confirmar a ausência da ordem de longo alcance em vidros. Com o avanço acerca dos métodos de análise e síntese foi possível o advento de vidros das mais variadas espécies além dos tradicionais vidros de sílica: vidros óxidos dos mais variados tipos possíveis, além de vidros metálicos e orgânicos, obtidos a partir de métodos variados. Assim, torna-se clara a necessidade de uma renovação contínua da definição de vidro, de acordo com os avanços obtidos. Atualmente podemos considerar como uma definição aceitável aquela que nos diz que um **“vidro é um sólido amorfo com ausência completa de ordem a**

longo alcance e periodicidade, exibindo uma região de transição vítrea. Qualquer material, inorgânico, orgânico ou metal, formado por qualquer técnica, que exhibe um fenômeno de transição vítrea é um vidro”²⁸. Existem diversos autores que dão cada um a sua definição para vidro. Todas, porém, são de alguma forma equivalentes e distinguem o mesmo tipo de material, pelo menos até o presente momento. Observe que na definição de vidro temos a expressão “região de transição vítrea”. A definição de tal expressão está condicionada ao método utilizado. A seguir, a explicitaremos para o tradicional método de fusão-resfriamento.

2.2-A TRANSIÇÃO VÍTREA

Os vidros são produzidos tradicionalmente através do método de fusão/resfriamento. Este método envolve a fusão de uma mistura dos materiais, em geral a altas temperaturas, seguida do resfriamento rápido do fundido. À medida que ocorre o resfriamento, o arranjo estrutural interno do material fundido pode trilhar diferentes caminhos, de acordo com a taxa de resfriamento utilizada. A partir do estado líquido e resfriando, chegamos à temperatura de fusão T_f . Em tal temperatura, dois fenômenos podem ocorrer: a cristalização do material, caracterizada por uma descontinuidade do volume específico do material (geralmente uma contração), ou então a passagem a um estado de líquido super-resfriado. Para a segunda hipótese, não temos descontinuidade para o volume específico em T_f . O líquido super-resfriado continua com praticamente a mesma taxa de contração de volume que apresentava acima de T_f . Apresenta-se, neste momento, em uma região de equilíbrio metaestável, ou seja, que pode ceder a pequenas perturbações, podendo cristalizar-se. Para a cristalização, é necessário certo tempo até que as pequenas unidades se orientem e atinjam posições adequadas para a formação de um cristal²⁹. Um resfriamento rápido faz com que essas unidades percam a mobilidade antes de se ordenarem, permanecendo o líquido em um estado metaestável. Continuando com o decréscimo da temperatura, chegaremos a um momento em que a mobilidade a nível atômico torna-se bastante reduzida e então os átomos fixam-se em suas posições em uma determinada temperatura T_g . T_g é então definida como a temperatura de transição vítrea. A região de transição vítrea é o intervalo de temperaturas em que tem início a chamada relaxação estrutural, quando algumas propriedades como viscosidade, capacidade calorífica e expansão térmica começam a manifestar um comportamento diferente do padrão verificado até então. A relaxação

estrutural ocorre em consequência do desimpedimento dos movimentos das cadeias umas em relação às outras (movimento translacional). O ponto de interseção das linhas extrapoladas, que definem a região metaestável e a região de vidro, é o parâmetro conhecido como T_g (temperatura de transição vítrea)³⁰.

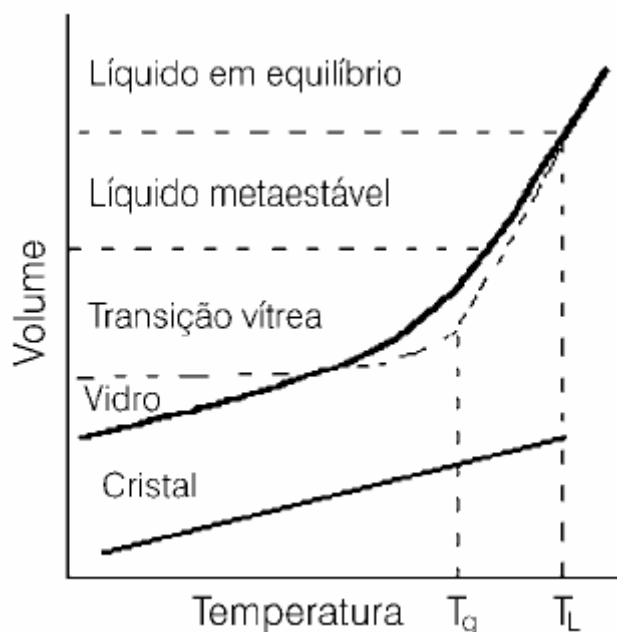


Figura 2.2. 1³⁰: Mudanças de volume no resfriamento de um líquido e definição da T_g

A temperatura de transição vítrea pode ser entendida como a temperatura que separa os comportamentos vítreo e viscoelástico do material. Acima de T_g temos o comportamento viscoelástico. Este se refere a um estado em que o corpo responde elasticamente a uma força aplicada. Tal resposta não é instantânea, devido à presença de uma considerável viscosidade. Neste estado, é possível o escoamento das cadeias formadas. Já o estado vítreo caracteriza-se por uma impossibilidade dos comportamentos elástico ou plástico do material. Ou seja, o material está mais propenso a quebrar quando sujeito a uma força.

2.3-CONDIÇÕES DE VITRIFICAÇÃO

A capacidade de certo material em formar vidro está relacionada à sua capacidade em evitar a cristalização. Para vidros óxidos, Zachariasen²⁷ formulou algumas regras empiricamente, procurando justificar a formação de vidros de certos óxidos. Primeiramente, é necessária a formação de cadeias assimétricas e não-periódicas, na forma de conjuntos de tetraedros ligados estritamente pelos vértices. A

existência de tais cadeias por sua vez implica em algumas outras condições: em primeiro lugar, nenhum átomo de oxigênio deve estar ligado a mais de dois cátions da rede. Coordenações mais altas impediriam as variações dos ângulos das ligações cátion-oxigênio, necessárias à formação de uma rede não-cristalina. Os cátions devem ter coordenação triangular ou tetraédrica, a fim de que se localizem tão afastados um dos outros quanto possível. Por fim, o caráter tridimensional da rede, ou seja, pelo menos três dos vértices do poliedro de oxigênio devem ser compartilhados com outros poliedros.

Sob o ponto de vista cinético, a habilidade de formação de um vidro pode ser encarada como a capacidade do material em evitar a cristalização durante o resfriamento. A velocidade de resfriamento deve ser suficientemente elevada para que não se forme uma quantidade significativa de cristais. A posição de T_g varia com a taxa de resfriamento. Resfriamentos mais rápidos deslocam T_g para mais altas temperaturas. Assim, é definido um intervalo de transição vítrea delimitado por valores de T_g a alta e baixa taxas de resfriamento³¹.

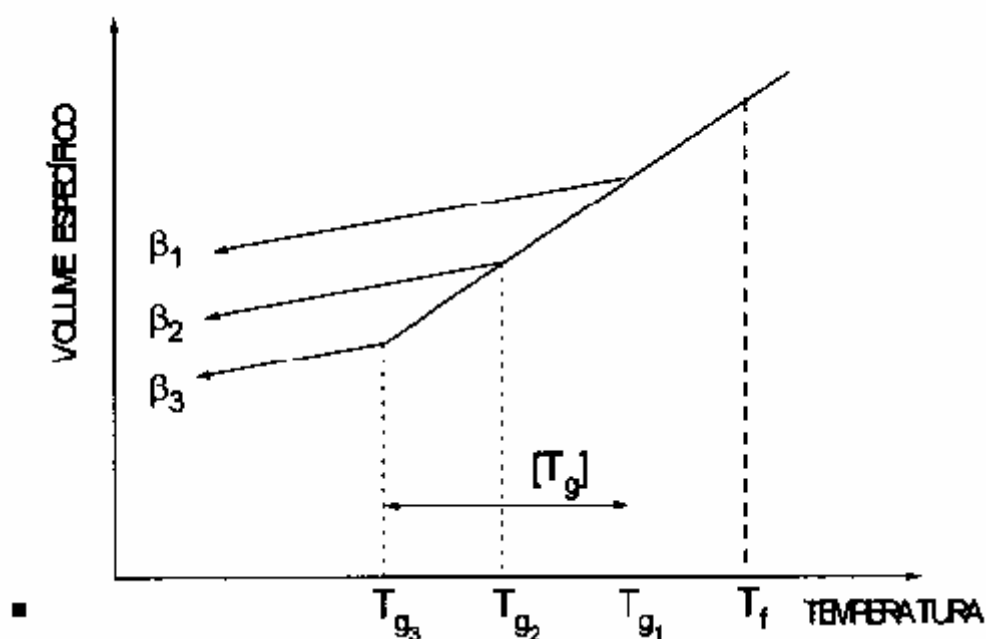


Figura 2.3. 1³¹: Variação de T_g com a taxa de resfriamento e a definição do intervalo de transição vítrea. β : Taxa de resfriamento. $\beta_1 > \beta_2 > \beta_3$

O termo cristalização refere-se à sobreposição de dois processos: nucleação e crescimento, que obedecem a distintas leis de velocidade. Sob condições favoráveis

surtem pequenos aglomerados chamados *embriões*. Tais aglomerados são criados ou destruídos de acordo com flutuações estruturais produzidas por agitação térmica. A partir de certo tamanho crítico o embrião desenvolve-se em uma nova fase cristalina denominada *núcleo*. A fase posterior à formação do núcleo constitui o crescimento do cristal através da sucessiva adição de átomos da fase líquida. Tanto a nucleação quanto o crescimento são possíveis apenas em determinadas faixas de temperatura. Tais faixas são dependentes tanto de propriedades intrínsecas do material quanto da velocidade de resfriamento. A figura a seguir apresenta as taxas de nucleação (I) e crescimento (u) em relação à temperatura. T_f representa a temperatura de fusão:

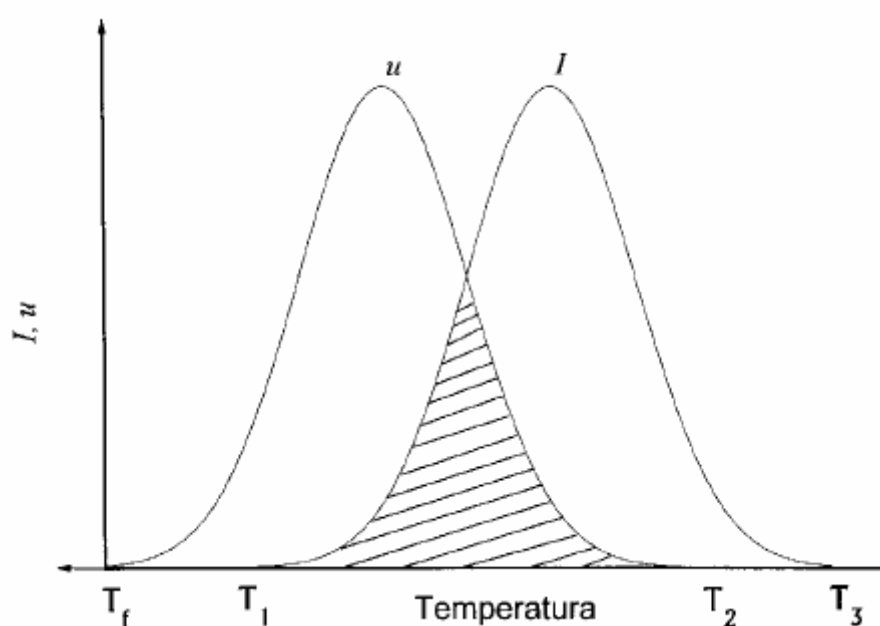


Figura 2.3. 2: Variação das Taxas de nucleação (I) e crescimento (u) em relação à temperatura.

Quando o líquido é rapidamente resfriado, o crescimento é teoricamente possível entre T_f e T_2 . A formação inicial de núcleos ocorre entre T_1 e T_3 . A formação inicial de núcleos é condição necessária para o crescimento de cristais. Assim, a cristalização é apenas possível entre T_1 e T_2 . Portanto, a cristalização dependerá da forma como as curvas I e u se superpõem e da magnitude de tais curvas na superposição. Se o intervalo $T_1 - T_2$ for pequeno, então nenhuma cristalização perceptível ocorrerá. Se houver uma considerável superposição, há grande possibilidade de uma completa cristalização. Se no intervalo $T_1 - T_2$ I for pequeno e u for grande, ocorrerá a cristalização de um pequeno número de cristais no interior da fase amorfa. E finalmente se a taxa I for grande e a taxa u for pequena, o resultado será um material

parcialmente cristalino com grãos muito pequenos. Tais parâmetros fazem parte da cinética de nucleação e crescimento de um vidro³¹.

2.4-VIDROS TELURETOS

Óxido de Telúrio cristalino

Vidros teluretos são aqueles que apresentam como principal formador de rede o óxido de telúrio, TeO_2 . Em sua forma cristalina trata-se de um sólido branco, que quando aquecido adquire coloração amarela. Fundido, trata-se de um líquido vermelho escuro. Abaixo, listamos algumas das propriedades do óxido de telúrio cristalino³²:

Tabela 2.4. 1: Algumas propriedades do óxido de telúrio cristalino³²:

Fórmula Química	TeO_2
Peso molecular	159.61
Classe Cristalográfica	Tetragonal
Densidade, g/cm^3 a 293 K	5.90
Temperatura de Fusão, K	1006
Dureza (Mohs)	4
Solubilidade em água	Nenhuma
Cor	Clara
Faixa de transmitância, μm	0.33-5.0
Expansão Térmica a 293K, $1/\text{K}$ normal a $\langle 001 \rangle$ paralela a $\langle 001 \rangle$	19.5×10^{-6} 6.10×10^{-6}
Condutividade Térmica, mW/cm K	30
Velocidade acústica, km/s para cortes de onda ao longo de $\langle 110 \rangle$ para ondas longitudinais ao longo de $\langle 001 \rangle$	0.617 4.26

O TeO_2 pode apresentar-se (de forma estável) sob duas formas: o $\alpha\text{-TeO}_2$ (paratelerito) e o $\beta\text{-TeO}_2$ (telurito). A estrutura básica é constituída por bipirâmides trigonais TeO_4 , ligadas por vértices no $\alpha\text{-TeO}_2$ e pelas arestas no $\beta\text{-TeO}_2$. Os dois arranjos estão ilustrados na Figura 2.4. 1³³:

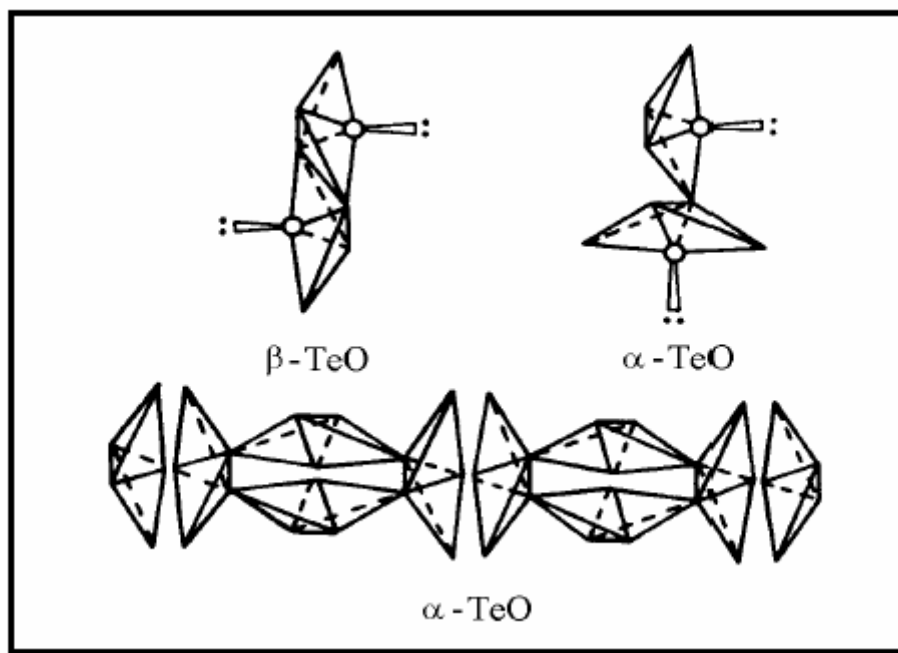


Figura 2.4. 1: Diferentes arranjos para o óxido de telúrio cristalino

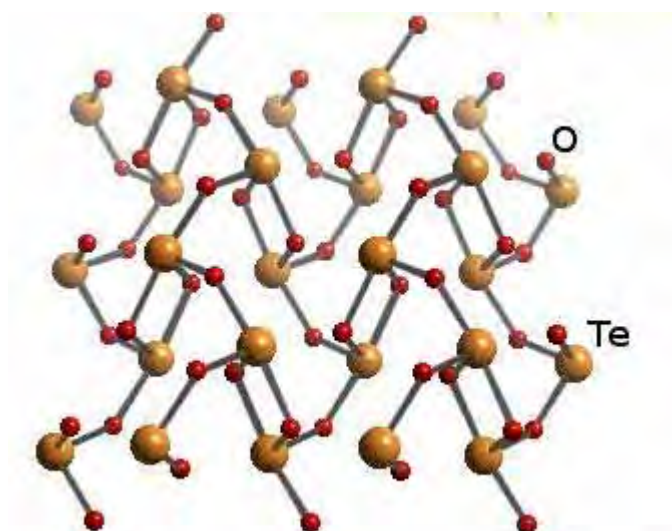


Figura 2.4. 2: Visualização tridimensional do óxido de telúrio (paratelerito).

A Figura 2.4. 2 mostra a estrutura tridimensional de bipirâmide trigonal, típica do óxido de telúrio (paratелurito). Observe que temos dois átomos de oxigênio em posições axiais e dois átomos de oxigênio em posições equatoriais em relação ao átomo de telúrio.

Óxidos de telúrio cristalinos são estudados atualmente para aplicações ópticas, já que apresentam propriedades ópticas de segunda ordem, como o efeito eletroóptico e a geração de segundo harmônico.

2.4.1-ESTRUTURA DOS VIDROS TELURETOS

É considerado como vidro óxido do sistema telureto aqueles em que o TeO_2 apresenta-se em maior porcentagem em relação a outros componentes. A forma mais estável de óxido telúrico é exatamente o TeO_2 . Tanto o TeO é facilmente oxidado quanto o TeO_3 é facilmente decomposto a altas temperaturas. Assim, conclui-se que em sistemas vítreos o telúrio apresenta-se na forma TeO_2 .

Sabe-se que TeO_2 puro pode ser colocado em estado amorfo somente com dispendiosas e não usuais técnicas de preparação (como por exemplo, a *roller-quenching*). Devido à presença de um par de elétrons isolado em uma posição equatorial nas unidades estruturais de TeO_4 , o rearranjo estrutural necessário à formação vítrea é seriamente limitado³⁴. Por outro lado, é relativamente fácil preparar vidros teluretos binários ou ternários pela convencional técnica do *melt-quenching*. Com a incorporação de certos tipos de componentes, espera-se que as distâncias interatômicas Te-O sejam estendidas, aumentando a mobilidade do poliedro TeO_4 , suprimindo-o das condições necessárias à sua vitrificação.

Várias técnicas experimentais tais como espectroscopia infravermelha, espectroscopia Raman, difração de raio-X e difração de nêutrons têm sido usadas na caracterização da estrutura local dos teluretos. A discussão na literatura a respeito da estrutura de vidros óxidos teluretos é bastante controversa. Entretanto, trabalhos recentes³⁵ sugerem que tais vidros são formados por uma rede tridimensional composta de bipirâmides trigonais TeO_4 ligadas pelos vértices, formando infinitas cadeias. A estrutura é bem descrita como sendo uma distorção da estrutura cristalina do paratелureto. Além disso, na formação vítrea, algumas ligações Te-O são quebradas,

criando pirâmides trigonais TeO_3 . Em vidros binários contendo óxidos alcalinos como modificadores de rede, a estrutura vítrea transforma-se de bipirâmides trigonais TeO_4 para poliedros TeO_{3+1} e então para pirâmides trigonais TeO_3 , de acordo com o incremento da concentração do óxido alcalino³⁶. Abaixo, as representações de cada uma das unidades estruturais citadas³⁷:

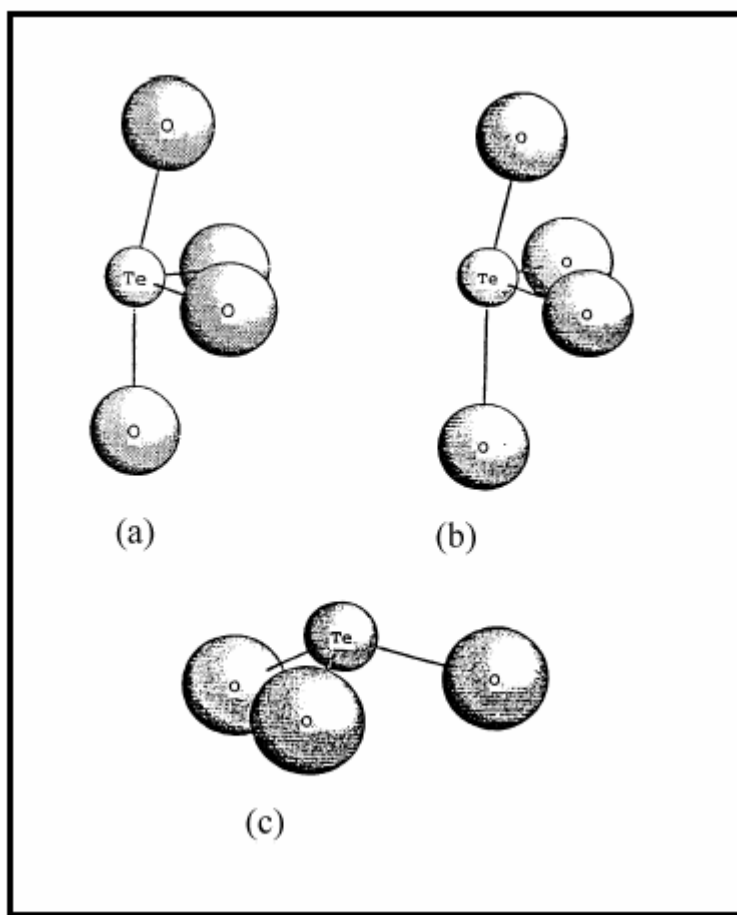


Figura 2.4. 3: (a) bipirâmide trigonal TeO_4 (b) poliedro TeO_{3+1} (c) pirâmide trigonal TeO_3 .

a) Bipirâmide trigonal TeO_4

O telúrio está no centro de uma bipirâmide trigonal, como mostrado na Figura 2.4. 4, apresentando dois átomos de oxigênio axiais e dois átomos de oxigênio equatoriais. Uma terceira posição equatorial é ocupada por um par de elétrons isolado. A distância da ligação Te-O é maior na ligação axial, girando em torno de 2.08Å . A distância da ligação equatorial gira em torno de 1.90Å . Um par eletrônico livre, representado por E na figura a seguir, ocupa a terceira posição equatorial³⁷.

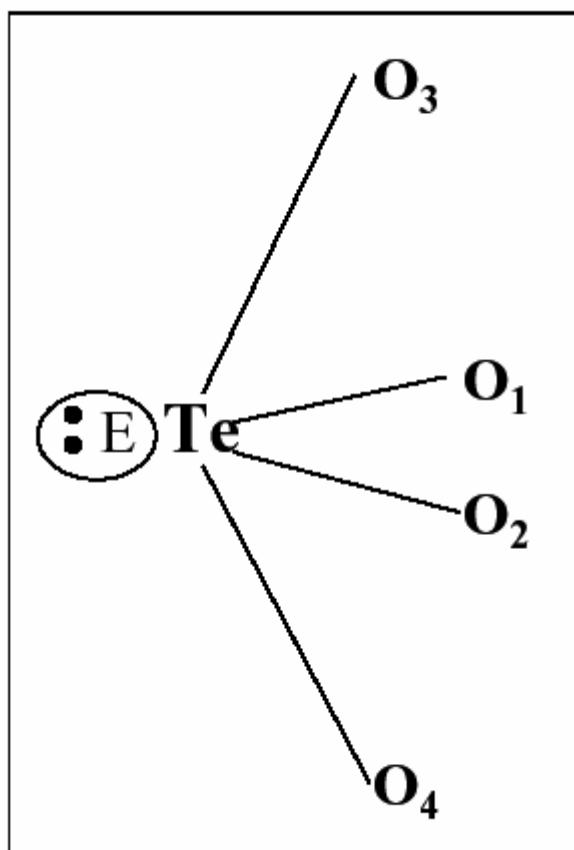


Figura 2.4. 4: Bipirâmide trigonal TeO_4

(b) Poliedro TeO_{3+1}

Trata-se de um poliedro assimétrico onde uma distância de ligação axial Te-O é menor e a outra mais alongada. O átomo de telúrio é ligado a três átomos de oxigênio e a um quarto a uma distância superior a $2.2\text{\AA}$ ³⁶.

(c) Pirâmide trigonal TeO_3

Ocorre quando a quarta distância Te-O torna-se superior a $2.58\text{\AA}$. Considera-se então que o quarto oxigênio não está ligado (Te-O_{ax} é suficientemente grande fazendo com que sua interação com o telúrio seja negligenciável). Descreve-se este agrupamento como sendo uma pirâmide trigonal TeO_3 , onde o átomo de telúrio encontra-se no topo e a base contém os átomos de oxigênio. As ligações Te-O são mais curtas, apresentando uma distância em torno de $1.88\text{\AA}$ ³⁶.

CAPÍTULO 3

TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

3.1-ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FT-IR)

Os métodos experimentais em espectroscopia oferecem notáveis contribuições para a física atômica e molecular. Muito do nosso atual conhecimento acerca da estrutura da matéria é baseado em investigações espectroscópicas. Informações sobre estrutura molecular e sobre interação entre moléculas podem ser derivadas de diversos modos a partir de espectros de emissão e ou absorção gerados quando a radiação interage com os átomos ou moléculas da matéria.

O espectro de radiações eletromagnéticas estende-se, em ordem crescente de energia, desde as ondas de rádio, com longos comprimentos de onda (10^3 - 1m), até radiações de altíssima energia (raios-X e raios gama) com comprimentos de onda entre 10^{-10} e 10^{-15} m. O espectro inclui também regiões de radiações com energias intermediárias, entre microondas e ultravioleta. Cada uma dessas regiões tem suas formas próprias de serem produzidas e detectadas. Não existe uma interface perfeitamente definida entre regiões adjacentes, sendo o espectro contínuo do ponto de vista macroscópico.

O infravermelho se estende do limite superior da faixa de microondas até o começo da região visível, em um comprimento de onda de cerca de 800 nm. Comprimentos de onda mais longos (0,1 até 1 mm) são aplicável à excitação de espectros rotacionais, enquanto comprimentos de ondas menores (infravermelho próximo, $\lambda = 10^{-3}$ - 10^{-1} mm) é a região onde espectros vibracionais típicos das moléculas são observados: os chamados espectros rotacionais-vibracionais.

Nas diferentes regiões espectrais, e também em várias disciplinas científicas, uma variedade de unidades para medidas das frequências e comprimentos de onda da radiação está em uso. Algumas fórmulas de conversão importantes para as unidades que medem energia são:

1 cm⁻¹ equivale a 29,979 GHz
 1 cm⁻¹ equivale a 1,2398 x 10⁻⁴ eV

3.1. 1

Estritamente falando, a unidade [cm⁻¹] para energia é incorreta. Tal unidade é definida a partir da relação:

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} = \frac{h\nu}{hc} = \frac{\text{energia}(J)}{hc} \times 10^{-2} [\text{cm}^{-1}] \quad 3.1. 2$$

Onde h é a constante de Planck, ν é a frequência da onda e c é a velocidade da luz. (Aqui consideramos energia medida em Joules e comprimento de onda em cm).

O espectro infravermelho é obtido pela passagem da radiação através da amostra e determina qual fração da radiação incidente é absorvida a uma energia particular. A energia em que alguns picos aparecem no espectro de absorção corresponde à frequência vibracional dos átomos de uma molécula. Para que ocorra absorção ou emissão da radiação de um sistema no infravermelho é necessário que haja variação periódica do momento de dipolo elétrico ($\vec{\mu}$) (o momento de dipolo é determinado pela magnitude da diferença de carga e a distância entre dois centros de carga). Somente nestas circunstâncias o campo elétrico alternante da radiação incidente interage com a molécula, originando os espectros. Durante o movimento vibracional de uma molécula pode ocorrer uma mudança periódica no momento de dipolo elétrico e essa mudança ocorre somente na direção com respeito a um eixo de coordenadas fixo no espaço. Quando esta oscilação entra em ressonância com a radiação incidente ocorre a absorção no infravermelho. Dessa forma, desde que o momento de dipolo, ou uma de suas três componentes, entre em ressonância com a radiação incidente, haverá absorção. No caso de uma molécula *homonuclear*, como o O₂, N₂ ou Cl₂, nenhuma variação efetiva no momento de dipolo ocorre durante a vibração ou rotação da referida molécula o que indica que essas substâncias não podem absorver no infravermelho. Com a exceção dos compostos desse tipo, todas as outras espécies moleculares absorvem radiação infravermelha.

Os átomos em uma molécula nunca estão imóveis. Ocorre um movimento contínuo como consequência de inúmeros tipos de vibrações e rotações em torno da ligação da molécula. Se em um sistema há N átomos não combinados, livres para se movimentarem em três dimensões, o sistema terá $3N$ graus de liberdade. Contudo, se estes átomos estão combinados formando uma molécula, continuarão ainda existindo

$3N$ graus de liberdade. Destes, serão três graus para a translação do centro de massa da molécula. Para uma molécula não linear haverá três graus de liberdade para a rotação da mesma, em torno de três eixos perpendiculares. Logo, restariam $(3N-6)$ graus de liberdade para as vibrações. Para moléculas lineares, não há rotação em torno do eixo internuclear e, em consequência, restam $(3N-5)$ graus de liberdade para as vibrações. Estes graus de liberdade correspondem aos diferentes modos normais de vibração em uma molécula. Um modo normal de vibração é aquele em que cada núcleo realiza uma oscilação harmônica simples em torno da sua posição de equilíbrio e todos os núcleos se movimentam em fase com a mesma frequência e o centro de gravidade da molécula permanece inalterado. Os graus de liberdade da molécula podem ser sumarizados na TABELA 3.1. 1³⁸:

TABELA 3.1. 1: Graus de liberdade para moléculas poliatômicas.

Graus de liberdade	Linear	Não linear
Translacional	3	3
Rotacional	2	3
Vibracional	$3n-5$	$3n-6$
Total	$3n$	$3n$

Basicamente, a frequência vibracional dos átomos de uma molécula ou vibrações moleculares é classificada em dois tipos³⁸:

- Vibração de deformação axial (*stretching*): As deformações axiais, ou de estiramento, são oscilações radiais das distâncias entre os núcleos, onde algumas ligações podem esticar em fase (*stretching simétrico*) ou fora de fase (*stretching assimétrico*).
- Vibração de deformação angular (*bending*): As deformações angulares envolvem mudanças dos ângulos entre as ligações ou, como no modo de deformação assimétrica, fora do plano.

Na Figura 3.1. 1 estão ilustrados alguns dos modos de vibração molecular. Classicamente, a absorção (ou emissão) de radiação por um sistema é devido à variação periódica de seu momento de dipolo elétrico, sendo a frequência absorvida (ou emitida) igual à da oscilação do dipolo.

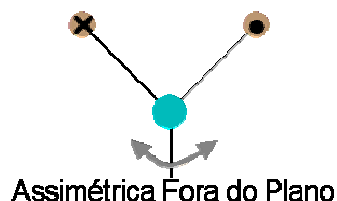
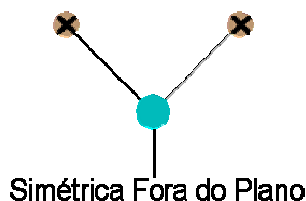
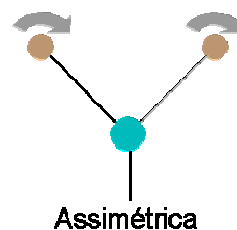
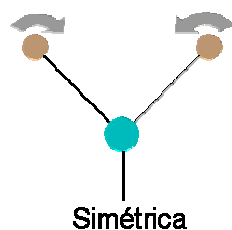
Deformações Axiais**Deformações Angulares**

Figura 3.1. 1-Modos de vibração molecular. Os sinais X e • indicam os movimentos para fora e para dentro do plano do desenho, respectivamente.

Assim, desde que o momento de dipolo, ou uma de suas três componentes, possa oscilar com a mesma frequência de uma radiação incidente, a molécula absorverá esta radiação.

O procedimento de medida do espectro infravermelho de um material usando FTIR está ilustrado pela Figura 3.1. 2³⁹. A luz de uma fonte de infravermelho é uma combinação de radiações com diferentes comprimentos de onda. Esta luz, depois de colimada por um espelho parabólico, é introduzida no interferômetro de Michelson, que é um dispositivo formado por um divisor de feixe (*beam splitter*), um espelho fixo e um outro móvel³⁹.

A radiação incidente no divisor é separada em dois feixes que são novamente refletidos (um deles pelo espelho fixo e o outro pelo espelho móvel) em direção ao *beam splitter*. Desta forma, quando estas duas partes se recombinaem ocorre um processo de interferência. O resultado desta interferência dependerá da diferença entre os caminhos ópticos percorridos por cada feixe (que é determinada pela distância dos espelhos móvel e fixo ao divisor de feixe).

A onda resultante do processo de interferência passará através da amostra e será registrado no detector. O processo gera um interferograma (intensidade em função

da posição do espelho). Deve-se então proceder ao cálculo da Transformada de Fourier e subtrair a linha de base para obter a Figura 3.1.3 (o cálculo é feito diretamente pelo software computacional), gerando assim o espectro no infravermelho como o ilustrado na Figura 3.1. 3.

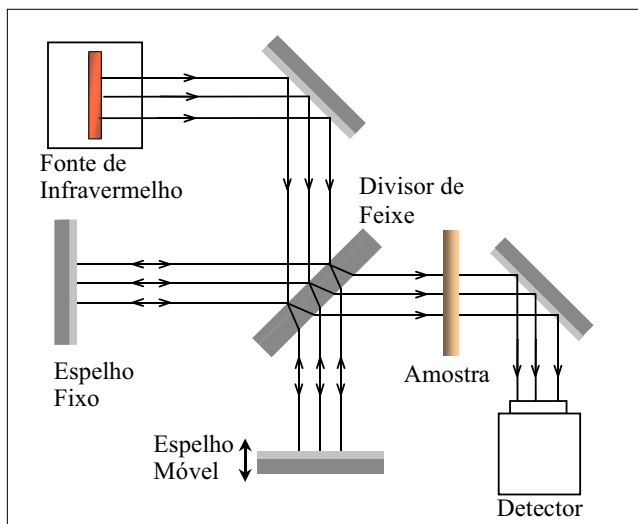


Figura 3.1. 2-Representação esquemática de uma medida por espectroscopia por transformada de Fourier de absorção no infravermelho.

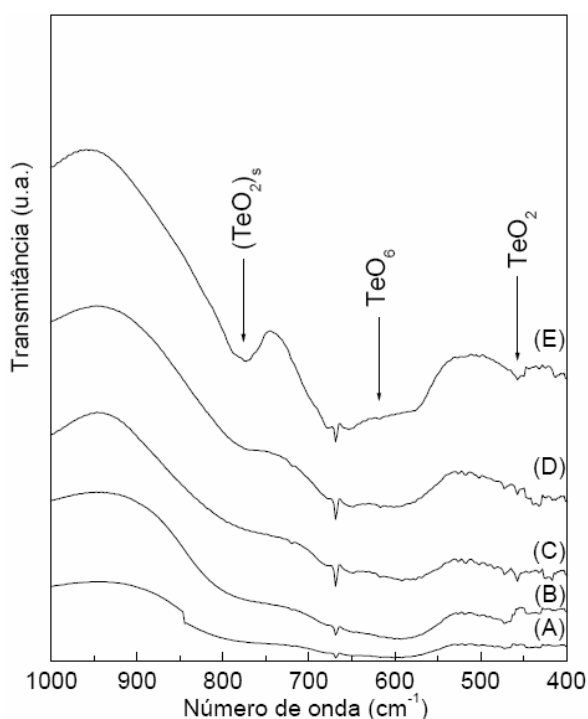


Figura 3.1. 3⁴¹-Espectro no infravermelho da matriz 20Li₂O-80TeO₂ sem recozimento, tratadas termicamente por 5 minutos em diferentes temperaturas: (A) sem tratamento, (B) 274°C, (C) 304°C, (D) 314°C, (E) 319°C.

Estão ilustradas na Figura 3.1.3 as bandas de absorção no infravermelho para o vidro binário (20Li₂O-80TeO₂) sem recozimento, tratado por um período de 5 minutos em diferentes temperaturas (temperaturas entre T_g e T_x). Conforme as bandas indexadas, nota-se que aquelas localizadas em torno de 610 cm⁻¹ são referentes a vibrações de stretching assimétrico do grupo TeO₆, enquanto que as bandas localizadas em torno de 440-470 cm⁻¹ e 680-751 cm⁻¹ são referentes a vibrações do grupo TeO₂. Porém, observa-se o surgimento de uma banda em torno de 760 cm⁻¹, que é referente a vibrações do grupo TeO₂, com o aumento da temperatura de tratamento térmico. A presença desta banda no espectro do infravermelho é característica da presença da fase cristalina do (TeO₂)⁴¹

3.2-ESPECTROSCOPIA UV-VIS

A espectrofotometria na região UV-Vis do espectro eletromagnético permite analisar a transmissão, absorção e reflexão da luz no material em função do comprimento de onda da luz emitida. Normalmente, as transições eletrônicas estão situadas na região do ultravioleta ao visível e infravermelho próximo. Geralmente, a transição mais provável ocorre do orbital molecular ocupado mais alto (HOMO – Highest occupied molecular orbital) para o orbital molecular não ocupado mais baixo (LUMO – lowestun unoccupied molecular orbital). Assim, as medidas a partir desta técnica permitem avaliar o que acontece quando dá-se a interação da luz com os elétrons dos átomos constituintes e ainda com as estruturas com cargas ligadas dos vidros. O aparelho usado para tais medidas denomina-se espectrofotômetro. Na Figura 3.2. 1 temos a ilustração de um espectrofotômetro CARY Varian 50, pertencente ao Departamento de Física e Química da FEIS/UNESP.

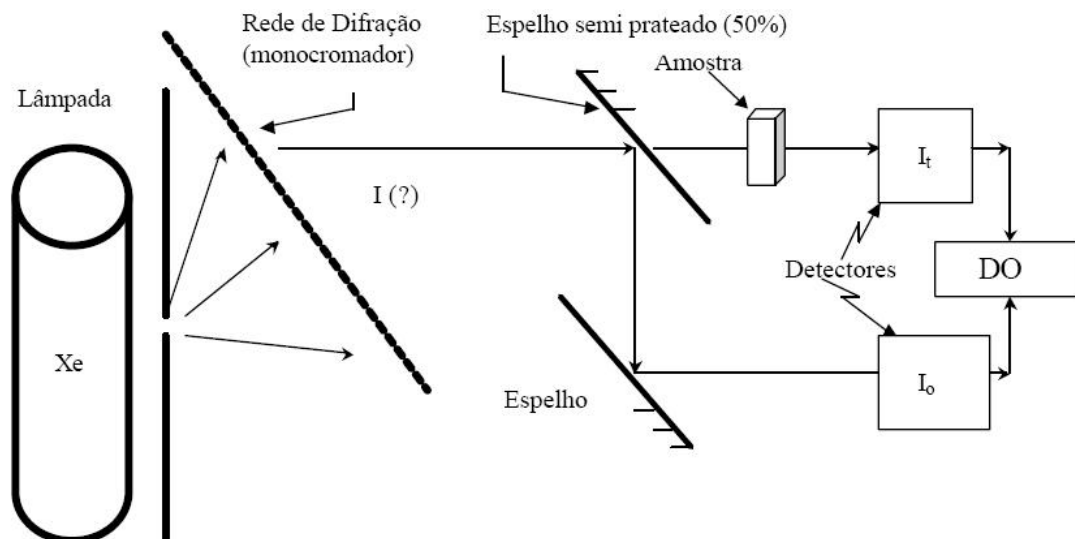


Figura 3.2. 1 : Esquema de medidas de um espectrofotômetro UV-Vis/NR Varian Cary 50, com espectro de Absorção e Transmissão no intervalo de 190 - 1100 nm (Manual de operação do espectrofotômetro Cary 5G Varian - 1995, A-1, B-3).

O espectrofotômetro opera na faixa de 190nm até aproximadamente 1100nm, constituindo-se dos seguintes componentes:

O Colimador

Colimador é um dispositivo construído a partir de um material que absorve radiação (Ex. Chumbo). O colimador é usado para direcionar e suavizar feixes de radiação.

O monocromador

O monocromador de rede de difração é um instrumento óptico usado para separar luz branca (que consiste em mais de uma cor ou comprimento de onda) em seus componentes de luz monocromática (luz de uma única cor). Os monocromadores mais usados hoje são baseados na configuração Czerny-Turner, cujo sistema óptico é mostrado na Figura 3.2. 2.

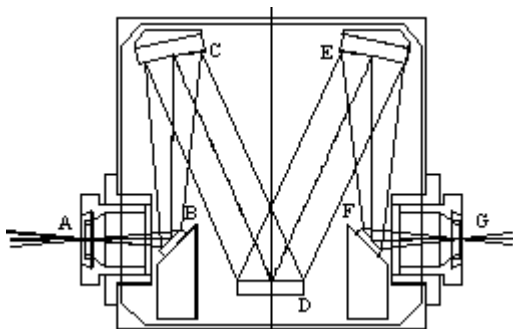


Figura 3.2. 2- O monocromador baseado na configuração Czerny-Turner.

A luz branca que entra na fenda de entrada A é coletada pelo espelho de colimação C. O feixe colimado proveniente deste espelho incide então sobre a Rede de Difração D e é espalhado em feixes com comprimentos de onda distintos (cores). Cada comprimento de onda deixa a rede com um ângulo diferente e é focalizado sobre a fenda de saída G por meio do espelho focalizador E. Como cada comprimento de onda incide sobre a fenda em uma posição horizontal diferente, só o comprimento de onda na posição da fenda pode passar através desta. Variando a largura das fendas de entrada e saída, varia-se a Largura de Banda do sistema. A varredura em comprimento de onda é feita girando a rede de difração. A iluminação monocromática resultante pode ser usada para iluminar uma amostra ou, se usado um detector, pode-se medir a intensidade da radiação em comprimentos de onda individuais no intervalo de comprimentos de onda do ultravioleta ao infravermelho próximo, freqüentemente entre 190nm e 1100nm.

3.3-DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE

A determinação da densidade de cada uma das amostras foi feita de acordo com o *método de Arquimedes*. Tal princípio afirma que qualquer sólido imerso em um fluido “perde” um peso igual ao peso do fluido deslocado por tal corpo. Assim, a densidade da amostra pode ser determinada com a ajuda de um líquido de densidade conhecida (neste caso água destilada) e uma balança de alta precisão. Primeiramente a amostra é pesada ao ar livre. Após isso, medimos o peso da amostra quando imersa no fluido com densidade conhecida. Assim, é possível obter o peso do fluido deslocado e usando o princípio de Arquimedes obter o volume de fluido deslocado. Como o volume do fluido deslocado é exatamente o volume da amostra, podemos determinar o volume da amostra, podendo desta forma obter a razão massa/volume, obtendo assim o valor da

densidade da amostra. O equipamento necessário para tais medidas é mostrado na Figura 3.3. 1:

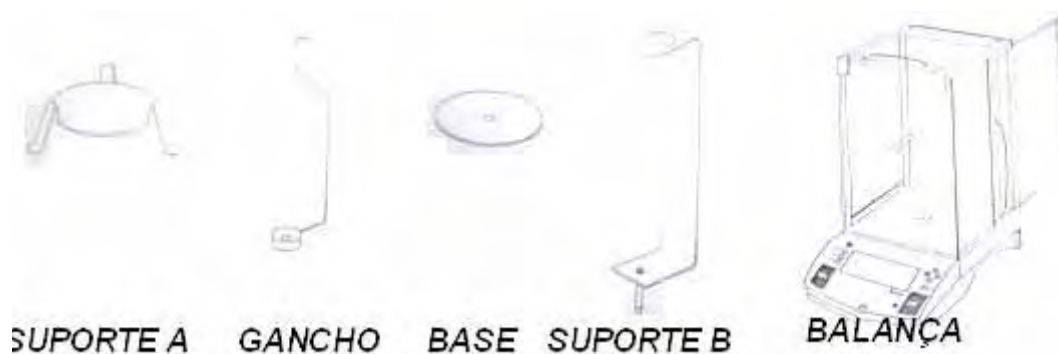


Figura 3.3. 1: Equipamentos utilizados para medição da densidade.

Inserindo o suporte B na balança (em lugar do suporte padrão) anexamos a base ao Suporte B. Posicionamos então o suporte A de modo que fique sobre o Suporte B (mas não em contato com este). Instala-se então um béquer sobre o suporte e suspende-se o gancho na parte superior do suporte B. Insere-se água no béquer de modo que se garanta que, quando colocada a amostra, teremos esta encoberta pela água. Feito isto, basta agora proceder a medida do peso da amostra no ar colocando-a na parte superior do suporte B, e após isso medir seu peso no interior da água, sobre a base. A Figura 3.3. 2 esquematiza o procedimento de medida.

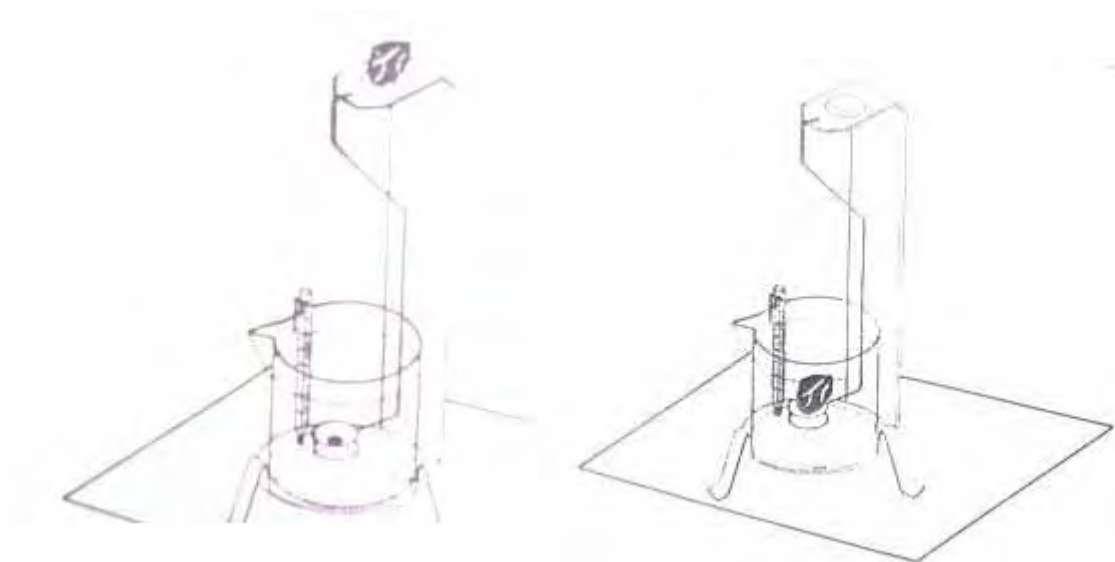


Figura 3.3. 2: Montagem utilizada para execução da medida de densidade.

O cálculo da densidade será então feito a partir das medidas do peso da amostra dentro (nomeado aqui como A) e fora da água destilada (nomeado aqui como B). A diferença entre estes pesos será então o peso da água que foi deslocado pela

presença da amostra. Sabendo-se o valor ρ_0 da densidade de água, calculamos o volume da amostra como sendo $(B - A) / \rho_0 g$ onde g é o valor da gravidade (que não será necessário para esta medida). E assim, podemos obter o valor da densidade ρ da amostra a partir da relação:

$$\rho = \frac{B}{(B - A)} \rho_0 \quad 3.3.1$$

3.4-MEDIDA DO ÍNDICE DE REFRAÇÃO LINEAR

Para medir o índice de refração foi utilizado um interferômetro de Michelson-Morley modificado, pertencente à UEM (Universidade Estadual de Maringá)/Departamento de Física.

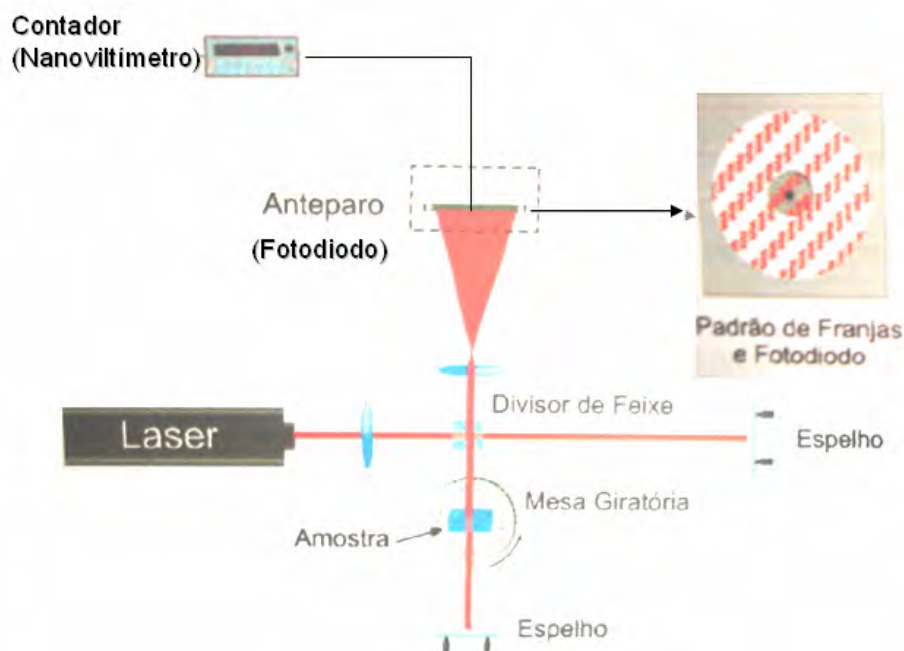


Figura 3.4. 1: Interferômetro de Michelson-Morley modificado utilizado para medida do índice de refração linear.

O feixe de laser é dividido em dois ao passar por um divisor de feixes. Em um dos “braços” do interferômetro o feixe passa através da amostra, fixada sobre uma mesa giratória. O ângulo de incidência é variado de forma contínua, provocando uma mudança no caminho óptico percorrido pela luz no interior da amostra. Tal mudança pode ser analisada pela mudança do padrão de interferência observado. A inclinação da amostra (e, portanto o aumento do caminho óptico percorrido) causa o deslocamento das franjas. Um fotodiodo instalado no anteparo é acoplado a um contador de pulso,

sendo excitado pela passagem dos ponto de claro. O número de franjas N é então obtido segundo o ângulo de inclinação, obtendo-se um gráfico como ilustrado na Figura 3.4. 2. O cálculo do índice de refração linear é então efetuado usando-se a equação (1.3.8) conhecendo-se o comprimento de onda e a espessura da amostra. Existe, entretanto, para este tipo de experimento e para a montagem efetuada, uma significativa margem de erro com relação a definição do “ângulo zero” entre o vetor normal à superfície da amostra e o feixe de laser no início do experimento. Este erro pode ser minimizado por meio de um termo de correção constante, que somado (ou subtraído) de todos os ângulos faz com que o número de franjas obtido girando-se a amostra para ambos os lados seja o mesmo.

Assim, a equação (1.3.8) torna-se:

$$N(\theta) = \frac{2l}{\lambda} \left[1 - n - \cos(\theta - \theta') + \sqrt{n^2 - \sin^2(\theta - \theta')} \right] \quad 3.4.1$$

Onde θ' é o parâmetro de ajuste.

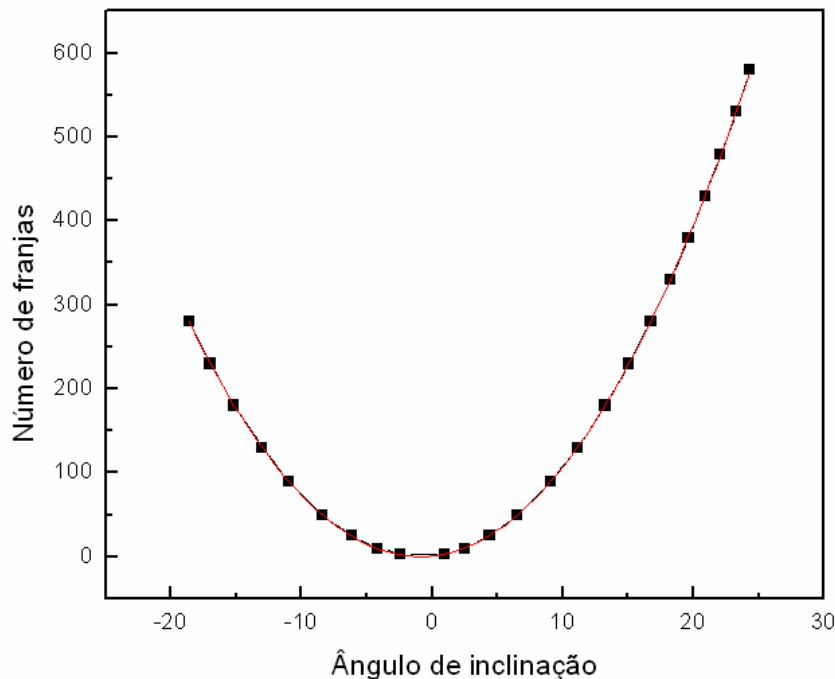


Figura 3.4. 2: Gráfico do número de franjas em função do ângulo de inclinação para a amostra TLT10 e para o comprimento de onda de $501nm$. (pontos: dados experimentais; linha cheia: ajuste teórico).

3.5-OBTENÇÃO DOS PARÂMETROS ÓPTICOS A PARTIR DA EQUAÇÃO DE WEMPLE

Para a região UV-Vis e infravermelho próximo

Considerando unicamente a região UV-Vis e infravermelho próximo na relação de dispersão, estamos interessados unicamente na contribuição eletrônica ao índice de refração. Assim, podemos apropriadamente considerar a equação (1.2.23) como correta. A contribuição da rede torna-se pequena quando comparada com o termo eletrônico. Desta forma, a equação de Wemple para a região eletrônica é corretamente descrita como:

$$n^2 - 1 = \frac{E_0 E_d}{E_0^2 - E^2} \quad 3.5.1$$

A obtenção dos parâmetros da dispersão a partir dos dados obtidos com a medição do índice de refração pode ser feito levando-se em conta um gráfico na seguinte forma:

$$\frac{1}{n^2 - 1} = \frac{E_0}{E_d} - \frac{E^2}{E_0 E_d} \quad 3.5.2$$

Desta forma, o gráfico $\frac{1}{n^2 - 1} x E^2$ será linear. Os parâmetros E_0 e E_d são obtidos através dos dados referentes a inclinação e intersecção da referida reta. Assim, podemos tanto ajustar os valores do índice de refração medidos, quanto extrapolar os índices de refração a valores de comprimento de onda não obtidos experimentalmente. Observa-se, porém, que os valores são melhores ajustados para a região UV-vis e infravermelho próximo.

Para a região do infravermelho

Temos agora que levar em conta a contribuição da rede para o índice de refração. Assim, a equação a ser considerada será a equação (1.7.3):

$$n^2 - 1 = \frac{E_d E_0}{E_0^2 - E^2} - \frac{E_l^2}{E^2} \quad 3.5.3$$

Os valores do *gap Sellmeier* E_0 geralmente se encontram, para vidros, entre 4 e 8 eV. Considerando que a energia para ondas na região do infravermelho não ultrapassam 0.4eV, temos satisfeita, para essa região, a seguinte condição:

$$E^2 \ll E_0^2$$

Assim, podemos desconsiderar o termo E^2 na fração $\frac{E_d E_0}{E_0^2 - E^2}$ obtendo a seguinte expressão para o índice de refração na região do infravermelho:

$$n^2 - 1 = \frac{E_d}{E_0} - \frac{E_l^2}{E^2} \quad 3.5.4$$

Desta forma, o gráfico $n^2 - 1 \times \frac{1}{E^2}$ será uma reta, desde que os valores do índice de refração refiram-se a comprimentos de onda na faixa do infravermelho. Obtemos assim que o valor do parâmetro de vibração da rede E_l^2 poderá ser obtido através do cálculo da inclinação da reta obtida.

3.6 – MEDIDA DO COEFICIENTE TÉRMICO DO CAMINHO ÓPTICO

Para as medidas de dS/dT (ou dm/dT) foi utilizado um equipamento construído com base na interferometria óptica, pertencente ao Departamento de Física da UEM, ilustrado na Figura 3.6.1

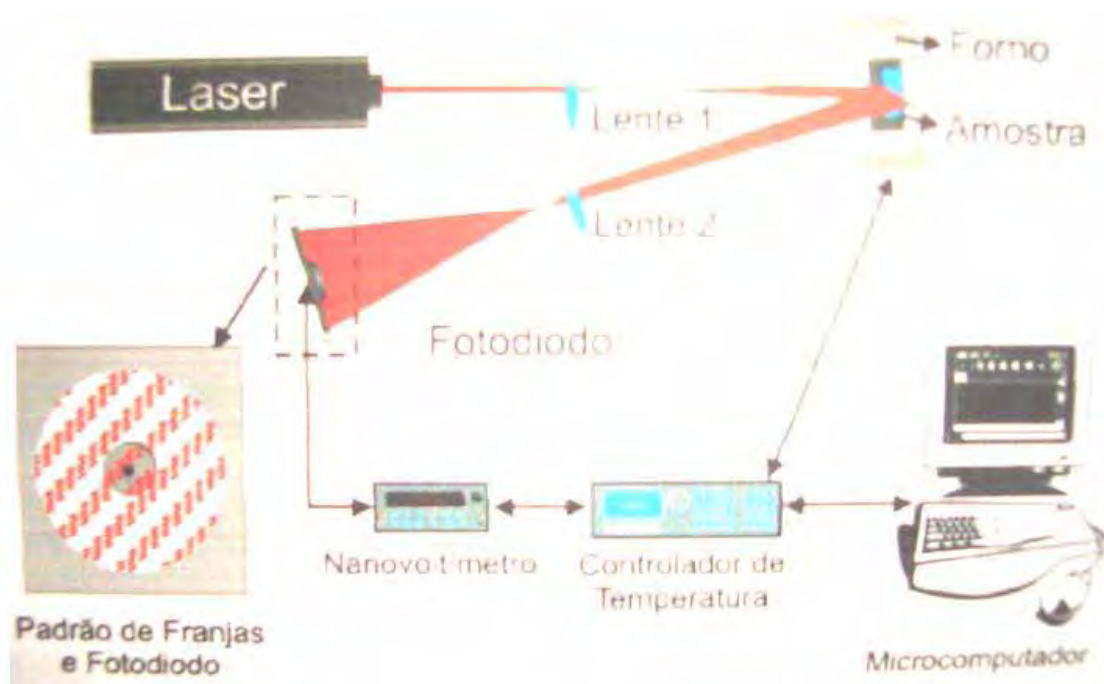


Figura 3.6. 1: Esquema do equipamento utilizado para determinação de dS/dT em função da temperatura.

A fonte de luz é um laser coerente. O feixe é expandido por uma lente convergente de distância focal 15cm colocada a 10cm do laser e a 30cm da amostra. A incidência na amostra, posicionada em um forno resistivo, é praticamente normal a superfície, de forma que a reflexão na sua primeira face interfere com o feixe que emerge do interior do meio, feixe este refletido na segunda face. Em seguida as duas reflexões são expandidas por outra lente convergente, de distância focal 3cm , até atingirem um fotodiodo a uma distância de aproximadamente 20cm da lente. Quando a temperatura da amostra é variada por meio de um controlador de temperatura a uma taxa de aquecimento constante, observamos um deslocamento dos máximos e mínimos das franjas de interferência detectados pelo fotodiodo. Tais deslocamentos geram uma variação na tensão dos terminais do fotodiodo, a qual é medida por um nanovoltímetro. O sinal é então enviado ao microcomputador para posterior análise.

3.7-PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

A partir de um levantamento na literatura sobre os principais vidros ópticos estudados atualmente e procurando uma continuidade de alguns trabalhos desenvolvidos⁴¹ junto ao Departamento de Física e Química da FEIS – Ilha Solteira escolheu-se estudar vidros do sistema telureto do tipo $(20-x)\text{Li}_2\text{O}-80\text{TeO}_2-x\text{TiO}_2$. Os

vidros foram sintetizados no Laboratório de Vidros e Cerâmicas da UNESP – Campus de Ilha Solteira. Os seguintes reagentes foram usados para a obtenção das amostras: carbonato de lítio – Li_2CO_3 (Alfa Aesar, 99%), óxido de titânio – TiO_2 (Alfa Aesar, 99,80%), óxido de telúrio – TeO_2 (Alfa Aesar, 99,95%). A incorporação de óxido de lítio à amostra é possível devido à reação de desintegração do carbonato de lítio. Trata-se de um composto com substancial caráter iônico, favorecendo a formação vítrea. Participa assim como um modificador de rede (a formação de vidros a partir de óxido de telúrio puro é uma difícil tarefa). Quanto ao dióxido de titânio, também participa da estrutura como um modificador de rede. É mostrado na literatura¹⁴ que a incorporação de dióxido de titânio pode causar um significativo aumento no índice de refração do vidro. Tal fato será averiguado no decorrer do trabalho.

Quanto ao processo de obtenção, uma vez escolhido os compostos, realizados os cálculos estequiométricos e a pesagem, inicia-se o processo de fusão. Primeiramente realizamos a mistura e compactação dos compostos em um almofariz de ágata, num processo que deve durar aproximadamente 60 minutos. Após isso, a massa é levada ao forno (forno de resistência elétrica Nabertherm, modelo HT07/17) e disposta em um cadinho de platina. É importante ressaltar que o material levado ao forno deve ser homogêneo macroscopicamente, ou seja, não deve haver qualquer bloco separado de algum dos componentes. Isso garantirá a obtenção de um vidro homogêneo. O volume da massa colocada no cadinho deve ser menor que a capacidade do mesmo, garantindo o não derramamento. O processo de fusão é então iniciado. À taxa de $3^\circ\text{C}/\text{min}$ alcança-se, a partir temperatura ambiente, a temperatura de 400°C . Nesta temperatura deixa-se o material por uma hora. Tal processo chama-se *calcinação* e é necessário para que se complete o processo de combustão do carbonato de lítio e para que sejam vaporizados quaisquer elementos orgânicos. Para o sistema escolhido, a fusão ocorre por volta de 850°C . Assim, fazemos a temperatura do forno variar desde a temperatura de calcinação até esta temperatura sob a taxa de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Quando a temperatura alcança 850°C , permanece neste estado por mais 30 minutos. Está assim cumprida a etapa de fusão. Após isso, o líquido obtido é despejado em um molde de latão, cuja cavidade possui internamente $10\text{ mm} \times 15\text{ mm}$ e ainda 40 mm de profundidade. O molde é previamente aquecido à temperatura de tratamento térmico, evitando que o vidro obtenha trincas durante o processo. Após isso o molde é levado imediatamente a um segundo forno de resistência elétrica praticamente semelhante àquele em que foi feita a fusão. Tal forno está pré-aquecido à temperatura de tratamento térmico. A temperatura de tratamento

térmico esteve sempre próxima à temperatura de transição vítrea, mas abaixo desta. Desta forma o tratamento térmico leva o nome de *recozimento*. O recozimento refere-se apenas a um processo de relaxação das tensões internas ocorridas durante o resfriamento do vidro. Alterações estruturais no vidro ocorrerão apenas quando este é tratado em temperaturas acima da temperatura de transição vítrea. Uma observação importante é que se deve fazer o processo de retirada do forno, despejo no molde e colocação no segundo forno o mais rápido possível, minimizando os efeitos do choque térmico, o qual, apesar de fundamental na formação vítrea, pode levar à formação de trincas e conseqüente dificuldades na obtenção de lâminas.

Após todo o processo descrito anteriormente, obtemos amostras em forma de “bulk”. Tais amostras devem então ser preparadas para as diversas medidas de caracterização. Primeiramente temos a preparação das amostras para as medidas U-V Visível e Espectroscopia de Infravermelho de Lâmina. Para tais fins, as amostras de vidro devem ser fatiadas em lâminas de espessura de aproximadamente 0,5 mm e aproximadamente 1 cm² de área. Após isso, tem-se início o processo de polimento. Inicia-se o polimento com lixas comerciais comuns, de número 400, polindo-se ambos os lados. Repete-se o procedimento aumentando gradualmente o número da lixa comercial, passando-se pelos números, 600, 800, 1000 e 1200. Finaliza-se o procedimento com o chamado *polimento óptico*, realizado em lixa especial com óxido de cério. Para medidas de Espectroscopia de Infravermelho de pó, parte das amostras deve ser triturada. Faz-se isso em um almofariz e ainda com o uso de peneiras de 53 micrometros de espessura, garantindo tamanhos de grão adequados para as medidas. Para medidas de índice de refração, as amostras foram também fatiadas em lâminas, mas agora com espessura de aproximadamente 0,7 cm (As medidas de índice de refração pelo método utilizado têm valores mais precisos utilizando-se lâminas de espessura maior). O processo de polimento é essencialmente o mesmo que o descrito anteriormente. Por fim, para medidas de densidade podemos utilizar a amostra em pedaços, sem maiores preocupações.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 - ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO

É de fundamental importância, na ciência vítrea, o estudo da estrutura de sistemas vítreos com formadores de rede com força de ligação intermediária, como é o caso dos vidros teluretos. Devido ao seu largo raio iônico, a força de ligação do Te^{IV} é considerada como intermediária, entre um bom formador vítreo e um simples modificador. Assim, considera-se o óxido de telúrio como um formador vítreo condicional, requerendo técnicas que empregam um resfriamento ultra-rápido para que se obtenha a formação vítrea, resultando em um material amorfo não muito estável. Surpreendentemente, entretanto, a introdução de um óxido alcalino ao TeO_2 resulta em um vidro que requer apenas uma modesta taxa de resfriamento, sendo facilmente obtido em condições normais de laboratório. Em nosso trabalho, incorporamos óxido de lítio à matriz de telúrio. Incorporamos ainda óxido de titânio. As modificações estruturais ocorridas foram então estudadas através do espectro de absorção no infravermelho.

O estudo do espectro infravermelho foi feito com o objetivo de inferir a estrutura de cada uma das composições estudadas. Vidros que contenham 70% ou mais de óxido de telúrio geralmente têm como principal formador de rede o óxido de telúrio. O óxido de lítio, por ter caráter iônico, parece ser o principal modificador de rede. Formadores de rede costumam exibir alta força de ligação em comparação com seus modificadores. Para o vidro estudado, temos introduzido modificadores de rede do tipo óxido. Desta forma, teremos necessariamente a incorporação de oxigênios não-ligantes, cuja introdução na estrutura vítrea deve ser responsável pela diminuição na conectividade do poliedro formador da estrutura vítrea⁴⁰. Tal fato pode ser comprovado caso suponhamos que a diminuição da conectividade é responsável pela diminuição da temperatura de transição vítrea. Oliveira⁴¹ estudou composições semelhantes à deste trabalho, verificando que T_g é grandemente influenciada pela presença de óxido de lítio, apresentando valores menores quando aumentada a concentração deste modificador. Assim, temos confirmada a diminuição da força de ligação Te-O devido à incorporação de óxido de lítio. O espectro de infravermelho é importante, assim, para confirmar ou

não alguma mudança estrutural para o vidro estudado devido a esta diminuição de conectividade.

A interpretação dos espectros no infravermelho dos vidros com alta concentração de telúrio pode ser feita com referência às conclusões obtidas para suas fases cristalinas (αTeO_2 paratelo) que apresentam espectros similares aos dos vidros. Segundo a literatura⁴², o αTeO_2 é constituído a partir de grupos TeO_4 que apresentam quatro bandas de absorção com frequências de alongamento (*stretching*), designadas ao αTeO_2 como indica a Tabela 4.1.

Tabela 4. 1. Modos vibracionais do αTeO_2 .⁴²

Número de onda (cm^{-1})	Modo vibracional
780	$\nu^s(\text{TeO}_2)_{\text{eq}}$
714	$\nu^{\text{as}}(\text{TeO}_2)_{\text{eq}}$
675	$\nu^{\text{as}}(\text{TeO}_2)_{\text{ax}}$
635	$\nu^s(\text{TeO}_2)_{\text{ax}}$

As bandas de absorção relativas aos modos vibracionais simétricos (ν^s) e assimétricos (ν^{as}) do αTeO_2 paratelo estão indexadas na Figura 4.1.

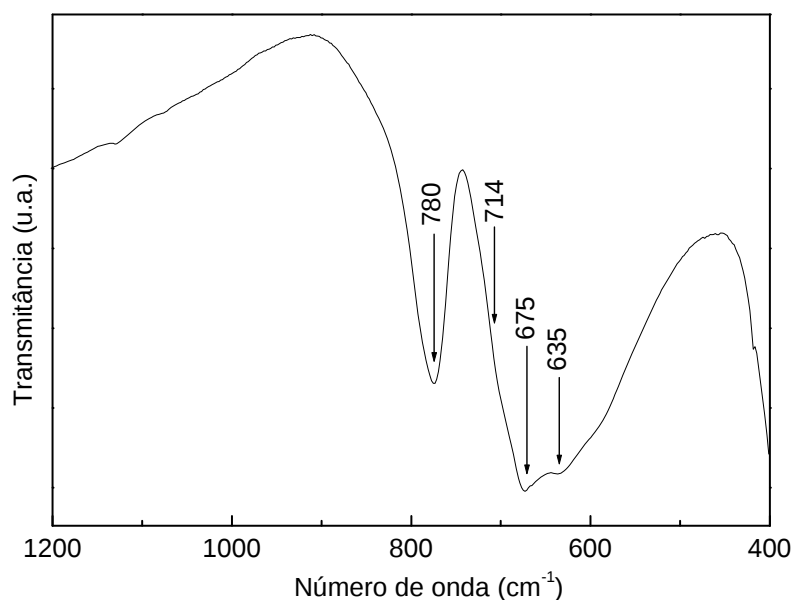


Figura 4. 1: FTIR do αTeO_2 .⁴²

Os espectros no infravermelho das amostras deste trabalho apresentam somente duas bandas de absorção no intervalo de $790\text{--}580\text{ cm}^{-1}$, devido à diminuição da simetria

dos poliedros TeO_4 durante o processo de formação vítrea. As bandas indexadas em $760\text{-}780\text{ cm}^{-1}$ correspondem ao modo vibracional $\nu^s(\text{TeO}_2)_{\text{eq}}$, enquanto que as bandas indexadas em $640\text{-}590\text{ cm}^{-1}$ são referentes aos modos vibracionais $\nu^{\text{as}}(\text{TeO}_2)_{\text{eq}}$, $\nu^s(\text{TeO}_2)_{\text{ax}}$ e $\nu^{\text{as}}(\text{TeO}_2)_{\text{ax}}$, relativos à vibração das ligações $\text{Te-}_{\text{ax}}\text{O}_{\text{eq}}\text{-Te}$ das unidades estruturais TeO_4 .⁴²

A variação no número de coordenação do átomo de telúrio com o aumento da concentração do modificador de rede desloca a banda em 640 cm^{-1} (Figura 23 c), para a menor frequência em 610 cm^{-1} . Durante a transição $\text{TeO}_4 \rightarrow \text{TeO}_3$ pode ocorrer a formação de oxigênios não-ligantes (NBO), sendo identificados por uma banda de absorção entre $600\text{-}560\text{ cm}^{-1}$ devido a vibrações de estiramento das ligações do tipo Te-NBO .⁴²

O gráfico da absorção para o vidro TLT15 mostra, como já explicado, apenas duas linhas de absorção. Uma delas está localizada a aproximadamente 640 cm^{-1} e a outra aproximadamente a 760 cm^{-1} .

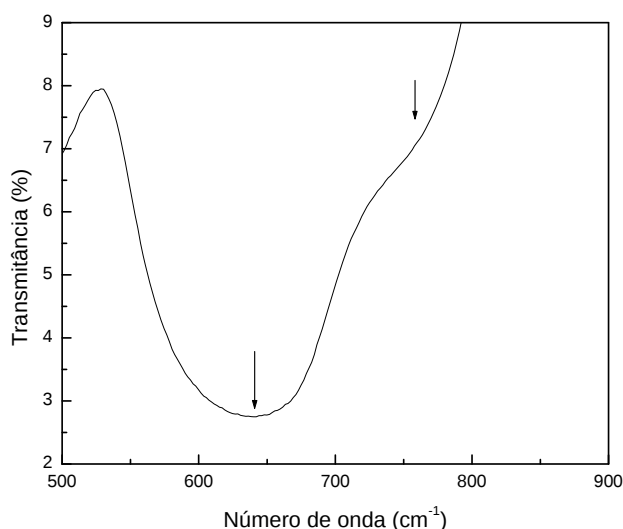


Figura 4. 2: Espectro de infravermelho para a amostra TLT15

Para a absorção do vidro TLT10 temos que ocorreram absorções a 630 cm^{-1} e a 760 cm^{-1} . Para o vidro TLT5 temos que ocorreram absorções a 770 cm^{-1} e 625 cm^{-1} . E finalmente para o vidro TL temos absorções a 770 cm^{-1} e 610 cm^{-1} . Observa-se que os dados da espectroscopia de infravermelho apontam para o fato de que a ordem a curto alcance dos vidros é similar à dos cristais. Assim, considerando o fato de que a rede vítrea deve ter como formador o óxido de telúrio, esperamos encontrar os seguintes

poliedros em sua estrutura: bipirâmides trigonais TeO_4 , grupos deformados TeO_4 , pirâmides trigonais TeO_3 , ou então alguma combinação destes.

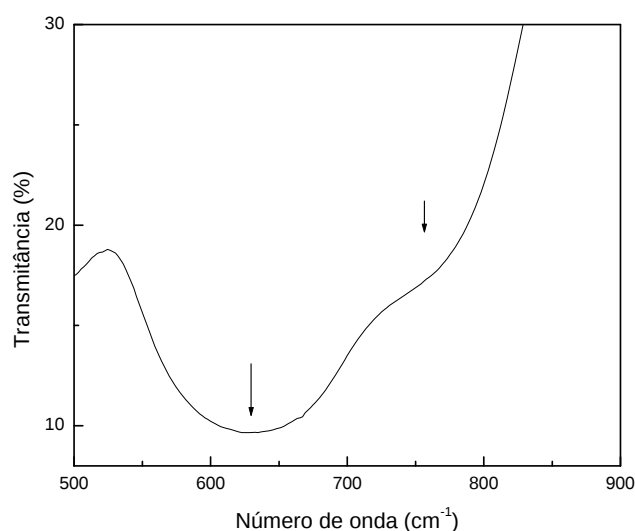


Figura 4. 3: Espectro de infravermelho para a amostra TLT10

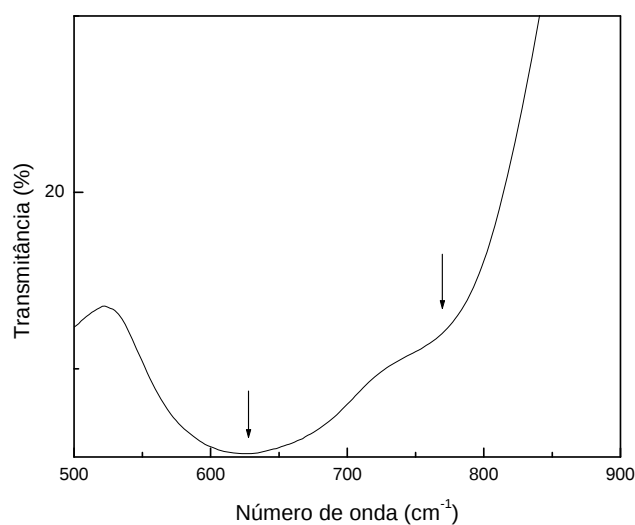


Figura 4. 4: Espectro de infravermelho para o vidro TLT5

A principal frequência de absorção observada concentra-se entre 800 e 400 cm^{-1} , característicos de ligações Te-O. O típico alargamento de bandas característico de vidros é observado também. Apesar disso, pode-se observar certa similaridade dos espectros obtidos com o espectro da fase cristalina, o que sugere certa similaridade estrutural e de ordem a curto alcance entre cristal e vidro para o telúrio. Por esta razão interpretaremos os espectros dos vidros obtidos baseados em suas fases cristalinas.

Ainda supomos que as vibrações de um grupo específico de átomos numa rede possam ser consideradas como relativamente independentes do resto dos átomos.

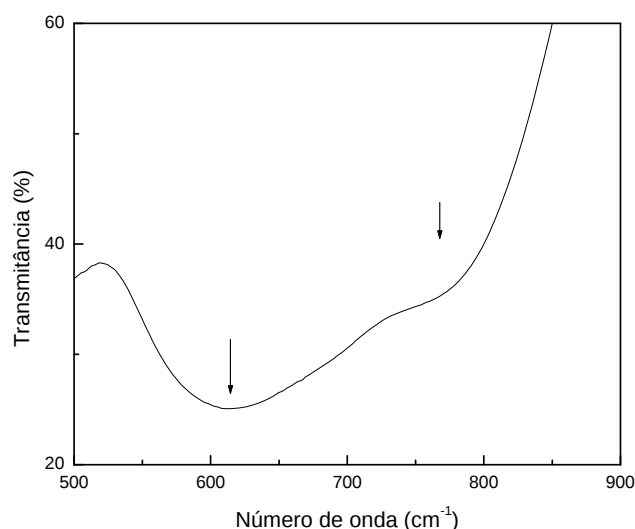


Figura 4. 5: Espectro de infravermelho para o vidro TL

Podemos observar pela Figura 4.6 que o espectro do vidro TeO_2 puro apresenta marcadamente a banda a 635 cm^{-1} . Assume-se que isso é resultado de vibrações da estrutura particular de bipirâmide trigonal do grupo TeO_4 e à presença de um par de elétrons livres em uma das posições de ligação⁴⁰. O alargamento para valores desta banda confirma a diminuição das forças repulsivas nesta zona. Tais forças repulsivas são a causa da dificuldade da vitrificação do TeO_2 puro. Pudemos observar que tal banda, em todas as amostras, apresentou evidente alargamento. Além disso, não observamos dificuldade alguma na obtenção das composições em estado vítreo através do tradicional método de fusão-resfriamento. Isto pode ser creditado a implementação de modificadores de rede, possivelmente responsáveis por uma adicional deformação média na rede e adicional desordem a longo alcance.

A mudança do número de onda para valores menores em consequência do aumento da concentração de lítio pode indicar que esteja ocorrendo uma mudança em algumas das distâncias Te-O em poliedros de TeO_4 separados durante a formação vítrea.

Por analogia aos teluretos cristalinos⁴⁰, é aceito que a introdução de outros óxidos nos vidros teluretos cause um novo arranjo estrutural na parte inferior às quatro coordenadas dos íons teluretos, favorecendo a grande polarização do par de elétrons

livres em certas direções. Como resultado, parte dos grupos TeO_4 são transformados em grupos TeO_3 .

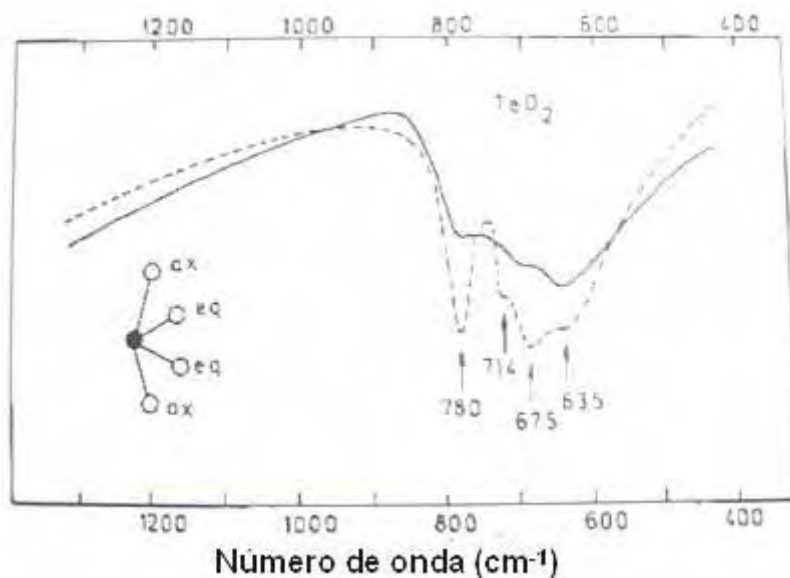


Figura 4. 6: Espectro do vidro telureto puro⁴²

Vidros teluretos caracterizados por um máximo intenso em $640\text{-}635\text{ cm}^{-1}$ são característicos de vidros contendo grupos TeO_4 deformados. A modificação de tal banda para valores abaixo de 620 cm^{-1} indica que a estrutura poliédrica elementar TeO_4 seria mais simétrica⁴². Assim, podemos verificar que o aumento da concentração do óxido de lítio seria responsável pelo aumento da simetria das bipirâmides trigonais TeO_4 . Tal aumento da simetria poderia ser causado a custa da criação de pirâmides trigonais TeO_3 . A banda aproximadamente a 780 cm^{-1} pode ser devida a vibrações dos oxigênios equatoriais do grupo TeO_4 ou a grupos TeO_3 . Assim, existe a dificuldade em se determinar, espectroscopicamente, se as amostras neste caso apresentam grupos TeO_4 simétricos ou grupos TeO_3 assimétricos sem que tenhamos alguma informação adicional. Podemos observar uma tendência à mudança para valores de número de onda maiores para maiores quantidades de óxido de lítio, o que pode representar que esteja ocorrendo alguma mudança estrutural. Entretanto, podemos garantir apenas a possibilidade de que tenhamos grupos TeO_3 em quaisquer das amostras, devido a presença da banda em 770 cm^{-1} . Apesar disso, o incremento de um modificador iônico indica a tendência à formação de grupos TeO_{3+1} e posteriormente a formação de pirâmides trigonais TeO_3 .

Quanto aos resultados experimentais que teriam a capacidade de comprovar a formação de pirâmides trigonais TeO_3 , mostramos na Figura 4.7 uma comparação dos diversos espectros observados para as diferentes composições tendo como referência o máximo local de transmissão observados em todos os espectros na região de $518\text{-}528\text{cm}^{-1}$.

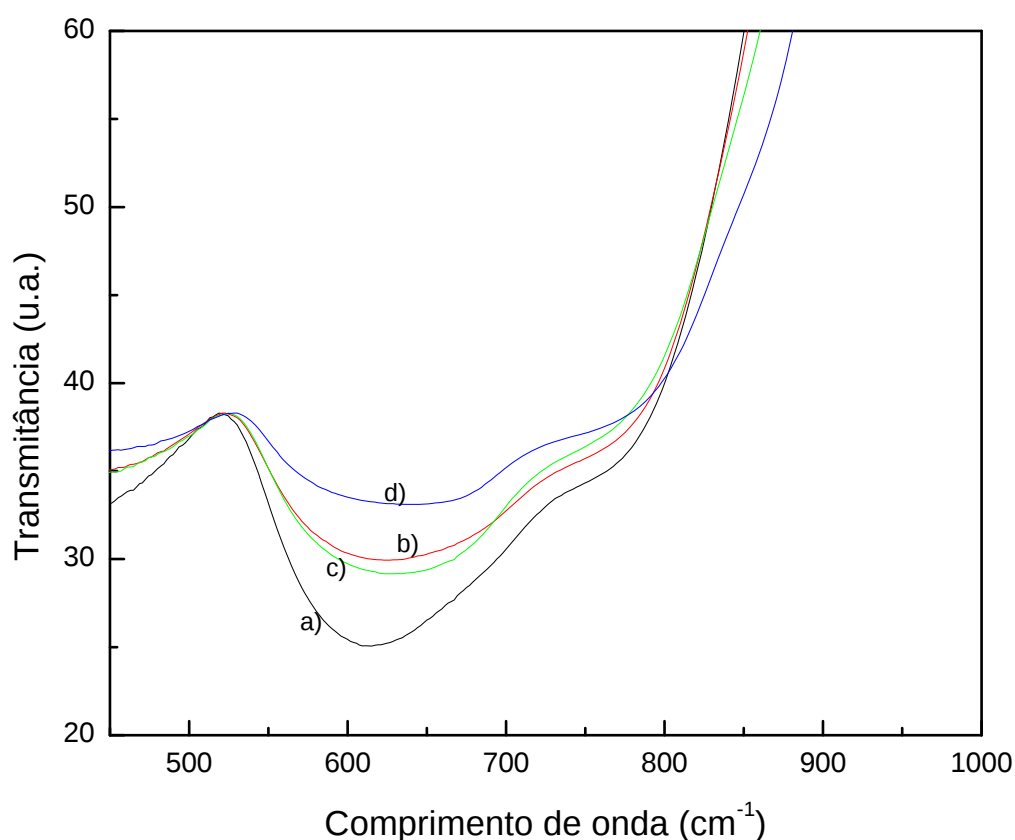


Figura 4. 7: Comparação entre os espectros de infravermelho: a) TL b) TLT5 c) TLT10 d) TLT15

A formação de unidades estruturais de TeO_3 pode ser confirmada, como já dito, observando a absorção entre $740\text{-}790\text{cm}^{-1}$. A existência de estruturas cristalinas contendo TeO_3 que apresentam absorção nesta região indica que absorções nesta região são também devidas a vibrações simétricas de ligações Te-O em unidades piramidais TeO_3 ⁴³. O crescimento da absorção na região $740\text{-}790\text{cm}^{-1}$ quando comparada com a absorção na região de $518\text{-}528\text{cm}^{-1}$ de acordo com a diminuição de óxido de titânio é um forte indicativo de que temos um aumento do número de estrutura piramidais TeO_3 .

A comparação dos espectros pode ainda dar informações sobre os oxigênios não-ligantes. Segundo a literatura⁴⁰ a introdução de oxigênios não-ligantes pode causar uma menor intensidade da banda a aproximadamente 640 cm^{-1} . É o que podemos observar comparando os espectros do vidro TL e TLT15 pela Figura 4.7. O incremento de óxido de titânio parece aumentar a quantidade de oxigênios não-ligantes. Weng⁴⁴ confirmou o aumento do número de oxigênios não-ligantes devido a incorporação de óxido de lítio em vidros teluretos. Assim, temos diminuída a conectividade das ligações Te-O.

Portanto, a incorporação de óxido de lítio tende a formação de estruturas piramidais TeO_3 , enquanto a incorporação de óxido de titânio, além de favorecer o reestabelecimento das estruturas de bipirâmides trigonais TeO_4 , ainda aumenta a quantidade de oxigênios não-ligantes na estrutura vítrea.

4.2-ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA-VISÍVEL

Foram obtidos espectros de transmitância no ultravioleta-visível para duas amostras de cada uma das composições propostas no trabalho. Tais espectros, para as amostras TL, TLT5, TLT10 e TLT15 são mostrados, respectivamente, nas Figuras 4.8, 4.9, 4.10 e 4.11.

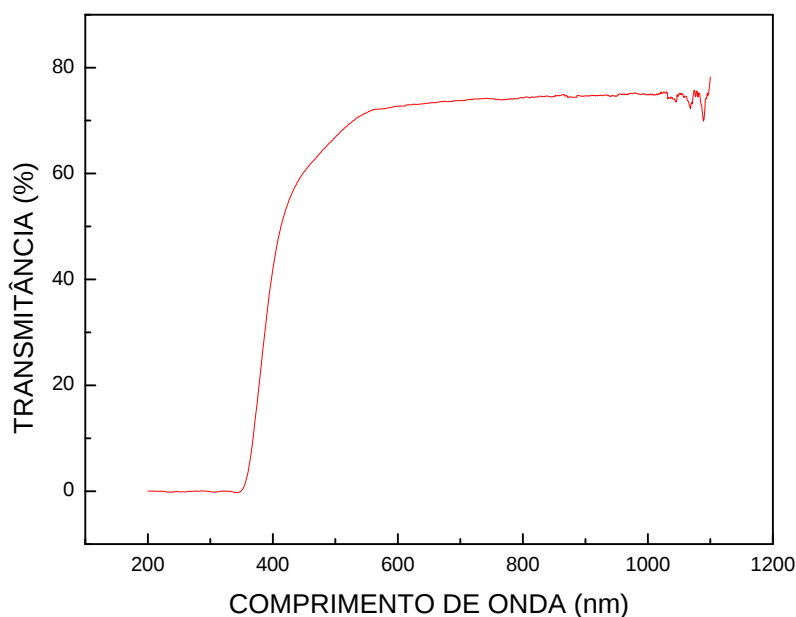


Figura 4. 8: *Espectro de absorção UV-Vis para amostra TL.*

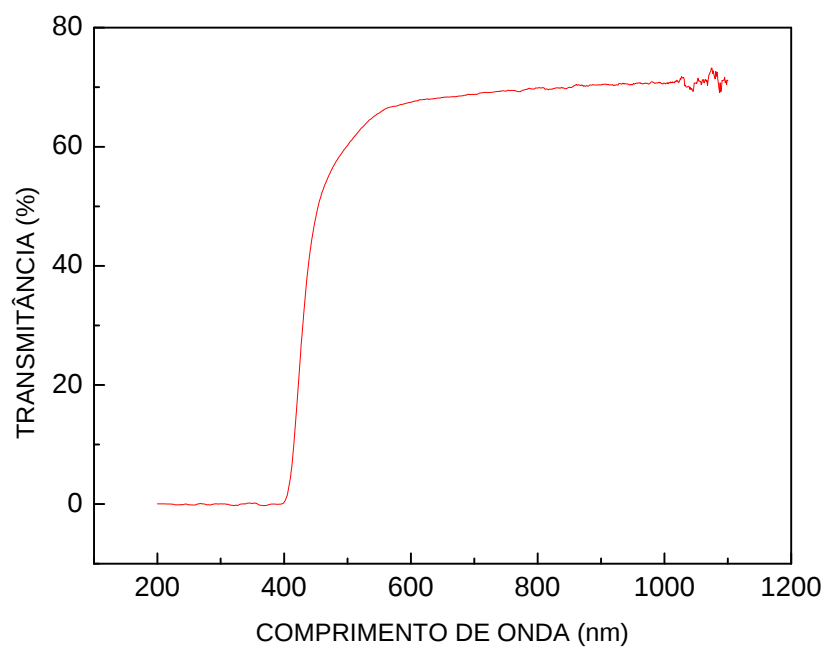


Figura 4. 9: *Espectro de absorção UV-Vis para amostra TLT5.*

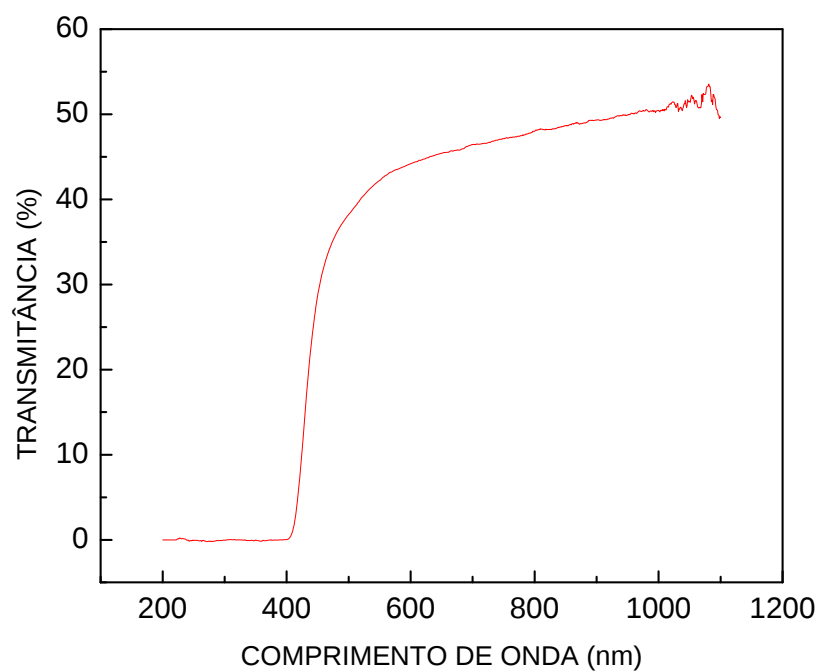


Figura 4. 10: *Espectro de absorção UV-Vis para amostra TLT10*

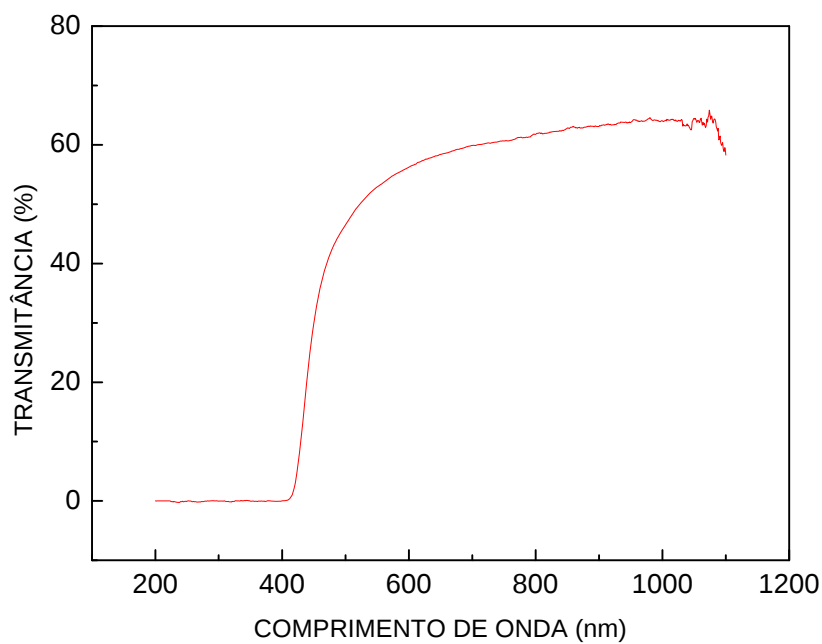


Figura 4. 11: *Espectro de absorção UV-Vis para amostra TLT15*

A partir dos resultados obtidos, podemos montar o gráfico para a frequência de corte com relação a porcentagem de óxido de titânio (espessura de 0,5 mm), ilustrado na Figura 4.12.

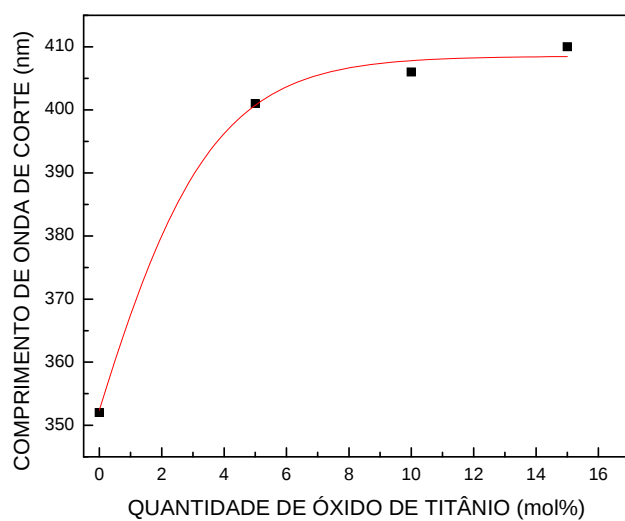


Figura 4. 12: *Comprimento de onda de corte para as amostras estudadas em relação à quantidade de óxido de titânio.*

Podemos observar um aumento no comprimento de onda de corte relacionado com o incremento de titânio na amostra. Em relação à energia associada ao comprimento de onda de corte, estão listados os resultados na Tabela 4.2.

Tabela 4. 2: Relação entre comprimento de onda de corte e energia associada para cada uma das composições.

Composição	Comprimento de corte (μm)	Energia (eV)
TL	0,352 ($\pm 0,005$)	3,52 ($\pm 0,05$)
TLT5	0,401 ($\pm 0,005$)	3,09 ($\pm 0,04$)
TLT10	0,406 ($\pm 0,005$)	3,05 ($\pm 0,04$)
TLT15	0,410 ($\pm 0,005$)	3,02 ($\pm 0,04$)

Observa-se, portanto uma tendência à diminuição da energia de corte à medida que se acrescenta óxido de titânio em lugar de óxido de lítio. Tal tendência deve estar associada a alguma mudança estrutural. Os dados da espectroscopia de infravermelho combinado com as conclusões da literatura^{34,36, 40} indicam que a principal mudança estrutural é devida ao aparecimento da estrutura de pirâmide trigonal TeO_3 (quando é aumentada a quantidade de óxido de lítio) e na presença de oxigênios não-ligantes (quando é aumentada a quantidade de óxido de titânio). Segundo Cuevas¹⁴, oxigênios não-ligantes na rede podem deslocar o comprimento de onda de corte para valores maiores. Tal conclusão concorda com os dados obtidos, levando em conta um maior número de oxigênios não-ligantes com o aumento da concentração de óxido de titânio, (como apontado pelos dados da seção 4.1) juntamente com conclusões da literatura⁴⁴. Além disso, Kuznetsov et al.⁴⁵ mostrou que o comprimento de onda deve avançar a valores menores de comprimento de onda com o aumento da compactação das estruturas formadores do material. Assim, como observado por Neov³³, as distâncias entre as ligações Te-O são, de modo geral, encurtadas pela formação das pirâmides trigonais (apesar da diminuição da densidade), o que deve acarretar a diminuição do comprimento de onda de corte com o incremento de óxido de lítio. Mas, como mostrado por Cuevas¹⁴, a partir de uma concentração de óxido de lítio superior a 25% mol, temos um pronunciado aumento do comprimento de corte, desta vez devido ao incremento de oxigênios não-ligantes, que passam a constar em concentração capaz de alterar a

tendência de queda do comprimento de onda de corte. Tal alteração da tendência de queda não foi observada em nosso trabalho, talvez por não trabalharmos com concentrações mais elevadas de óxido de lítio.

Apesar das considerações feitas sobre oxigênios não-ligantes como responsáveis pelas mudanças observadas, existem também evidências a favor da explicação a partir unicamente da transformação estrutural: o vidro telureto puro apresenta um comprimento de onda de corte na faixa de $0,5 \mu m$. Tal comprimento de onda de corte está associado à presença da estrutura de bipirâmide trigonal TeO_4 ⁴⁶. O distanciamento deste valor para vidros com alta concentração de telúrio deve, então, estar associado a mudanças estruturais, já que a presença de íons (como oxigênios não-ligantes) em pequena porcentagem não deve afetar as medidas espectroscópicas de modo efetivo.

Desta forma, o deslocamento do comprimento de onda de corte devido a incorporação de óxido de titânio é em parte explicado pela incorporação de oxigênios não-ligantes e em parte explicado pela tendência de restauração das estruturas de bipirâmides trigonais, reduzindo a diferença para os valores obtidos com vidros de óxido de telúrio puro⁴⁶.

4.3-ENERGIAS DE BAND GAP E CAUDA DE URBACH

A absorção em materiais origina-se de diferentes mecanismos. Para o caso das transições ópticas, podemos dividi-las em duas classes principais. A primeira delas, chamadas transições diretas, não envolve no processo a energia de fônon. A segunda classe, denominada transição indireta, envolve também a energia de fônon. Ambos envolvem a interação da onda eletromagnética com um elétron da rede causando a transição da banda de valência para a banda de condução através do gap fundamental. A fim de obter informações sobre a estrutura da banda e o gap de energia dos materiais, o estudo da absorção óptica, principalmente na borda de absorção é o método mais útil, desde que estejamos interessados em estudar as transições induzidas opticamente. Para altos valores de absorção, ou seja, para a absorção próxima a frequência de corte nos materiais, a relação proposta por Tauc¹⁹ (equação 1.6.23) permite descrever corretamente os dados experimentais e ainda permitem obter o gap de energia óptica E_{opt} :

$$\alpha(E) = B / E(E - E_{opt})^2$$

Onde B é uma constante e E é a energia do fóton incidente. O gráfico $(\alpha E)^{1/2} \times E$ permite obter o valor de E_{opt} extrapolando o gráfico para o valor de $(\alpha E)^{1/2} = 0$, obtendo o valor de E_{opt} .

Para o vidro TL temos o resultado mostrado no gráfico $(\alpha E)^{1/2} \times E$ da Figura 4.13.

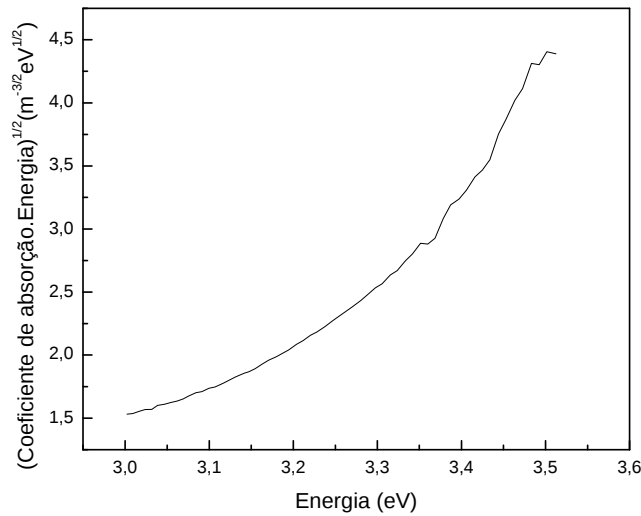


Figura 4. 13: Gráfico $(\alpha E)^{1/2} \times E$ utilizado para cálculo do E_{opt} para o vidro TL

(Para os gráficos que seguem, a região linear foi definida como aquela em que o ajuste linear apresenta melhor valor da variável estatística R^2).

Restringindo a validade da equação para a região linear temos condições de inferir o valor de E_{opt} como mostrado no gráfico da Figura 4.14.

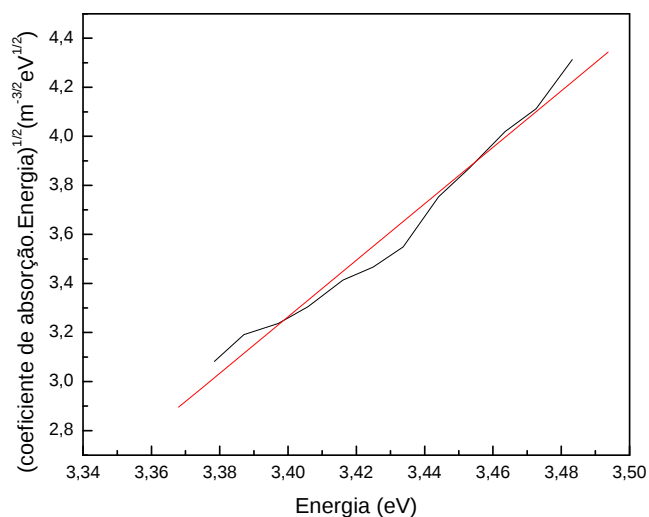


Figura 4. 14: Gráfico $(\alpha E)^{1/2} \times E$ para o vidro TL, restringido para a região de comportamento linear.

A regressão linear dá como resultado a reta $y = 11,52x - 35,90$

Procedendo da mesma forma para as amostras TLT5, TLT10 e TLT15 temos os resultados mostrados nas Figuras 4.15, 4.16 e 4.17 respectivamente.

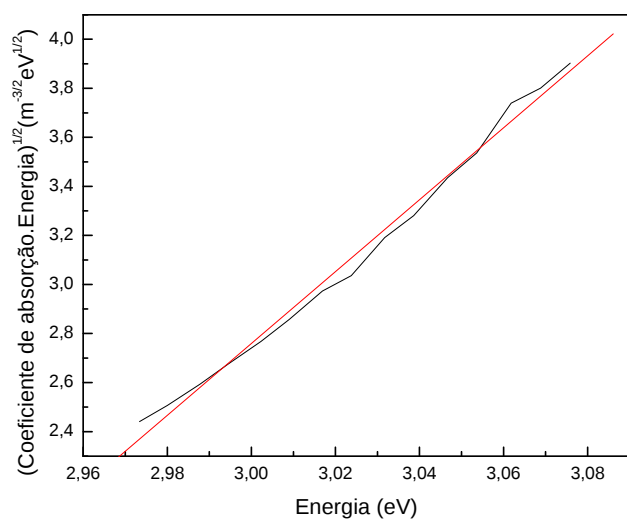


Figura 4. 15: Gráfico $(\alpha E)^{1/2} \times E$ para o vidro TLT5, restringido para a região de comportamento linear.

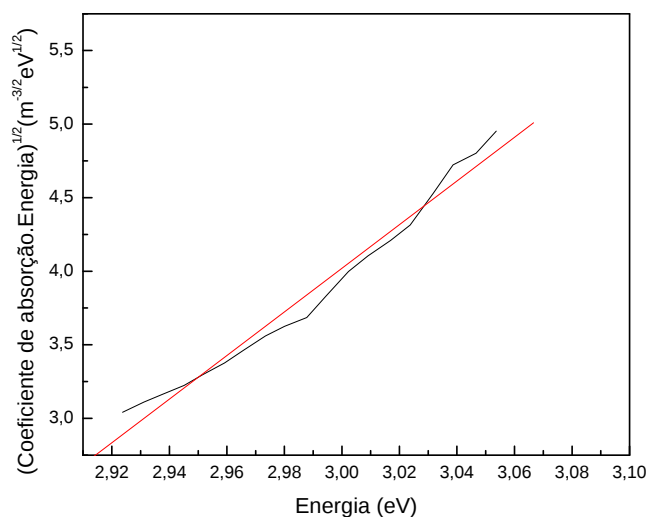


Figura 4. 16: Gráfico $(\alpha E)^{1/2} \times E$ para o vidro TLT10, restringido para a região de comportamento linear.

Os gráficos mostram um comportamento linear de $(\alpha E)^{1/2}$ em relação à energia do fóton exatamente para valores acima da energia relacionada a frequência de corte. Tal fato permite-nos concluir que a relação proposta por Tauc deve ser válida para o sistema estudado.

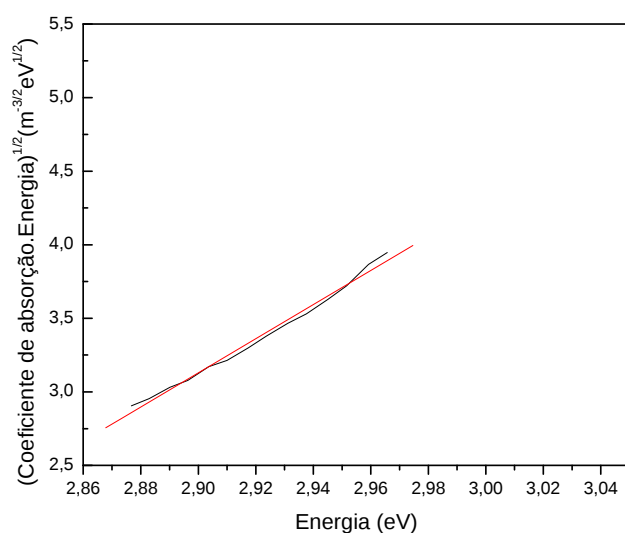


Figura 4. 17: Gráfico $(\alpha E)^{1/2} \times E$ para o vidro TL, restringido para a região de comportamento linear.

Podemos então calcular o gap óptico para cada uma das amostras. Os resultados são mostrados na Tabela 4.3.

Tabela 4. 3: Equações e energias de gap óptico para cada uma das amostras

AMOSTRA	EQUAÇÃO	ENERGIA DE GAP ÓPTICO (E_{opt})
TL	$11,52x - 35,90$	3,12 ($\pm 0,05$)
TLT5	$14,67x - 41,24$	2,81 ($\pm 0,04$)
TLT10	$14,83x - 40,48$	2,73 ($\pm 0,04$)
TLT15	$11,61x - 30,53$	2,63 ($\pm 0,04$)

O gráfico da energia de “gap” óptico E_{opt} em função da quantidade de óxido de titânio em porcentagem de mol, ilustrado na Figura 4.18, mostra clara tendência de diminuição do valor de E_{opt} em função do aumento da concentração de tal óxido.

Sem a intenção de propor uma relação geral para o valor do gap óptico em função da concentração de óxido de titânio, temos que a curva exponencial que melhor se aproxima aos dados é dada por $y = 3,055e^{-0,0108x}$ onde y e x referem-se respectivamente aos valores da energia de gap óptico em (eV) e a concentração de óxido de titânio (em %mol). A curva aponta para a clara tendência de queda do valor do gap óptico em função do incremento de óxido de titânio. Tal resultado tem concordância com aquele obtido para a frequência de corte do ultravioleta, o qual também aponta para uma diminuição da energia relacionada à frequência de corte com o incremento de titânio.

Assim, as causas da variação do gap óptico devem estar associadas àquelas observadas para a variação do comprimento de onda de corte. Para corroborar tal conclusão ilustramos os gráficos das energias relacionadas à frequência de corte e as energias do gap óptico em relação à composição respectivamente nas Figuras 4.18 e 4.19. Podemos observar uma variação semelhante em ambos os casos.

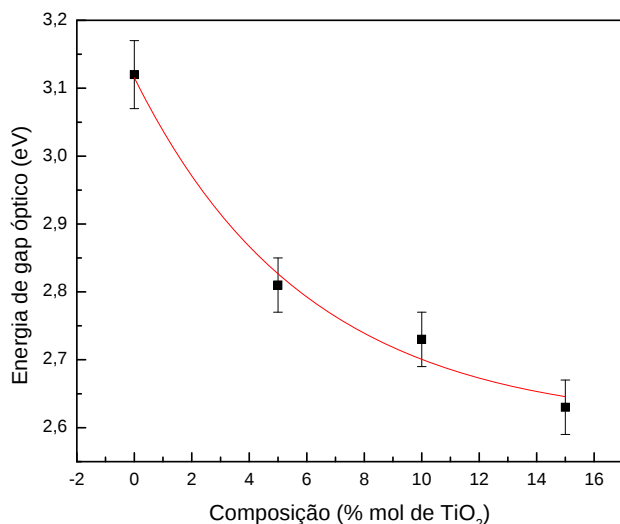


Figura 4. 18: Energia de gap óptico em função da concentração de óxido de titânio e ajuste.

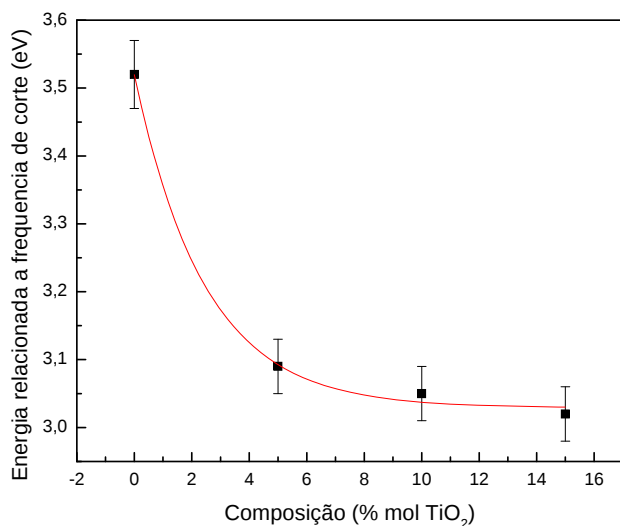


Figura 4. 19: Energia relacionada à frequência de corte em função da concentração de óxido de titânio e ajuste.

Segundo Malawany⁴⁷, a diminuição dos valores de gap óptico em vidros teluretos está associada ao aumento do número de oxigênios não-ligantes. Tais oxigênios seriam responsáveis por uma reestruturação eletrônica capaz de diminuir os valores de E_{opt} . O rearranjo eletrônico é possível devido a alta polarizabilidade do par de elétrons livres presente nas estruturas de óxido de telúrio, possibilitando um rearranjo de forma ainda não elucidada⁴⁷. A partir de estudos com vidros teluretos em forma de filmes finos, Weng⁴⁴ relata o aumento da concentração de oxigênios não-ligantes devido à incorporação de óxido de titânio. O óxido de titânio entraria na rede vítrea como um modificador de rede, na forma Ti^{4+} . Assim, para o sistema vítreo estudado, podemos

concluir que a substituição de íons Li^+ por íons Ti^{4+} é responsável pelo aumento do número de oxigênios não-ligantes. Tal aumento é então responsável pela diminuição dos valores de gap óptico devido a uma reestruturação eletrônica na rede vítrea de forma ainda não compreendida, mas relacionada a modificação da configuração do par de elétrons livres da posição equatorial do átomo de telúrio. Para reforçar o argumento apresentado por Weng⁴³⁴, comparamos os dados obtidos por Reis⁴⁸ referentes ao sistema vítreo $\text{B}_2\text{O}_3\text{-SrO-PbO-TiO}_2$ em que foram modificadas as quantidades em mol de PbO e TiO_2 . Pela Tabela 4.4 e pelo gráfico da Figura 4.20 podemos verificar que praticamente não houve variação para os valores da energia de gap após a incorporação de óxido de titânio, mesmo com o acréscimo de 30%mol de TiO_2 . Assim, para este sistema, o incremento de óxido de titânio não resultou em grandes modificações no que diz respeito à energia de gap óptico, reforçando o argumento de que a modificação do gap deve estar relacionada não somente com a incorporação de oxigênios à rede, mas também a alguma reestruturação da configuração eletrônica.

Tabela 4. 4: Energia de gap óptico em função da concentração de óxido de titânio para o sistema vítreo $\text{B}_2\text{O}_3\text{-SrO-PbO-TiO}_2$

%mol TiO_2	$E_g (eV)$
0	3,29
10	3,18
20	3,29
30	3,20

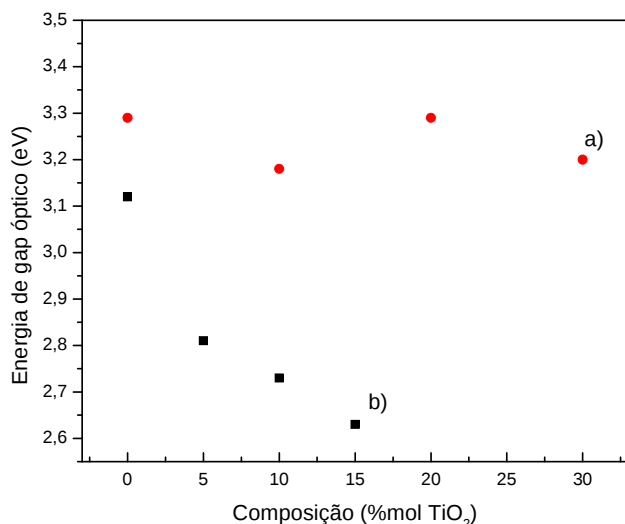


Figura 4. 20: Energia de gap óptico em função da concentração de óxido de titânio a) Sistema vítreo B_2O_3 - SrO - PbO - TiO_2 b) Sistema vítreo estudado.

Em materiais amorfos e vítreos podemos ainda obter o valor da largura da cauda dos estados localizados ΔE . Para valores de absorção a valores próximos da borda da banda, apesar de um pouco mais afastados, temos uma dependência exponencial com relação à energia do fóton, seguindo uma relação empírica sugerida por Urbach²⁰ (equação 1.6.25) como segue:

$$\alpha(E) = \alpha_0 e^{E/\Delta E}$$

Para o cálculo da energia de cauda ΔE traçamos os gráficos de $\ln(\alpha) \times E$, cujas inclinações fornecem os valores de ΔE . (Gráficos das figuras 4.21, 4.22, 4.23 e 4.24).

Temos mostrado na Tabela 4.5 o resultado para a energia da cauda de Urbach. Através desta notamos apenas um incremento da energia da cauda de Urbach para a amostra contendo apenas lítio e telúrio, não encontrando relação alguma entre o incremento de titânio e o valor da cauda de Urbach. A origem da dependência exponencial e da energia da cauda de Urbach ainda não foi determinada com certeza. Tauc¹⁹ sugeriu que tal energia surge das flutuações ao acaso dos campos internos associados com a desordem estrutural dos materiais amorfos. Tal explicação não parece razoável, pois as inclinações da borda de absorção exponencial observadas nos materiais cristalinos são bastante parecidas com aquelas observadas em materiais não-cristalinos¹⁷.

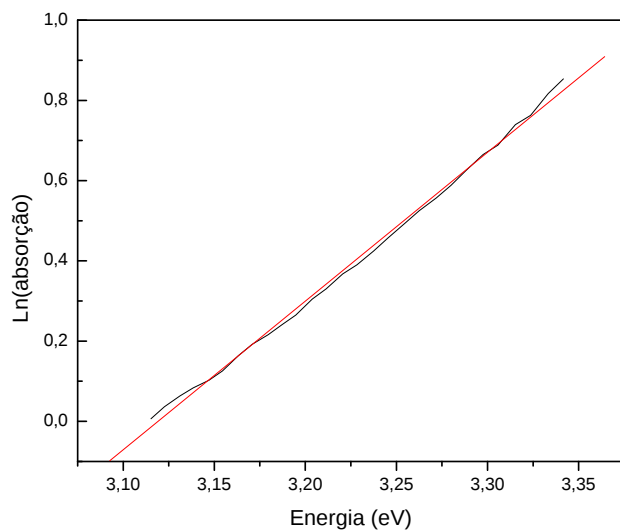


Figura 4. 21: Gráfico $\ln(\alpha) \times E$ para o vidro TL.

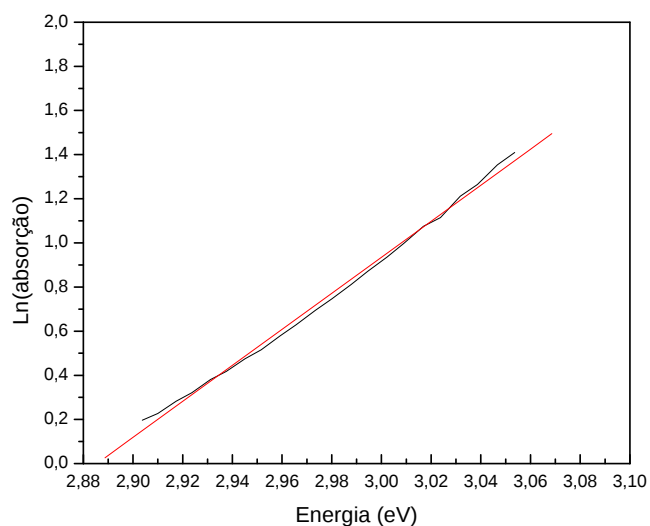


Figura 4. 22 : Gráfico $\ln(\alpha) \times E$ para o vidro TLT5.

Definindo a Energia de Gap E_g tal que:

$$E_g = E_{opt} + \Delta E$$

A energia de Gap é representativa do gap fundamental. (Vide seção 1.6.3).

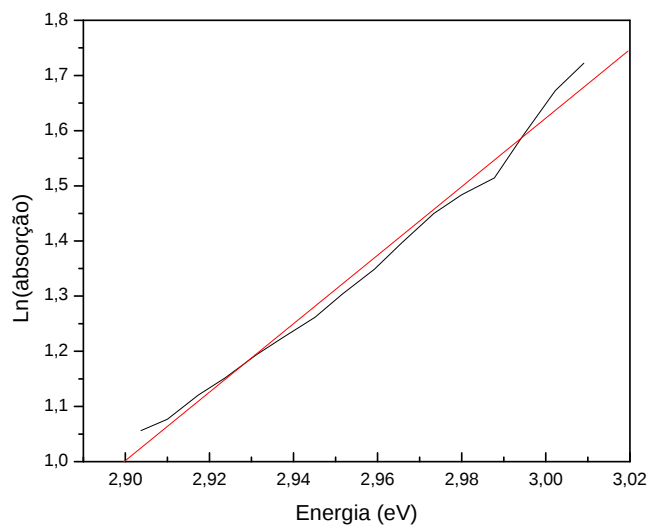


Figura 4. 23 : Gráfico $\ln(\alpha) \times E$ para o vidro TLT10.

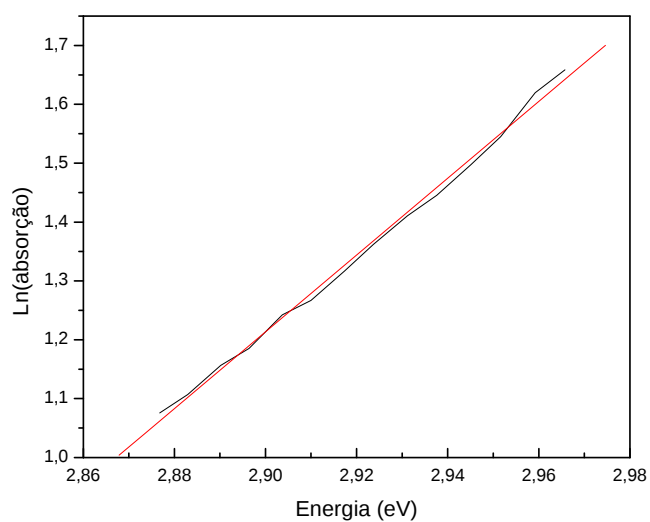


Figura 4. 24 : Gráfico $\ln(\alpha) \times E$ para o vidro TLT15.

Tabela 4. 5: Valores da energia de cauda de Urbach para cada uma das composições

AMOSTRA	ΔE (eV)
TL	0,27 ($\pm 0,03$)
TLT5	0,12 ($\pm 0,03$)
TLT10	0,15 ($\pm 0,03$)
TLT15	0,15 ($\pm 0,03$)

A Tabela 4.6 apresenta os dados completos das energias obtidas para as amostras estudadas e também para o vidro de telúrio puro⁴⁹

Tabela 4. 6: Energias obtidas para as amostras estudadas.

AMOSTRA	E_{opt} (eV)	ΔE (eV)	E_g (eV)	“energia de corte” (eV)
TL	3,12	0,27	3,39	3,52
TLT5	2,81	0,12	2,93	3,09
TLT10	2,73	0,15	2,88	3,05
TLT15	2,63	0,15	2,78	3,02
TeO ₂ puro ⁴⁹	3,79	0,07	3,86	3,99

Podemos notar uma não usual dependência dos parâmetros de absorção com a composição, principalmente se levarmos em conta a pequena variação das quantidades em %mol de cada um dos componentes. Estes resultados provavelmente se devem ao fato do TeO₂ possui um par de elétrons livres altamente ativo e polarizado. A inexistência deste par para a maioria dos compostos vítreos faz com que suas propriedades não sejam altamente afetadas com pequenas mudanças estruturais ou composicionais. A presença do par de elétrons livres faz com que pequenas mudanças estruturais modifiquem sobremaneira a estrutura eletrônica do material, o que reflete nas absorções opticamente induzidas.

Quanto aos valores obtidos, podemos avaliar que se encontram em concordância com aqueles encontrados na literatura. Kader et al.⁴⁹ encontraram, para o sistema Bi_2O_3 -TeO₂-P₂O₅ valores de E_{opt} entre 2,17 e 2,97 eV. Os valores de ΔE ficaram entre 0,17 e 0,67 eV. Comparando os valores de E_{opt} das amostras estudadas com aqueles encontrados para o vidro de telúrio puro, vemos que diferentemente do que acontece com o índice de refração (veja seção 4.5), a incorporação de óxido de titânio em lugar de óxido de lítio distancia os valores encontrados para as amostras estudadas daqueles encontrados para o vidro de óxido de telúrio puro. O mesmo acontece para a frequência de corte. Observamos que as amostras com maior quantidade de titânio são aquelas que têm valores mais distantes do encontrado para o vidro de TeO₂ puro.

4.4 - ANÁLISE DA ABSORÇÃO LONGE DA RESSONÂNCIA

A análise da absorção longe da ressonância foi feita utilizando o espectrômetro de infravermelho da FEIS-UNESP do Departamento de Física e Química, modificando o divisor de feixe de radiação para quartzo, possibilitando uma análise fora da faixa de vibração molecular. Foi feita uma análise qualitativa da absorção, em relação ao modelo de Lines¹¹ para vidros contendo telúrio. Para a amostra TL, os resultados são mostrados através do gráfico da Figura 4.25.

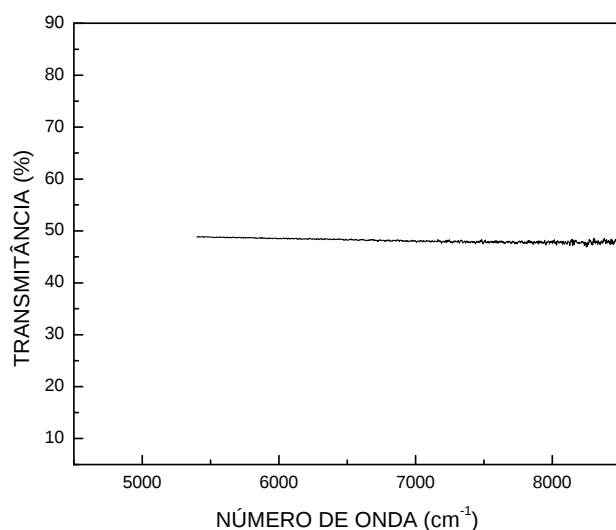


Figura 4. 25: Transmitância em função do número de onda para a amostra TL.

Restringindo o interesse entre os comprimentos de onda da faixa de 1250nm até 1600nm temos o gráfico ilustrado na Figura 4.26, o qual mostra a transmitância em função do comprimento de onda para a amostra TL.

Assim, podemos obter, para essa faixa do espectro, o coeficiente de absorção em função do comprimento de onda. A espessura medida da amostra TL foi de $890\text{ }\mu\text{m}$. Utilizando a equação (1.6.5), chegamos ao gráfico ilustrado pela Figura 4.27.

Podemos verificar comportamento de queda do coeficiente de absorção a partir de $1,37\text{ }\mu\text{m}$. Antes disso, o coeficiente de absorção apresenta certa regularidade, a qual deve ser devida a ainda relativamente forte absorção UV nesta faixa. A partir de $1,37\text{ }\mu\text{m}$ o coeficiente de absorção mostra acentuada queda.

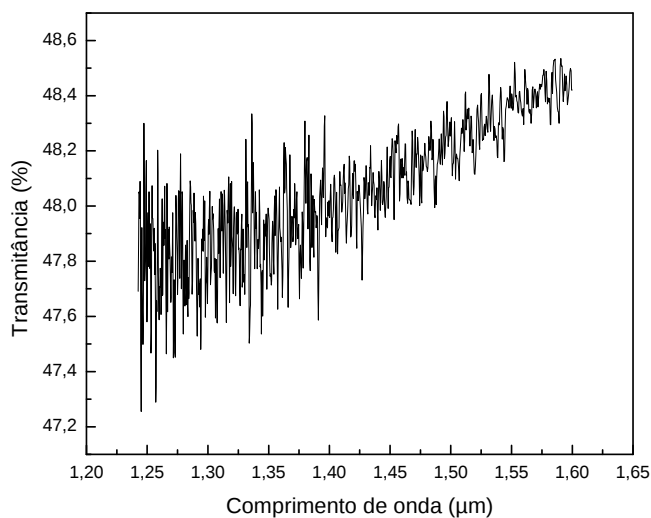


Figura 4. 26: Transmitância em função do comprimento de onda para a amostra TL entre 1250nm e 1600nm.

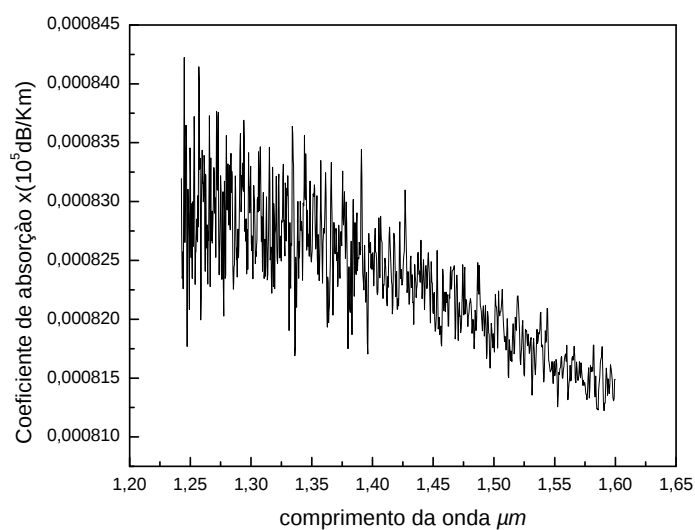


Figura 4. 27: Coeficiente de absorção em função do comprimento de onda para a amostra TL.

Uma análise teórica mostra que nesta faixa de frequência podemos relacionar o coeficiente de absorção ao *Espalhamento Rayleigh*. Segundo Lines¹¹(Seção 1.6.2) tal coeficiente deve, qualitativamente, apresentar um decaimento proporcional a λ^4 . Considerada ausência total de outras causas de perda, podemos avaliar o comportamento do coeficiente de absorção. Para tanto, primeiramente consideramos a perda em 890 μm (lâmina) de material como perto de zero. Eliminamos assim possíveis perdas devidas a imperfeições do material e a grande refletividade nas interfaces do

material. Assim, considerando uma perda não intrínseca da faixa de 50%, temos, para a amostra TL, um coeficiente de absorção comportando-se como ilustrado na Figura 4.28.

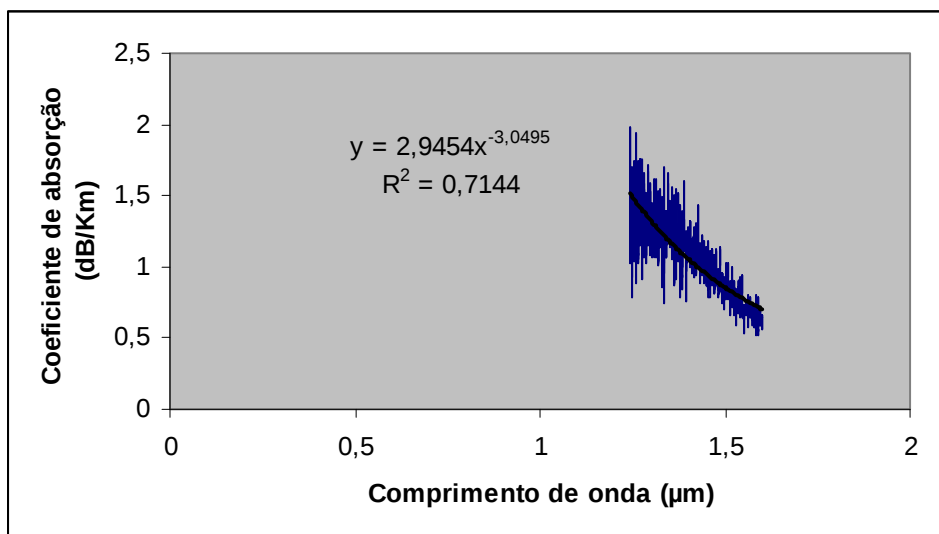


Figura 4. 28: Coeficiente de absorção em função do comprimento de onda, e respectivo ajuste.

O gráfico mostra o comportamento do coeficiente de absorção desconsiderando-se 51,5% da absorção observada no espectrômetro. A melhor curva que se ajusta aos dados (segundo o método dos mínimos quadrados) é dada no gráfico da Figura 4.28. Podemos observar que para a amostra em questão tivemos um desvio dos valores previstos. A curva, segundo a previsão de Lines, deveria ser da forma $y=7x^{-4}$ se apenas o *Espalhamento Rayleigh* estivesse presente. O coeficiente 7 da equação pode ser questionado. Segundo a teoria¹¹ tal coeficiente é extremamente dependente dos fatores flutuação de densidade e perda *Raman*. Além disso, o valor do coeficiente é extremamente dependente do que consideramos ou não como “perda intrínseca”. Já o expoente (-4) deve estar presente se consideramos apenas o *Espalhamento Rayleigh*. Ao invés disso, tivemos algo do tipo $y=3x^{-3}$. Assim, não é possível afirmar que apenas o espalhamento *Rayleigh* é responsável pela perda intrínseca nesta região. Podemos, entretanto, inferir que a “suavização” da curva pode estar relacionada à absorção ultravioleta, a qual não decai tão rapidamente com o comprimento de onda. Caso caminhemos para comprimentos de onda maiores, teoricamente diminuimos a influência do decaimento ultravioleta. Procurando estabelecer o limite de validade da teoria de Lines para a amostra em questão, construímos o gráfico do coeficiente de absorção dado anteriormente, retirando comprimentos de onda menores que $1,35\mu m$. Temos como resultado o gráfico ilustrado na Figura 4.29.

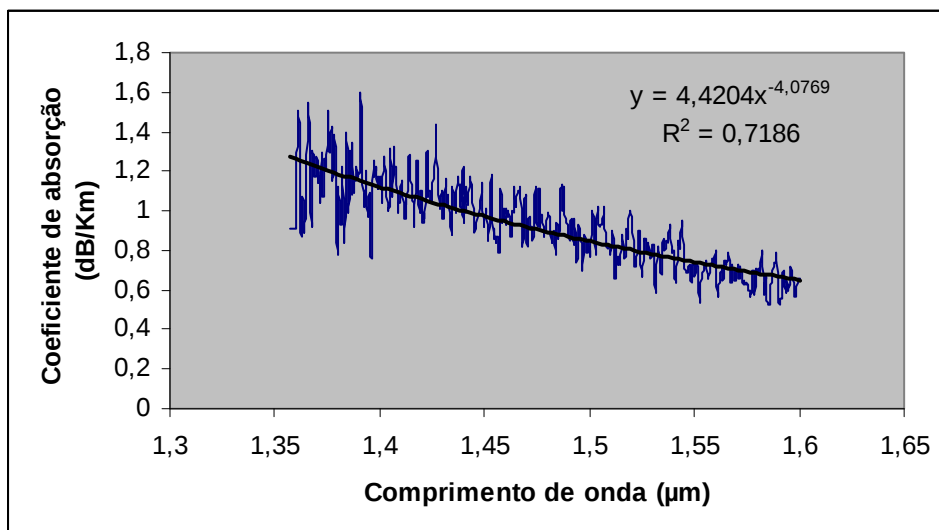


Figura 4. 29: Coeficiente de absorção em função do comprimento de onda, e respectivo ajuste, retirando-se comprimentos de onda menores que 1,35 nm.

Como pode ser visto, a curva tendência com melhor valor R^2 é $y = 4,4x^{-4}$, ou seja, uma curva do tipo $y = Ax^{-4}$. Assim, podemos inferir a partir dos dados que nesta faixa de comprimentos de onda os processos de absorção intrínseca são devidos exclusivamente a processos de *Espalhamento Rayleigh*, levando em conta a teoria desenvolvida por Lines e explicitada no Capítulo 1 (Seção 1.6.2).

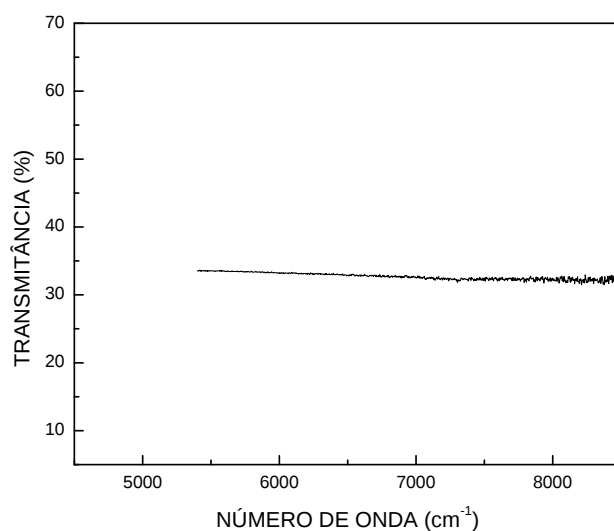


Figura 4. 30: Transmissão em função do número de onda para a amostra TLT5.

Para a amostra TLT5 temos os comportamentos para a transmissão e o coeficiente de absorção descartando perdas extrínsecas ilustrados nas Figuras 4.30 e 4.31 respectivamente.

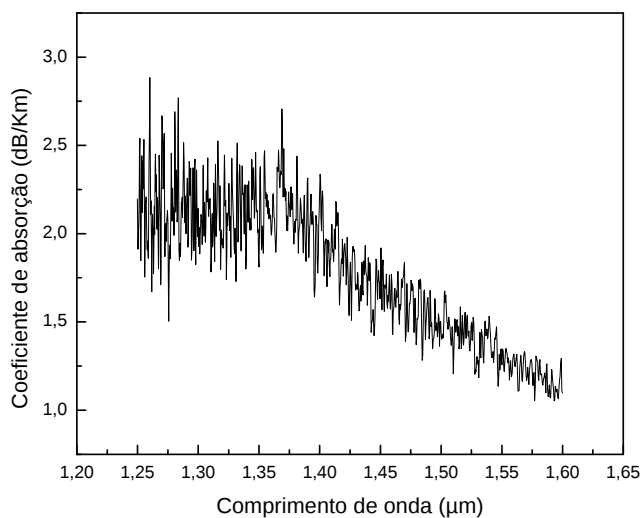


Figura 4. 31: Coeficiente de absorção em função do comprimento de onda para a amostra TLT5

Podemos observar agora o decaimento do coeficiente de absorção a partir de aproximadamente $1,37\mu m$. Buscando novamente a melhor curva para dados a partir de $1,37\mu m$ temos a Figura 4. 32.

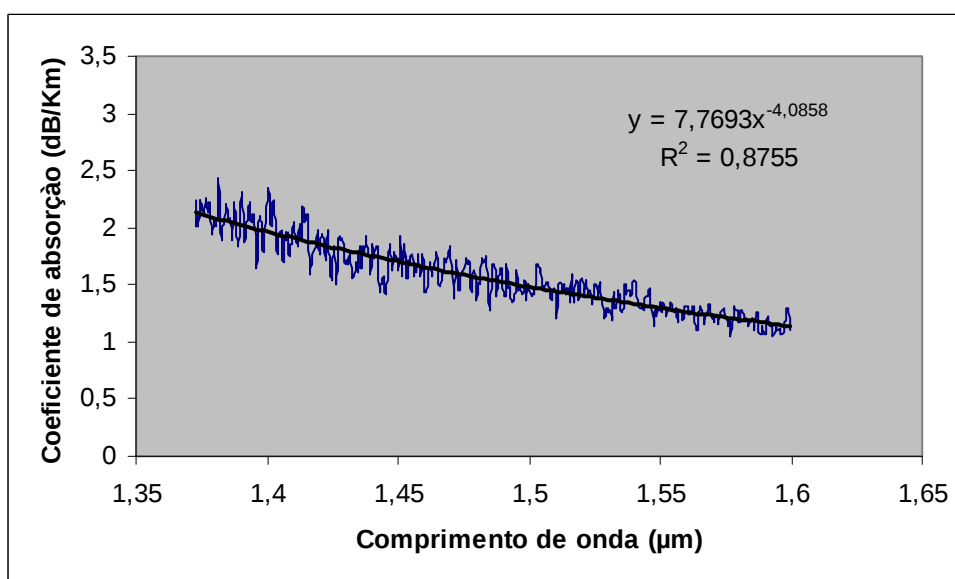


Figura 4. 32: Coeficiente de absorção em função do comprimento de onda e respectiva curva de ajuste.

Procedendo da mesma forma para as amostras TLT10 e TLT15, quanto à transmitância e o coeficiente de absorção, obtemos os gráficos ilustrados nas Figuras 4.33 e 4.34 para a amostra TLT10 e Figuras 4.35 e 4.36 para a amostra TLT15.

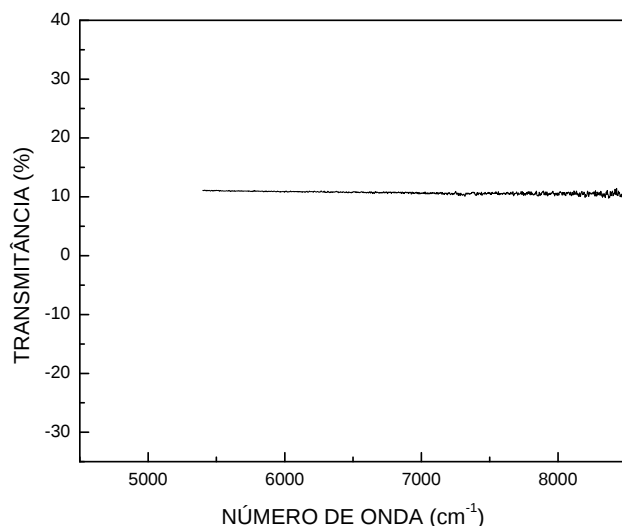


Figura 4. 33: Transmitância em função do número de onda para a amostra TLT10.

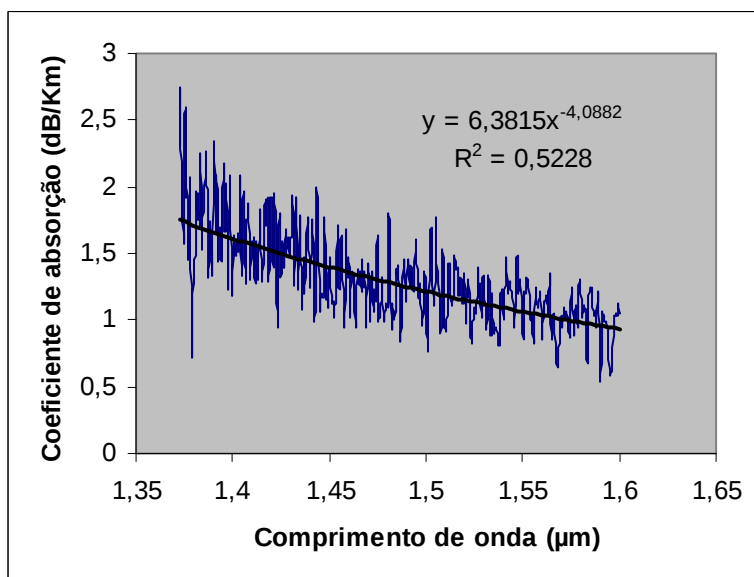


Figura 4. 34: Coeficiente de absorção (adaptado) em função do número de onda para a amostra TLT10.

O cálculo do coeficiente de absorção intrínseco foi feito a partir da consideração de que a perda intrínseca restringia-se a menos que 0,5% para cada amostra. Ainda, foi considerada que a perda extrínseca não varia de acordo com o comprimento de onda⁷. Assim, pode-se obter certo padrão de variação do coeficiente de absorção e ainda, segundo a metodologia adotada, que a perda intrínseca é devida ao Espalhamento Rayleigh após $1,35\mu\text{m}$ para a amostra TL e também que para amostras contendo óxido de titânio, que o Espalhamento Rayleigh é o responsável principal pela perda após, aproximadamente, $1,37\mu\text{m}$.

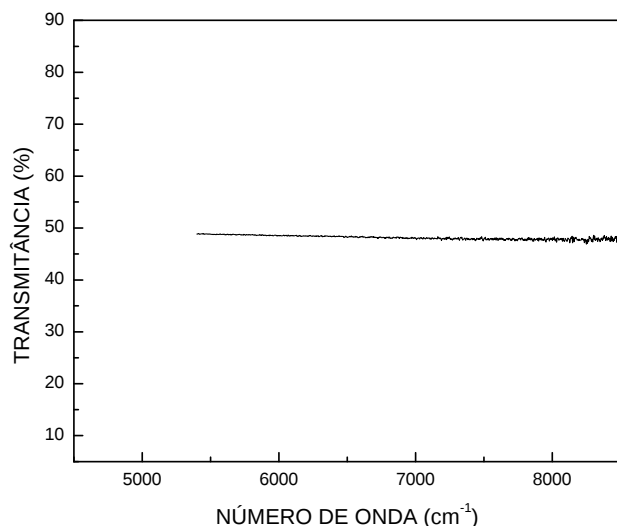


Figura 4. 35: Transmitância em função do número de onda para a amostra TLT15.

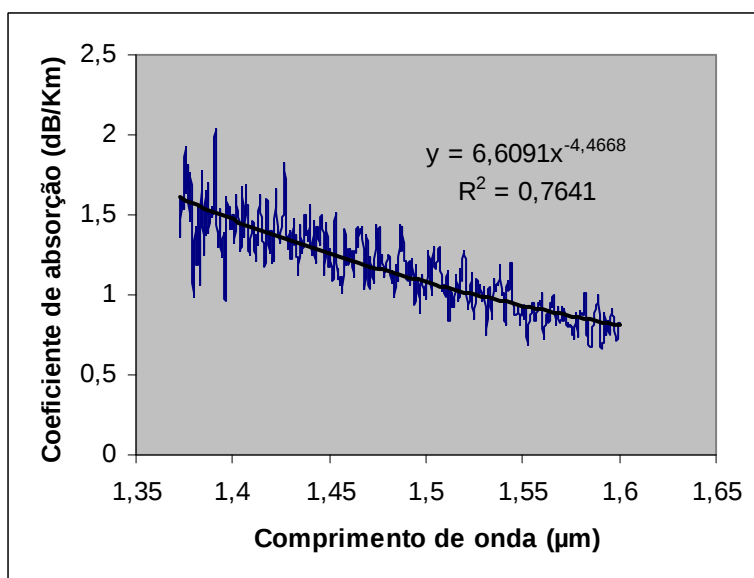


Figura 4. 36: Coeficiente de absorção (adaptado) em função do número de onda para a amostra TLT15.

4.5 – ÍNDICE DE REFRAÇÃO LINEAR

As medidas de índice de refração obtidas mostram que a substituição de óxido de lítio por óxido de titânio causa um considerável aumento para os valores do índice de refração do material. Podemos observar pela Tabela 4.7 (com margem de erro de 0,05),

por exemplo, que para o índice de refração do comprimento de onda de 514,5 nm temos um incremento de acordo com o aumento da concentração de óxido de titânio.

Tabela 4. 7: índice de refração linear de cada uma das composições para comprimento de onda de 514,5 nm.

Vidro	Índice de refração ($\pm 0,05$)
TL	2,05
TLT5	2,14
TLT10	2,23
TLT15	2,26

Assim, apesar da precisão obtida não deixar claro que o maior valor de índice de refração foi aquele obtido com 15%mol de titânio, temos uma evidente tendência ao aumento dos valores de índice de refração de acordo com a incorporação de óxido de titânio em lugar de óxido de lítio. A Figura 4.37 mostra sob a forma de gráfico todos os valores obtidos para os vários comprimentos de onda para o sistema estudado. Fica evidente, desta forma, a dependência dos valores do índice de refração com a composição. (*O erro estimado para cada uma das medidas é de 0,05*).

Seguindo o modelo de Wemple (seção 1.2), obtemos os valores mostrados na Tabela 4.8 para a energia de dispersão E_d e a energia de gap Sellmeier E_0 . Podemos observar também uma clara tendência ao aumento para os valores da energia de dispersão de acordo com o incremento de óxido de titânio. Assim, para o sistema estudado, fica clara também a dependência dos valores da energia de dispersão de acordo com a composição. Já para os valores de gap Sellmeier não observamos tal variação. Assim, não podemos afirmar que a composição, para o sistema estudado, apresenta grande influência aos valores do gap Sellmeier.

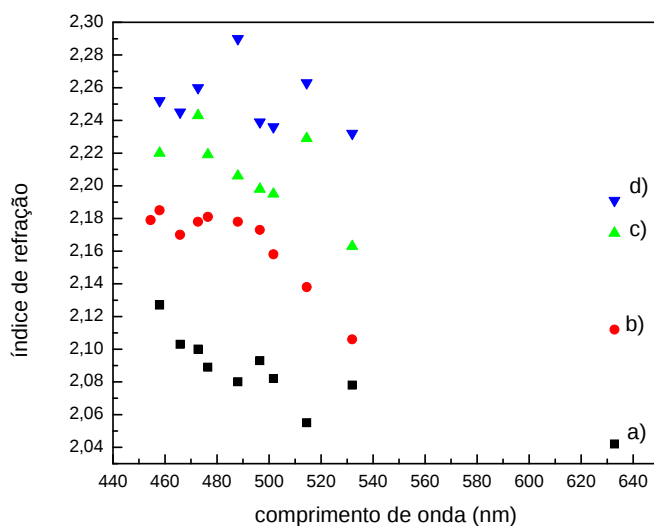


Figura 4. 37: Valores de índice de refração em função do comprimento de onda para a)TL b)TLT5 c)TLT10 d)TLT15 (erro estimado de $\pm 0,05$).

Tabela 4. 8: Parâmetros ópticos obtidos através de ajuste pela equação de Wemple¹⁰

Vidro	$E_d(eV)^*$	$E_0(eV)^*$
TL	19,1 ($\pm 1,2$)	6,6 ($\pm 1,2$)
TLT5	21,6 ($\pm 1,5$)	6,8 ($\pm 1,5$)
TLT10	24,7 ($\pm 2,7$)	7,2 ($\pm 2,6$)
TLT15	26,2 ($\pm 2,7$)	7,3 ($\pm 2,7$)

**(os valores de incerteza foram calculados através da propagação dos erros das medidas de índice de refração e da incerteza no ajuste linear dos dados (equação 3.5.2))*

A influência da composição para os valores de energia de dispersão e energia de gap Sellmeier podem ser melhor visualizadas através da Figura 4.38, onde fica clara a tendência de aumento experimentada pela energia de dispersão, em oposição a tendência à manutenção de valores próximos a 7,0 eV experimentada pela energia de gap Sellmeier.

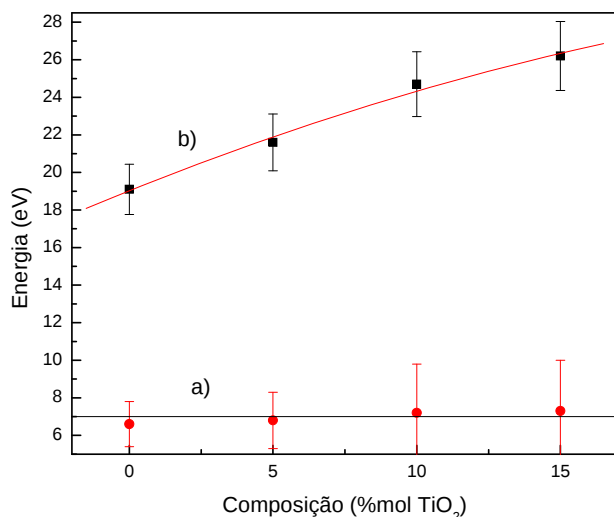


Figura 4. 38: a)Energia de gap Sellmeier em função da composição b)Energia de dispersão em função da composição.

A partir dos valores obtidos para a energia de dispersão e para a energia de gap Sellmeier, é possível obter a equação de ajuste para o índice de refração através do modelo de Wemple (seção 1.2). A Figura 4.39 mostra os dados experimentais e as curvas obtidas através do ajuste, mostrando agora a dependência do índice de refração com a energia dos fótons incidentes. Mais uma vez, agora através das curvas de ajuste obtidas, podemos observar que o valor do índice de refração é fortemente influenciado pela mudança composicional do sistema. Mais que isso, é clara a tendência de aumento dos valores do índice de refração de acordo com o aumento da concentração de óxido de titânio.

Analizando os gráficos das Figuras 4.38 e 4.39, podemos creditar o incremento para os valores do índice de refração ao incremento dos valores obtidos para a energia de dispersão. Desde que os dois únicos parâmetros que determinam o índice de refração são E_d e E_0 e que os valores do gap Sellmeier não apresentaram consideráveis alterações, podemos concluir que a energia de dispersão é o único parâmetro a influenciar as variações observadas para os valores do índice de refração.

A equação (1.2.26) pode então ser usada para que possamos compreender as variações observadas para a energia de dispersão:

$$E_d^a / E_d^x = (\rho^a / \rho^x)(N_c^a / N_c^x)$$

Onde ρ é a densidade, N_c é o número de coordenação do átomo de telúrio e a e x referem-se às formas amorfa e cristalina, respectivamente.

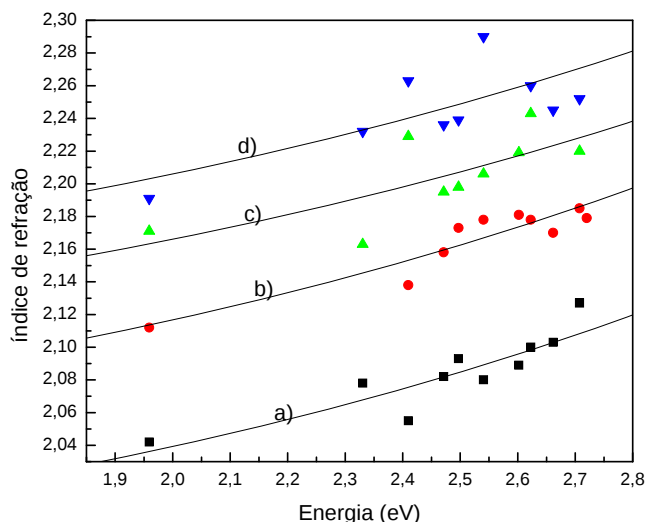


Figura 4. 39: Valores experimentais do índice de refração e respectivos ajustes obtidos através da equação de Wemple para: a)TL b)TLT5 c)TLT10 d)TLT15.

Usando os valores de N_c (número de coordenação do cátion), densidade e E_d (energia de dispersão) das formas cristalinas do óxido de telúrio, óxido de titânio e óxido de lítio, pode-se obter valores teóricos de N_c , densidade e E_d para cada uma das composições em suas formas cristalinas. Tal cálculo foi efetuado segundo os procedimentos propostos por Nassau²³ e explicitados na seção 1.8. A partir destes valores e dos valores de E_d (Tabela 4.8) e densidade obtidos experimentalmente podemos, através da equação (1.2.26), obter os valores de N_c para cada uma das amostras deste trabalho (os valores de N_c para óxido de telúrio e o óxido de titânio cristalinos foram aqueles usados por Wemple⁹. O valor de N_c do óxido de lítio assim como os valores de densidade do TeO_2 , Li_2O e TiO_2 cristalinos foram retirados de Wyckoff⁵⁰. Os valores de E_d para TeO_2 e TiO_2 cristalinos foram retirados de Wemple²⁴. O valor de E_d para o Li_2O foi calculado a partir da equação (1.2.25), usando o valor de $\beta = 0,26\text{eV}$ (valor para compostos iônicos), $N_c=4$, $N_e=8$ e $Z_a=2$).

Os valores usados juntamente com os resultados obtidos estão concentrados na Tabela 4. 9.

Pelos valores calculados para o número de coordenação, observamos que para o vidro TL e TLT5 temos o resultado esperado de diminuição do número de coordenação. Já para as demais composições, apesar de termos uma densidade menor do que a observada para o óxido de telúrio cristalino, os valores apontam para um aumento do número de coordenação médio. O aumento do número de coordenação pode estar

associado ao aumento de oxigênios não-ligantes apontado por Weng⁴⁴. E assim, segundo o modelo de Wemple⁹, aumentando-se o número de coordenação teríamos como principal resultado um aumento da densidade eletrônica no material e um conseqüente aumento do índice de refração do material. Por outro lado, o aumento da densidade também é um dos fatores determinantes para o aumento dos valores do índice de refração causado pela incorporação do óxido de titânio. O fato de termos um aumento da densidade também colabora para o aumento de densidade eletrônica.

Tabela 4. 9: Energia de dispersão, densidade e número de coordenação

	$E_d(eV)$	$Densidade (g/cm^3)$	N_c
TeO ₂ (cristal)	24,4	5,90	6
Li ₂ O (cristal)	16,7	2,01	4
TiO ₂ (cristal)	29,3	4,23	6
TL (cristal)	22,8	5,12	5,6
TLT5 (cristal)	23,5	5,23	5,7
TLT10 (cristal)	24,1	5,34	5,8
TLT15 (cristal)	24,2	5,46	5,9
TL	19,1 ($\pm 1,2$)	5,05 ($\pm 0,05$)	4,7 ($\pm 0,3$)
TLT5	21,6 ($\pm 1,5$)	5,19 ($\pm 0,05$)	5,2 ($\pm 0,4$)
TLT10	24,7 ($\pm 2,7$)	5,25 ($\pm 0,05$)	6,0 ($\pm 0,7$)
TLT15	26,2 ($\pm 2,7$)	5,30 ($\pm 0,05$)	6,6 ($\pm 0,7$)

Por fim, resta-nos comprovar experimentalmente os fatos apontados pelas medidas do índice de refração, ou seja, a incorporação de titânio acarreta aumento de densidade e aumento do número de coordenação do telúrio. A primeira afirmação foi confirmada facilmente, como indicado na Tabela 4.9. A segunda afirmação, ou seja, o aumento do número de coordenação pode ser inferida através das medidas de infravermelho obtidas. Como já discutido anteriormente, a Figura 4.7, que ilustra a absorção infravermelha para as diversas composições estudadas, aponta para o fato de que a banda a $740-790cm^{-1}$, típica de estruturas trigonais TeO₃ apresenta uma diminuição de intensidade quando da incorporação de óxido de titânio. Como conseqüência devemos ter o restabelecimento de estruturas de bipirâmides trigonais

TeO₄, acarretando aumento do número de coordenação médio dos átomos de telúrio da rede.

Quando comparamos os resultados obtidos em nosso trabalho com aqueles obtidos por Takabe⁵¹ para várias composições, constatamos que o vidro TLT15 apresenta melhores resultados que qualquer uma das composições estudadas.

4.6 – ÍNDICE DE REFRAÇÃO NÃO-LINEAR

A partir do modelo apresentado na seção (1.5) é possível determinar semiempiricamente os valores de índice de refração não-linear n_2 para o sistema estudado. Os dados para o cálculo da distância d entre cátion e ânions foram obtidos usando a fórmula de Wemple²¹ usada por Nassau²³ para a dispersão zero (Seção 1.7), ou seja:

$$\lambda_C = 2,96 \left(\frac{d^3 f \mu}{E_0^3 Z_a} \right), \text{ onde } f \text{ é a quantidade definida pela equação 1.8.3, } \mu \text{ é a massa}$$

reduzida do composto e é calculado a partir da equação 1.8.1, Z_a é a valência formal do ânion (teremos $Z_a=2$ para todos os compostos), E_0 é o gap Sellmeier (em eV), λ_C é o comprimento de dispersão zero (em μm) (Seção 1.7) e d é a distância cátion-ânion dada em Å.

A partir dos dados retirados de Nassau²³ e usando o método deste mesmo autor, apresentado na seção (1.8), obtemos os valores de d para as diversas composições, resumidos na Tabela 4. 10.

Com os dados obtidos para o índice de refração linear é possível obter os valores para n_0 , o índice de refração linear para baixas frequências. Considerando na equação (1.2.23) que $E^2 \ll E_0^2$ temos que:

$$n_0 = \left(1 + \frac{E_d}{E_0} \right)^{\frac{1}{2}}$$

Fazendo uso da Tabela 4.8, chegamos aos valores apresentados na Tabela 4.11.

Assim, a partir da equação (1.5.53) é possível obter o valor para o índice de refração não-linear para cada uma das composições. Os dados são mostrados na Tabela 4.12.

Tabela 4. 10: Distâncias cátion-ânion obtidas para cada uma das composições

Vidro	d (Å)
TL	2,002
TLT5	1,998
TLT10	1,995
TLT15	1,993

Tabela 4. 11: Valores de n_0 para as várias composições.

Vidro	n_0
TL	1,97 ($\pm 0,14$)
TLT5	2,04 ($\pm 0,18$)
TLT10	2,10 ($\pm 0,31$)
TLT15	2,14 ($\pm 0,32$)

**(os valores de incerteza foram calculados através da propagação dos erros para a equação anterior, usando os cálculos de energia de dispersão e gap Sellmeier).*

A primeira observação a se fazer é que não verificamos, através do modelo de Lines, uma tendência clara à dependência com a composição para os valores do índice de refração não-linear. Diferentemente do que ocorrera com os valores observados de índice de refração linear, agora não tivemos um incremento dos valores de n_2 quando incorporamos óxido de titânio em lugar de óxido de lítio. Pelo modelo apresentado (seção 1.5), o índice de refração não-linear sofre uma forte influência da distância média d entre cátion e ânion no material. Isto porque pelo modelo de ligação orbital a

susceptibilidade de terceira ordem $\chi_b^{(3)}$ depende fortemente do parâmetro α , o qual trata-se de um parâmetro de ionicidade. (Basta que se observe a equação (1.5.45) onde podemos verificar que $\chi_b^{(3)} \propto \alpha^2$).

Tabela 4. 12: índice de refração não-linear para as várias composições.

Vidro	$n_2 (x10^{-16} cm^2/W)$
TL	47,6
TLT5	52,6
TLT10	53,7
TLT15	56,7

Assim, se por um lado o valor de n_2 é fortemente influenciado pelo valor do índice de refração linear, por outro lado também é fortemente influenciado pela ionicidade do material. A substituição de óxido de lítio por óxido de titânio, mesmo aumentando o valor do índice de refração linear, também diminui o caráter iônico do material. Assim, n_2 não segue a tendência de n_0 no que diz respeito à substituição de óxido de lítio por óxido de titânio para o sistema estudado. Além disso, também devemos destacar a importância do valor do gap Sellmeier no valor de n_2 . A pequena variação apresentada para as diversas composições também contribuiu para a pequena variação do índice de refração não-linear.

Para o vidro a base de SiO_2 , temos $n_2 \approx 4,8x10^{-16} cm^2 / W$. Assim, para o sistema estudado, temos previstos valores dez vezes maiores. Lines¹¹ estudou a composição $80TeO_2-20NbO_{2,5}$ e obteve valores de n_2 20 vezes maiores que os encontrados para o vidro de sílica. Ou seja, tal composição apresentou um valor de n_2 duas vezes maior que aqueles obtidos para o sistema estudado.

Considerando agora a dependência do índice de refração não-linear com a frequência da onda incidente através da equação (1.5.54), podemos obter para cada uma das composições os gráficos da Figura 4.40.

Podemos observar através da Figura 4.40 a similaridade de comportamento e de valores para as várias composições.

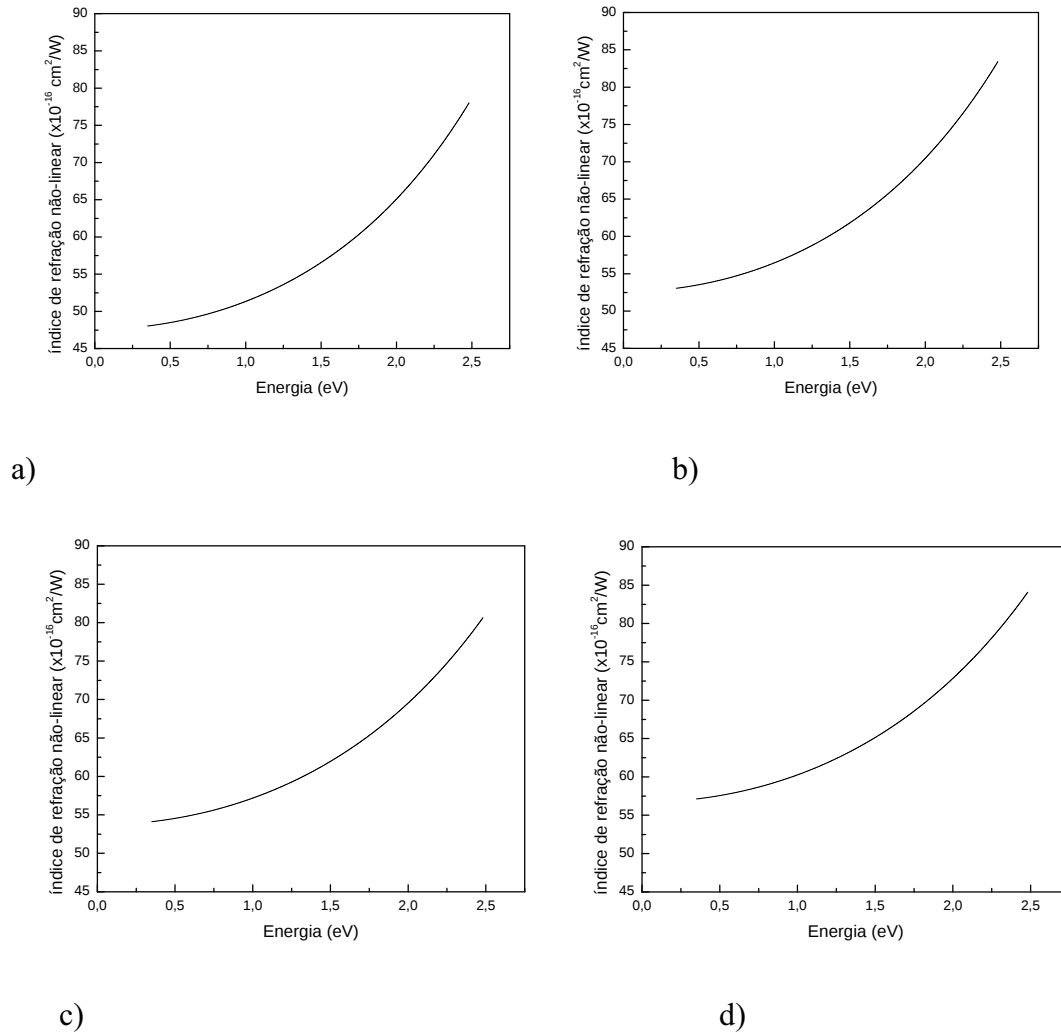
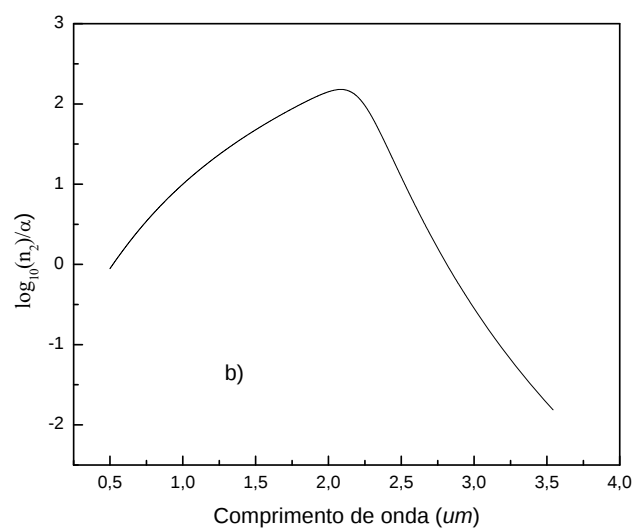
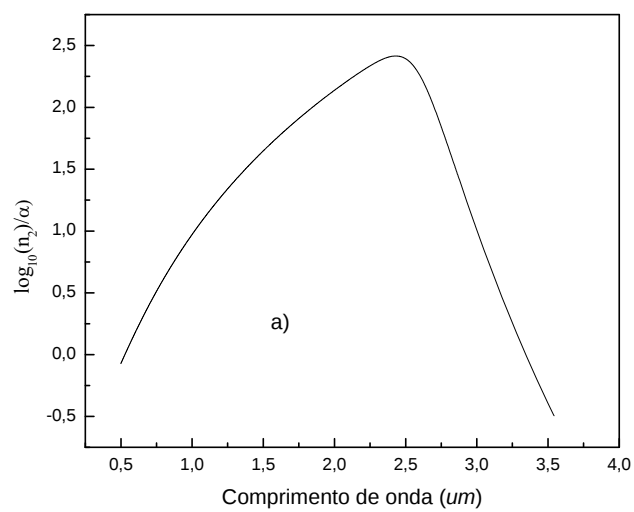


Figura 4. 40: índice de refração não-linear em função da energia do fóton incidente para a)TL b)TLT5 c)TLT10 d)TLT15.

A fim de estabelecermos o valor da figura de mérito para cada uma das composições, faremos uso das equações (1.6.21) e (1.6.22) para o cômputo da absorção. Neste trabalho não foi possível estabelecer a validade das referidas equações devido à impossibilidade de preparação de guias de onda com atenuação na faixa de dB/Km. Apesar disto, como destacado anteriormente, verificamos a dependência da absorção com λ^{-4} . Assim, estamos aptos a verificar valores semi-empíricos da figura de mérito de guias de onda preparados com as

composições apresentadas neste trabalho utilizando as equações (1.6.21) e (1.6.22) para a absorção.



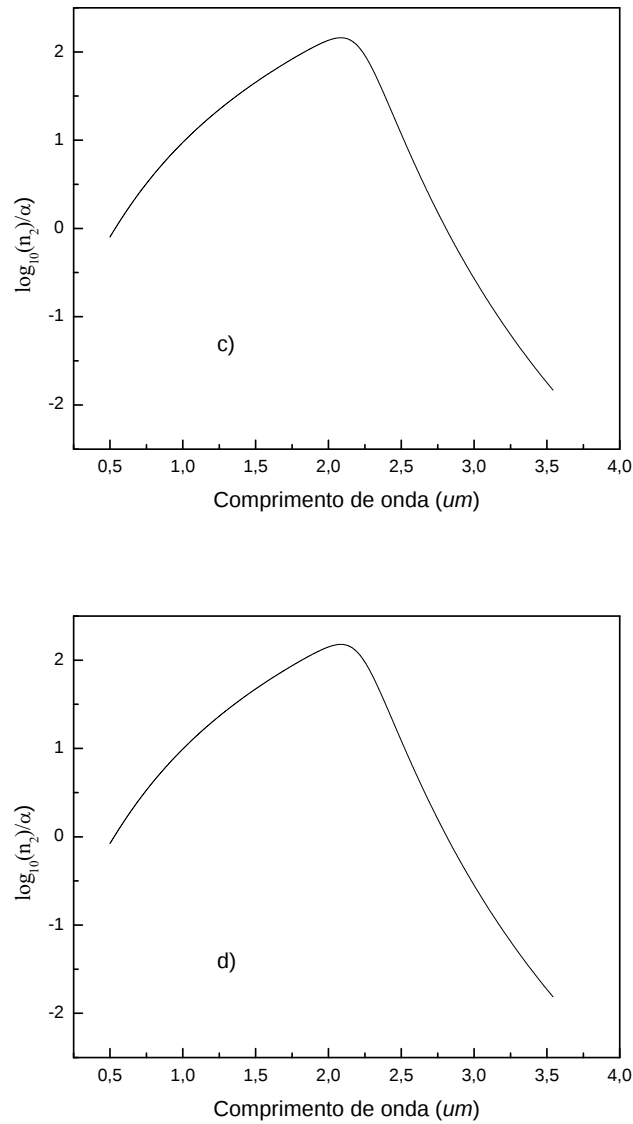


Figura 4. 41: Valor da Figura de Mérito (seção 1.6) em escala logarítmica para as várias composições: a)TL b)TLT5 c)TLT10 d)TLT15.

Pela Figura 4.41 podemos observar que a composição que apresentou maior valor para a Figura de Mérito foi o vidro TL. Para este, tivemos um máximo para o comprimento de onda de $2,4\mu m$ aproximadamente, com o valor de pico de $\left(n_2/\alpha\right) \approx 200 cm^2 . Km . W^{-1} . dB^{-1}$. Para os vidros com óxido de titânio, o valor máximo e o comprimento de onda em que este ocorre praticamente não variaram com a composição, ficando o máximo em torno de $2,1\mu m$, com valor de $\left(n_2/\alpha\right) \approx 130 cm^2 . Km . W^{-1} . dB^{-1}$.

4.7 – DISPERSÃO MATERIAL

A fim de determinarmos o valor do parâmetro de rede E_l , aproximamos o gráfico $(n^2 - 1)x(1/E^2)$ a uma reta, obtendo E_l^2 do coeficiente angular da reta obtida. Os valores são mostrados na Tabela 4.13.

Os parâmetros de rede praticamente não variaram para as amostras contendo óxido de titânio. Com esses valores é possível calcular o comprimento de onda de dispersão zero para cada uma das composições estudadas através da equação (1.7.12), obtendo os dados mostrados na Tabela 4.14.

Tabela 4. 13: Valores do parâmetro de rede calculados através da equação 1.7.3

Vidro	$E_l (eV)$
TL	0,11
TLT5	0,29
TLT10	0,29
TLT15	0,29

Tabela 4. 14: Valores do comprimento de onda de dispersão zero para cada uma das composições.

Vidro	$\lambda_c (\mu m)$
TL	2,48 ($\pm 0,12$)
TLT5	1,55 ($\pm 0,09$)
TLT10	1,53 ($\pm 0,14$)
TLT15	1,55 ($\pm 0,15$)

**(os valores de incerteza foram calculados através da propagação dos erros para a equação (1.7.12), dos cálculos de energia de dispersão e gap Sellmeier).*

Podemos observar que os vidros TLT5, TLT10 e TLT15 apresentam grande potencialidade para utilização em sistemas de comunicação, pois apresentam dispersão zero exatamente na faixa de comprimentos de onda usada em comunicações ópticas.

A figura 4.42 mostra a variação do módulo da dispersão material com relação ao comprimento de onda.

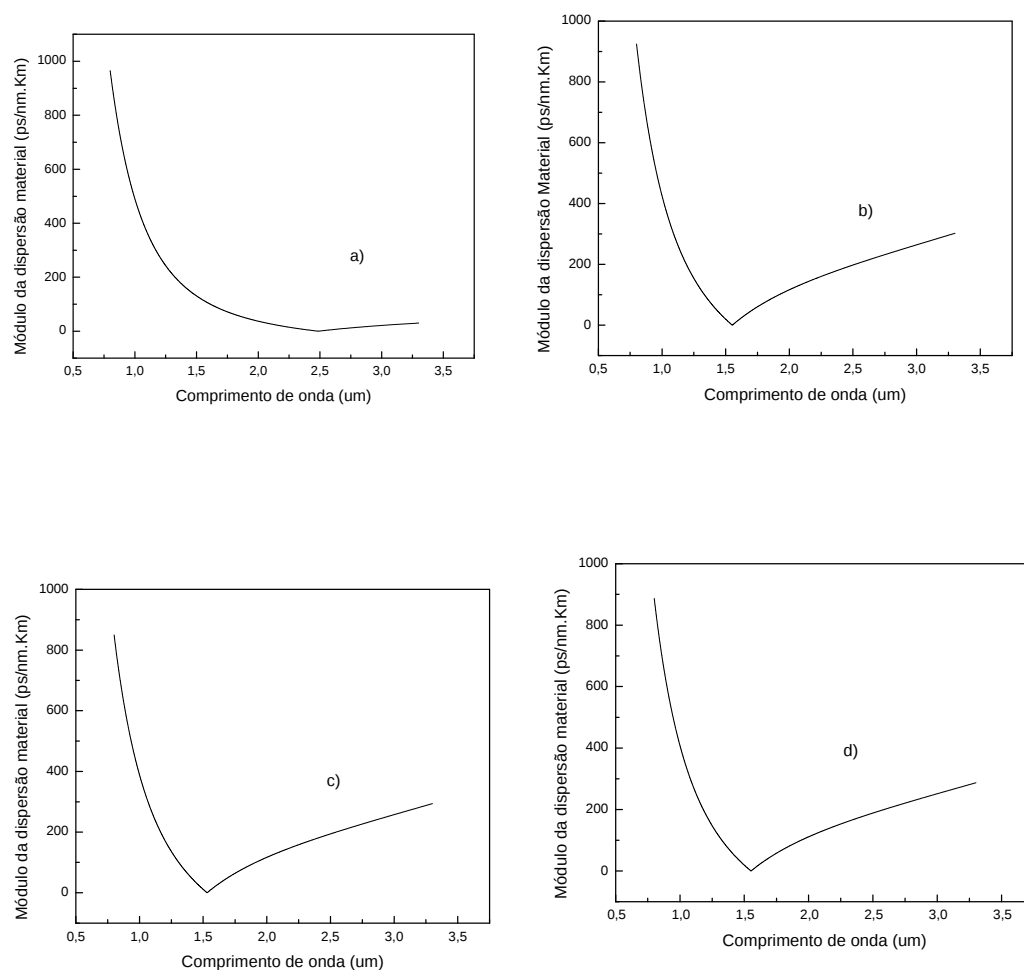


Figura 4. 42: Módulo da dispersão material com relação ao comprimento de onda para a) TL b) TLT5 c)TLT10 d)TLT15

4.8-POLARIZABILIDADE E VARIAÇÃO TÉRMICA DO ÍNDICE DE REFRAÇÃO

A partir das massas molares nominais de cada uma das composições, dos valores de densidades explicitados na Tabela 4. 9 e dos valores de índice de refração dados na Tabela 4. 11, foi possível calcular os valores da polarizabilidade para cada uma das composições através da equação (1.9.5), obtendo o gráfico da Figura 4. 43

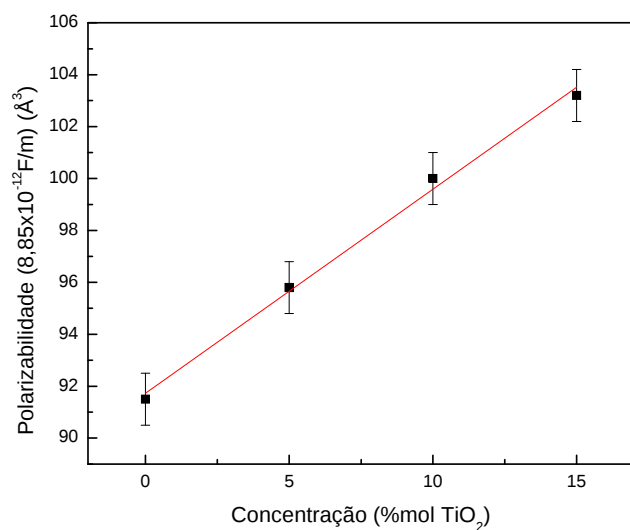


Figura 4. 43: Polarizabilidade Eletrônica em função da concentração de TiO₂

A fim de obter a dependência do índice de refração com a temperatura, foram feitas medidas de dS/dT , com $\lambda=632,8nm$ sendo obtidos os resultados mostrados no gráfico da Figura 4. 44.

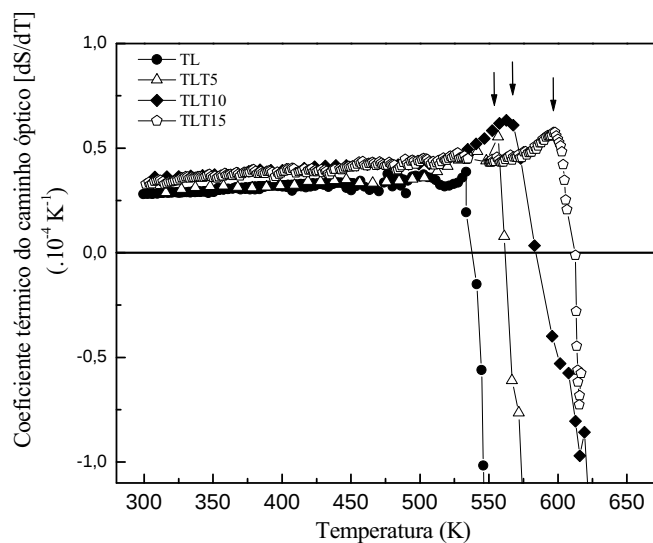


Figura 4. 44: $-dS/dT$ em função da temperatura para as diferentes concentrações de TiO_2

O gráfico mostra que dS/dT mantém-se constante em uma grande faixa de temperatura, até alcançar um máximo, provavelmente por ter alcançado a temperatura de transição vítrea. Antes da transição, temos para dS/dT os valores mostrados na Tabela 4.15.

Tabela 4. 15: Valores de dS/dT para cada uma das composições

Vidro	$dS/dT (10^{-5} \times K^{-1})$
	($\pm 0,1$)
TL	2,8
TLT5	2,9
TLT10	3,5
TLT15	3,3

Para a amostra TL, foram obtidos também os dados do coeficiente térmico de expansão linear α_L . O gráfico está ilustrado na Figura 4. 45.

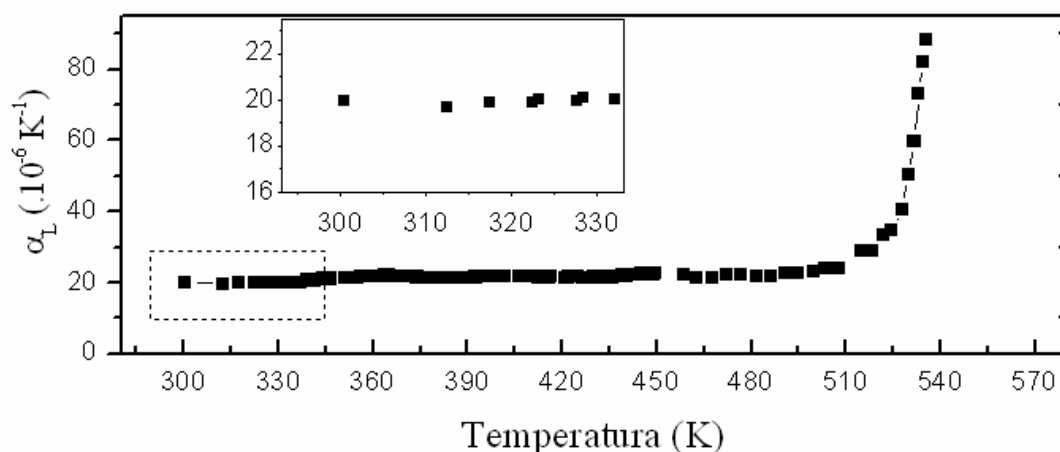


Figura 4. 45: Coeficiente de expansão térmica linear para o vidro TL.

Assim, com os valores de α_L encontrados, o gráfico para dS/dT e a equação (1.3.25) é possível encontrar os respectivos valores de dn/dT para a amostra TL. O gráfico obtido está ilustrado na Figura 4. 46.

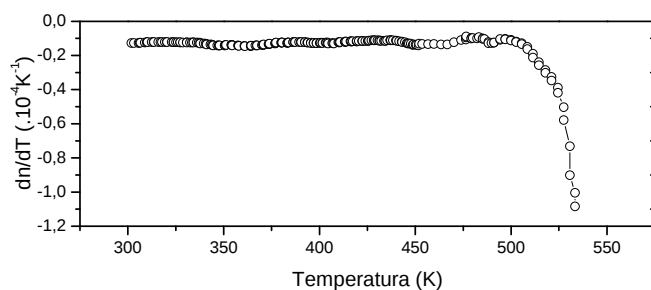


Figura 4. 46: Gráfico de dn/dT em função da temperatura para a amostra TL.

Consideramos válida a relação $\beta = 3\alpha_L$ entre os coeficientes de expansão volumétrica e linear já que estamos tratando de um material isotrópico. Com o valor de β encontrado e com o gráfico de dn/dT em função da temperatura, podemos agora obter, com o auxílio da equação (1.9.14) os valores de coeficiente térmico da polarizabilidade φ . O gráfico obtido está ilustrado na Figura 4. 47.

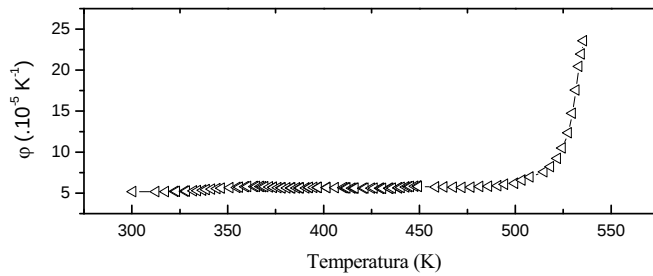


Figura 4. 47: Coeficiente térmico da polarizabilidade em função da temperatura para a amostra TL.

A Tabela 4.16 traz um resumo dos valores encontrados para o vidro TL no que diz respeito à polarizabilidade e variação térmica do índice de refração.

Tabela 4. 16: Valores de alguns parâmetros encontrados para o vidro TL

VIDRO	n_0	α	dS/dT	β	dn/dT	φ
		$([\varepsilon_0] \text{Å}^3)$	(10^{-5}K^{-1})	(10^{-5}K^{-1})	(10^{-5}K^{-1})	(10^{-5}K^{-1})
	$(\pm 0,02)$	$(\pm 0,02)$	$(\pm 0,1)$	$(\pm 0,3)$	$(\pm 0,2)$	$(\pm 0,3)$
TL	1,97	5,48	2,8	6,0	-1,3	5,1

Para fins de comparação, a Tabela 4.17 traz alguns valores de n medidos com $\lambda=546,1 \text{ nm}$, dn/dT , β e φ obtidos por Prodhomme²⁵ para alguns vidros. Os mesmos valores encontrados para o vidro TL também estão na mesma tabela. (O valor do índice de refração para o vidro TL foi obtido através do ajuste de dados pela curva de Wemple).

Os valores encontrados indicam que o vidro TL apresenta uma variação térmica da mesma ordem de grandeza, mas maior (em módulo) que aquela encontrada para os outros vidros estudados por Prodhomme²⁵. Tal fato é devido principalmente ao grande valor de coeficiente de expansão térmica encontrada para este vidro. Devido ao alto coeficiente de polarizabilidade, entretanto, os valores de dn/dT encontram-se dentro de uma faixa em que podemos considera-los não muito dissonantes daqueles encontrados para outros vidros.

Tabela 4. 17: Valores de alguns parâmetros (n , β , φ e dn/dT) para vários tipos de vidros

<i>VIDRO</i>	<i>n</i>	<i>β</i> ($10^{-6} K^{-1}$)	<i>φ</i> ($10^{-6} K^{-1}$)	<i>dn/dT</i> ($10^{-6} K^{-1}$)
<i>SILICA</i>	1,460	1,5	21,8	10,8
<i>SILICATO DE ZINCO</i>	1,548	16,0	24,4	5,5
<i>BOROSSILICATO</i>	1,522	20,5	27,0	4,1
<i>ALUMINO-FOSFATO</i>	1,504	40,0	27,5	-7,5
<i>BÁRIO (ALTA DENSIDADE)</i>	1,593	20,2	26,0	4,4
<i>SILICATO DE BAIXA DENSIDADE</i>	1,571	25,0	31,6	4,3
<i>SILICATO DE MÉDIA DENSIDADE</i>	1,672	24,0	34,9	9,4
<i>SILICATO DE ALTA DENSIDADE</i>	1,795	27,6	37,6	10,8
<i>TL (20Li₂O-80TeO₂)</i>	2,06	60	51	-13

CONCLUSÃO

Vidros teluretos são ótimos candidatos a integrarem circuitos totalmente ópticos devido às suas interessantes propriedades ópticas. Neste trabalho investigamos tais propriedades para um sistema vítreo telureto em particular, especificamente aquele com composição dada por $(20-x)\text{Li}_2\text{O}-80\text{TeO}_2-x\text{TiO}_2$ com $x = 0, 5, 10$ e 15 mol%. A obtenção de vidros teluretos a partir do tradicional método de *melt-quenching* pode ser alcançada apenas após a incorporação de algum óxido alcalino como modificador de rede. Assim, a principal função da inclusão do óxido de lítio foi garantir a obtenção dos vidros de forma usual, sem maiores dificuldades. Pode-se constatar que nenhuma das composições apresentou dificuldades para a formação vítrea. A partir do espectro de infravermelho e da literatura, podemos concluir que uma maior quantidade de óxido de lítio favorece a formação de pirâmides trigonais em substituição às bipirâmides trigonais. Tal fato tem influência direta nos valores observados para o índice de refração das amostras estudadas. Para o índice de refração, obtemos valores crescentes de índice de refração de acordo com o acréscimo de óxido de titânio. Considerando o modelo de Wemple, o qual explica a dispersão do índice de refração através de um modelo de osciladores harmônicos amortecidos, pode-se estabelecer os valores dos parâmetros E_o (*energia de gap Sellmeier*) e E_d (*energia de dispersão*). Os valores de E_o permaneceram praticamente inalterados de acordo com a composição, com valores de aproximadamente 7eV . Já os valores de E_d apresentaram crescimento de acordo com a incorporação de óxido de titânio, variando de $19,1\text{eV}$ até $26,2\text{eV}$ de acordo com a quantidade de TiO_2 incorporada. Com isso, concluímos que a variação dos valores de índice de refração é devida à variação dos valores da energia de dispersão. Ainda de acordo com a teoria de Wemple, a energia de dispersão em vidros deve ser proporcional à densidade do vidro e também ao seu número de coordenação. Medindo a densidade para cada uma das amostras, obtemos o resultado esperado de acréscimo da densidade de acordo com a incorporação de óxido de titânio. Porém, tal acréscimo não foi suficiente para explicar a variação encontrada para os valores de E_d . Um adicional acréscimo para os valores do número de coordenação do telúrio é necessário. O acréscimo para os valores do número de coordenação está em total acordo com as mudanças estruturais observadas. Ou seja, a mudança estrutural de pirâmides trigonais para bipirâmides trigonais devida à incorporação de óxido de titânio explica o aumento da coordenação média do telúrio. Tal fato, aliado ao aumento da densidade (também

devido à incorporação de óxido de titânio) explicam, através do modelo e das considerações de Wemple, o aumento dos valores da energia de dispersão. Por fim, tais fatos explicam as mudanças para o índice de refração linear de acordo com a composição. Portanto, o modelo de Wemple mostra-se adequado para interpretações e possíveis previsões para o sistema estudado.

As medidas de frequência de corte das amostras mostraram que observa-se um pronunciado efeito quando incorporamos (5%mol) óxido de titânio, fazendo diminuir a frequência de corte. A incorporação de uma maior quantidade de TiO_2 (10 e 15% mol) pouco altera a frequência de corte, apesar de manter a tendência de queda. Concluímos que tanto as mudanças estruturais devido à inclusão de óxido de titânio propiciando o aparecimento de ligações Te-O mais curtas quanto a incorporação de oxigênios não-ligantes são responsáveis por essa tendência de queda da frequência de corte. Os cálculos de *energia de gap óptico* e *energia de gap* variaram de $3,12\text{eV}$ a $2,63\text{eV}$ e de $3,52\text{eV}$ a $3,02\text{eV}$ respectivamente, de acordo com o incremento de óxido de titânio. A tendência de queda segue os mesmos padrões da queda da frequência de corte. Conclui-se que deve-se atribuir a estas as mesmas causas que determinaram a queda dos valores de frequência de corte. As medidas de absorção na faixa de frequências longe da ressonância mostraram qualitativamente que as considerações de Lines, o qual creditou a absorção nesta faixa ao espalhamento Rayleigh (com o coeficiente de absorção proporcional a λ^{-4}), estavam corretas. Podemos, portanto, utilizar as expressões de Lines para prever o comportamento do coeficiente de absorção para guias de onda fabricados a partir do sistema estudado.

As amostras contendo óxido de titânio apresentaram comprimento de onda de dispersão zero próximo a 1500nm , ou seja, a faixa comumente usada em comunicações ópticas. Assim, podemos concluir que fibras ópticas fabricadas a partir do sistema estudado (*com $x \neq 0$*) podem integrar os circuitos de comunicações já existentes.

Os valores encontrados para a variação térmica do índice de refração (*amostra sem óxido de titânio*) mostraram-se equivalentes ao de outros vidros comuns. Apesar do grande valor do coeficiente de expansão térmica, o também grande valor do coeficiente térmico da polarizabilidade acaba por equilibrar o valor final de dn/dT , levando-o a valores razoáveis.

Quanto ao índice de refração não-linear n_2 , pode-se antever altos valores, como era esperado. Não podemos, entretanto, concluir nada com respeito à validade do modelo de Lines para o sistema estudado, já que não obteve-se os valores de n_2

experimentalmente. Encontramos, entretanto, valores que concordam com as ordens de grandeza encontradas na literatura. Para o sistema estudado, a previsão é que o valor de n_2 seja aproximadamente dez vezes maior que aquele encontrado para o vidro de sílica. A faixa de comprimento de onda que apresentou melhor figura de mérito para o sistema estudado situa-se entre $2,0\mu\text{m}$ e $2,5\mu\text{m}$. Concluímos, assim, que o sistema estudado apresenta potencialidade para eventuais aplicações ópticas não-lineares nesta faixa de frequência.

Sugestões para trabalhos futuros

Com relação à continuidade do trabalho aqui apresentado, sugere-se primeiramente a obtenção de um novo método de medida do índice de refração com relação ao comprimento de onda. O melhor destes métodos parece ser o de *Swanepoel*. (As amostras devem ser obtidas pelo método do *assopramento*). Com isso, pode-se obter um espectro contínuo do índice de refração, minimizando os erros para a energia de dispersão e energia de gap Sellmeier (os valores de erro obtidos neste trabalho estiveram perto de 10%, comprometendo o cálculo de alguns parâmetros importantes como, por exemplo, o valor do índice de refração para grandes comprimentos de onda, n_0). Além disso, seria importante expandir o universo de sistemas teluretos estudados, assim como o universo das medidas implementadas obtendo-se, por exemplo, valores da condutividade. Outra sugestão seria o estudo de sistemas teluretos dopados com terras raras, possibilitando verificar de forma clara a potencialidade dos diversos sistemas teluretos para aplicações em amplificadores totalmente ópticos. Finalmente, sugere-se a obtenção experimental dos valores de índice de refração não-linear, desenvolvendo-se métodos adequados como, por exemplo, a *técnica de Varredura-Z*.

APÊNDICE A

OSCILADOR ANARMÔNICO

Geralmente necessita-se de um complexo modelo mecânico quântico para um rigoroso entendimento das origens da resposta não-linear. Procurando entender tal comportamento em termos da Física Clássica e ainda procurando relacionar a resposta não-linear a um processo semelhante ao que foi considerado para o caso linear (Capítulo 1) neste trabalho, usamos aqui o modelo do oscilador anarmônico. Ao final, ainda procura-se entender porque tal resposta é apenas observável para grandes intensidades de campo elétrico.

Consideremos um meio composto de N osciladores clássicos anarmônicos por unidade de volume. Neste caso, consideramos fisicamente o oscilador como sendo um elétron ligado ao núcleo, ou uma molécula com vibração ativa no infravermelho. A equação do movimento será neste caso:

$$m \frac{dx^2}{dt} + G \frac{dx}{dt} + Cx + Dx^2 = F \quad (\text{A.1})$$

Ou então na forma usual para resolução:

$$\begin{aligned} \frac{dx^2}{dt} + \gamma \frac{dx}{dt} + \omega_0^2 x + ax^2 &= \frac{F}{m} \\ G &= m\gamma \\ C &= m\omega_0^2 \\ D &= ma \end{aligned} \quad (\text{A.2})$$

Onde:

γ é a constante de amortecimento

ω_0 é a frequência natural do oscilador não amortecido

a é a constante de anarmonicidade

Iremos supor aqui que o material está sendo atingido por uma onda eletromagnética de frequência única ω . Podemos considerar a situação de um material sendo atingido por um feixe de luz monocromático. Assim, consideramos o material sendo atingido por um campo elétrico variável de acordo com a equação:

$$E = \hat{E} e^{-i\omega t} \quad (\text{A.3})$$

A força será então dada por:

$$F = q \hat{E} e^{-i\omega t}$$

Onde q é a carga do dielétrico considerado.

A solução será obtida a partir da linearização da equação (A.2). A solução obtida desta forma será então chamada $x^{(1)}$. Então, substituímos ax^2 por $ax^{(1)2}$ em (A.2). Encontramos então uma nova solução obtida com a soma das duas obtidas anteriormente. Fazemos então novamente a substituição, e assim sucessivamente, até que tenhamos a aproximação desejada. Trata-se do método das aproximações sucessivas. A solução final será da forma:

$$x = x^{(1)} + x^{(2)} + x^{(3)} + \dots \quad (\text{A.4})$$

Resolvendo (1.5) suprimindo o termo não linear, chegamos:

$$x^{(1)}(\omega) = \frac{(q/m)E(\omega)}{(\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega\gamma)} \quad (\text{A.5})$$

Aproximando ax^2 por $ax^{(1)2}$ em (A.2) obtemos:

$$x^{(2)}(\omega) = \frac{-2a(q/m)^2 E(\omega_1)E(\omega_2)}{(\omega_0^2 - \omega_1^2 - i\omega_1\gamma)(\omega_0^2 - \omega_2^2 - i\omega_2\gamma)[\omega_0^2 - (\omega_1 + \omega_2)^2 - i(\omega_1 + \omega_2)\gamma]}$$

onde

$$\omega = \omega_1 + \omega_2$$

(A.6)

Da mesma forma poderíamos obter os demais termos da série (A.4)

A partir destas informações, podemos agora obter a forma da polarização para o modelo proposto. O momento de dipolo de um único oscilador será dado simplesmente por qx . Assim, escrevemos:

$$\mathbf{P} = Nqx \quad (\text{A.7})$$

Substituindo (A.4) em (A.7) e substituindo (A.5) e (A.6) na equação obtida, ficamos com:

$$\mathbf{P} = Nq \frac{(q/m)}{(\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega\gamma)} \mathbf{E}(\omega) + Nq \frac{-2a(q/m)^2}{(\omega_0^2 - \omega_1^2 - i\omega_1\gamma)(\omega_0^2 - \omega_2^2 - i\omega_2\gamma)[\omega_0^2 - (\omega_1 + \omega_2)^2 - i(\omega_1 + \omega_2)\gamma]}$$

(A.8)

Com uma simples comparação entre as equações (1.4.3) e (A.8), obtemos os valores das susceptibilidades de primeira e segunda ordem para este modelo:

$$\chi^{(1)} = Nq \frac{(q/m)}{(\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega\gamma)} \quad (\text{A.9})$$

$$\chi^{(2)} = Nq \frac{-2a(q/m)^2}{(\omega_0^2 - \omega_1^2 - i\omega_1\gamma)(\omega_0^2 - \omega_2^2 - i\omega_2\gamma)[\omega_0^2 - (\omega_1 + \omega_2)^2 - i(\omega_1 + \omega_2)\gamma]}$$

(A.10)

Observe que se considerássemos o modelo de um oscilador harmônico, teríamos um material linear. Ainda, as susceptibilidades dependem da frequência da onda

incidente e, além disso, de constantes típicas das moléculas ou átomos considerados no problema: $\omega_0, \gamma, a, q, m, N$.

Quando tratamos de não-linearidades não-ressonantes, a experiência mostra ser necessário grandes campos elétricos para que susceptibilidades de ordens superiores possam ser observadas. (Geralmente, fenômenos não lineares não ressonantes só podem ser observados com o uso de feixes de laser). O modelo anterior não contradiz a experiência neste ponto: vamos, a partir de agora, comparar as polarizações devidas as susceptibilidades de primeira e segunda ordem obtidas anteriormente. Chamando

$$\begin{aligned} \mathbf{P}^{(1)} &= \chi^{(1)} \mathbf{E} \\ \mathbf{P}^{(2)} &= \chi^{(2)} \mathbf{E} \mathbf{E} \end{aligned} \quad (\text{A.11})$$

Considerando o caso não ressonante, ou seja, considerando $\omega_0 \gg \omega$, temos a partir de (A.9) e (A.10):

$$\left| \frac{\mathbf{P}^{(1)}}{\mathbf{P}^{(2)}} \right| \sim \left| \frac{qaE}{m\omega_0^4} \right| \quad (\text{A.12})$$

Para um elétron ligado ao núcleo e para o problema analisado, as forças restauradora $m\omega_0^2 x$, de anarmonicidade $m\alpha x^2$ e a força que mantém as partículas ligadas, $F = qE_{at}$ devem ter a mesma ordem de grandeza. Assim, podemos escrever:

$$|qE_{at}| \sim m\omega_0^2 x \sim m\alpha x^2$$

ou

$$|qE_{at}| \sim \frac{m\omega_0^4}{a}$$

A equação (A.12) torna - se então

$$\left| \frac{P^{(2)}}{P^{(1)}} \right| \sim \left| \frac{E}{E_{at}} \right|$$

Em geral, podemos mostrar que

$$\left| \frac{P^{(n+1)}}{P^{(n)}} \right| \sim \left| \frac{E}{E_{at}} \right| \quad (\text{A.13})$$

Tipicamente, $E_{at} \sim 3 \times 10^8 \text{ V/cm}$. O campo E para um laser de 2.5 W/cm^2 é somente 30 V/cm , com $|E/E_{at}| \sim 10^{-7}$. A polarização linear é muito maior que a polarização não linear. A equação (A.13) sugere que a observação de efeitos não lineares requer laser de alta intensidade. Tal relação, entretanto, é válida somente para frequências distantes da ressonância. Próximo à frequência natural, o efeito ressonante pode fazer com que o raio $P^{(n+1)}/P^{(n)}$ cresça de forma substancial, inclusive a valores maiores que a unidade. Consequentemente, efeitos não lineares podem ser detectados com luz de intensidade muito menor.

BIBLIOGRAFIA

-
- ¹ YAO, S. ; MUKHERJEE, B. Advances in photonic packet switching: an overview. **IEEE Communications Magazine**, New York, v.38, n.2, p.84-94, 2000.
 - ² TELECO. Tutoriais: Redes Ópticas. Disponível em <www.teleco.com.br/tutoriais/redes_opticas.htm>. Acesso em: 23 dez. 2006
 - ³ WANG, J.S. et al. Tellurite glasses rare earth dopped. **Optics Letters**, New York, v.19, p.18, 1994
 - ⁴ WANG, J.S.; VOGEL, E.M.; SNITZER, E. Tellurite glass: a new candidate for fiber devices. **Optical Materials**, New York, v.3, p.187-203, 1994.
 - ⁵ VOGEL, E.M. et al. Structural and optical study of silicate glasses for nonlinear optical devices. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Amsterdam, v.107, p.244, 1989.
 - ⁶ SHEN, Y.R. **The principles of nonlinear optics**. New Jersey: John Wiley & Sons, 2003.
 - ⁷ YAMANE, M.; ASAHARA, Y. **Glass for photonics**. Cambridge: University of Cambridge, 2000.
 - ⁸ REITZ, J.R.; MILFORD, F.J.; CHRISTY, R.W. **Foundation of electromagnetic theory**. 4.ed. Massachusetts: Addison-Wesley Publishing, 1980.
 - ⁹ WEMPLE, S.H.; DIDOMENICO JUNIOR, M. Optical dispersion and structure of solids. **Physical Review Letters**, New York, v.23, n.20, p.1156-1159, 1969.
 - ¹⁰ WEMPLE, S.H. Refractive-index behavior of amorphous semiconductors and glasses. **Physical Review B**, New York, v.7, n.8, p.3767-3777, 1973.
 - ¹¹ LINES, M.E. Oxide glasses for fast photonic switching. **Journal of Applied Physics**, New York, v.69, n.10, p.6876-6884, 1991.
 - ¹² LINES, M.E. Bond orbital theory of linear and nonlinear electronic response in ionic crystals. II. Nonlinear response. **Physical Review B**, New York, v.41, n.6, p.3372-3382, 1990.
 - ¹³ LINES, M.E. Bond orbital theory of linear and nonlinear electronic response in ionic crystals. I. Linear response. **Physical Review B, New York**, v.41, n.6, p.3383-3390, 1990.
 - ¹⁴ CUEVAS R. et al. Preparation and characterization of tellurium oxide based glass. **Journal of Non-Crystalline Solids**, New York, v.191, p.107-114, 1995.

-
- ¹⁵ COSTA, A. Comunicações ópticas. Disponível em <www.feup.up.pt/cursos/curso_com_op.htm> . Acesso em: 20 Jun. 2005.
- ¹⁶ MAZURIN, O.V. **Handbook of glass data**. Amsterdam: Elsevier, 1985.
- ¹⁷ MOTT, N.F. Electrons in disordered structures. **Advances in Physics**, London, v.16, n.61, p.51, 1967.
- ¹⁸ KITTEL, C. **Introdução a física do estado sólido**. 8.ed. São Paulo: LTC, 2006.
- ¹⁹ TAUC, J. GRIGOROVICH, R. VANCU, A. Optical properties and electronic structure of amorphous germanium. **Physical States Solids, New York**, v.15, p.627-636, 1966.
- ²⁰ URBACH, F. The long wavelength edge of photographic sensitive and the electronic absorption of solids. **Physical Review**, New York, v.92, p.1324, 1953.
- ²¹ WEMPLE, S.H. Material dispersion in optical fibers. **Applied Optics**, New York, v.18, n.1, p.31-35, 1979.
- ²² MANGIR, M.S.; HELLWARTH, R.W. Refractive-index measurements and nonlinear moment parameters for polycrystalline ZnSe **Physical Review B**, New York, v.16, n.2, p.856, 1977
- ²³ NASSAU, K. The material dispersion zero in infrared optical waveguide materials. **Bell System Technical Journal**, New York, v.60, n.3, p.327-337, 1981.
- ²⁴ WEMPLE, S.H. Optical oscillator strengths and excitation energies in solids, liquids, and molecules. **The Journal of Chemical Physics**. New York, v.67, n.5, p.2151-2168, 1977.
- ²⁵ PROD'HOMME, L. A new approach to the thermal change in the refractive index of glasses. **Physics and Chemistry of Glasses**, New York, v.1, n.4, p.119-122, 1960.
- ²⁶ LEBEDEV, A.A. The polymorphism and annealing of glass. **Tr. Gos. Opt. Inst.** v.2, n.10, p.1-20, 1921.
- ²⁷ ZACHARIASEN, W.H. The atomic arrangement in glass. **Journal of the American Chemical Society**, Easton, v.54 p.3841-3851, 1932.
- ²⁸ GUPTA, P. K. Non-crystalline solids: glasses and amorphous solids. *J. Non-Cryst. Sol.*, v.195, p.158-164, 1996.
- ²⁹ ZARZYCKI, J. **Glasses and the vitreous state**. New York: Port Chester Melbourne Sydney: Cambridge University Press, 1991.

-
- ³⁰ ALVES, O. L.; GIMENEZ, I. F.; MAZALI, I. O. Vidros. **Química Nova Escola**, São Paulo, v.esp., p.9-19, fev. 2001.
- ³¹ ARAÚJO, 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.
- ³² DUTTON, W.A.; COOPER, W.C. The oxides and oxyacids of tellurium. **Chemical Reviews**, Washington, v.66, p.654-674, 1966.
- ³³ NEOV, S. et al. A model for structural recombination in tellurite glasses. **Journal Physics C: Solid State Physics**, New York, v.12, p.2475-2485, 1979.
- ³⁴ HEO, J. et al. Spectroscopic analysis of the structure and properties of alkali tellurite glasses. **Journal of the American Ceramic Society**, Westerville, v.75, n.2, p.277-281, 1992.
- ³⁵ VILEGAS, M.A.; NAVARRO, J.M.F. Physical and structural properties of glasses in the $\text{TeO}_2\text{-TiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ system. **Journal of the European Ceramic Society**, Oxford, v. 27, p.2715-2723, 2007.
- ³⁶ MUNEMURA, H. et al. Network structure of $\text{M}_2\text{O-TeO}_2$ glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, New York, v.293, n.295, p.700-704, 2001.
- ³⁷ BERTHEREAU, A. et al. Determination of local geometries around tellurium in $\text{TeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ oxide glasses by XANES and EXAFS: investigation of electronic properties of evidenced oxygen clusters by ab initio calculations. **Solid State Chemistry**, Elmsford, v.126, p.142-151, 1996.
- ³⁸ STUART, B. **Modern infrared spectroscopy**. 2.ed. Chichester: J. Wiley, 1996.
- ³⁹ YOUNG, M. **Óptica e lasers**. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 1998.
- ⁴⁰ MCLAUGHLIN, J. C. ;TAGG, S. L.; ZWANZIGER, J. W. The structure of alkali tellurite. **Journal Physics Chemistry B**, New York, v.105, p. 67-75. 2001.
- ⁴¹ OLIVEIRA, R.C. **Síntese e caracterização de vidros do sistema $(20-x)\text{Li}_2\text{O-80TeO}_2\text{-xTiO}_2$** . 2005. Dissertação (Mestrado em Ciências dos Materiais) - Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2005.
- ⁴² DIMITROV, V.; DIMITRIEV, Y.; ARNAUDOV, M. IR spectra and structures of tellurite glasses. **Journal of Materials Science**, Norwell, v.18 p.1353-1358, 1983.

-
- ⁴³ MOSHIDA, N.; et al. Properties and structure of binary tellurite glasses containing mono and di-valent cations. **Yogyo Kyokaishi**, v.86, p.317-326, 1978.
- ⁴⁴ WENG, L.AND; HODGSON, N.B. Multicomponent tellurite thin film materials with high refractive index. **Optical Materials**, v.19, n.3, p. 313-317, 2002.
- ⁴⁵ KUZNETSOV, A. I.. et al. Light-induced charge separation and storage in titanium oxide gels. **Physical Review E**, New York, v.71, n.21, p.403-411, 2005.
- ⁴⁶ WANG, J.S. **Rare earth doped tellurite glasses and fibers**. Dissertation. The state University of New Jersey, New Brunswick Rutgers, 1993.
- ⁴⁷ AL-ANI, S.K.J.;HOGARTH C.A.; EL-MALAWANY R.A. *A study of optical absorption in tellurite and tungsten-tellurite glasses*. [Journal of Materials Science](#), Norwell, v.[20](#), n.[2](#), p.661-667, 1985.
- ⁴⁸ REIS, I. C. **Estudos das propriedades ópticas em função da composição e tratamento térmico de vidros do sistema B_2O_3 -SrO-PbO-TiO₂**. 2005. Dissertação (Mestre em Ciências dos Materiais) - Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2005.
- ⁴⁹ KADER, A.; ABDEL; HIGAZY, A. A.; ELKHOLY, M. M. *Optical absorption studies for TeO_2 - P_2O_5 and Bi_2O_3 - TeO_2 - P_2O_5 glasses*. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, New York, v. 2, p. 204-208, 1991.
- ⁵⁰ WYCKOFF, R.W.G. **Crystal Structures**. New York: Interscience, 1963. v.1.
- ⁵¹ TAKEBE, H.;FUGINO, S.;MORINAGA, K. *Refractive index Dispersion of Tellurite Glasses in the Region from 0.40 to 1.71 μ m*. **J. Am. Ceram. Society**, v.77, n.9, p. 2455-2457, 1994.