

Universidade Estadual de Maringá  
Pós-Graduação em Física

---

Otávio Akira Sakai

Estudo das propriedades termo-ópticas de  
materiais vítreos e monocristalinos em  
função da temperatura

Orientador:

Prof. Dr. Antonio Medina Neto

Maringá-PR, Outubro de 2008

---

Tese apresentada à  
Pós-Graduação em Física da  
Universidade Estadual de Maringá  
Para obtenção do título de Doutor em Física.

Dedicado aos meus queridos pais:  
Jorge Sakai e Keiko Sakai

# Agradecimentos

Primeiramente a Deus, por ter dado a oportunidade de completar mais esta etapa da minha vida;

Aos meus pais: Jorge e Keiko Sakai pelo grande incentivo aos estudos;

Aos meus irmãos: Leonardo Sakai e Danúbia A. Sakai por fazerem parte da minha vida;

À Isabella Tostes de Oliveira, namorada e amiga, pelo amor, carinho e compreensão durante todos esses anos;

Ao prof. Dr. José M. Sasaki (DFI/UFC), Dra. Juliana M. Almeida e Dr. Cristiano T. de Meneses por fornecerem os cristais orgânicos: L-Arg. HCl, Sal de Rochelle e TGS;

Ao prof. Dr. Keizo Yukimitu (Dpto. Física e Química/UNESP - Ilha Solteira-SP) e Wilson Capanema por cederem os vidros teluretos;

Ao prof. Dr. Carlos Jacinto (DFI/UFA) por fornecer o cristal SBN: Nd<sup>3+</sup>;

Aos profs. Drs. Mauro L. Baesso, Antonio C. Bento, Paulo R.B. Pedreira, Paulo T. Udo e Jurandir H. Rohling pelo uso dos laboratórios;

Aos colegas e amigos do grupo GEF: Franciana, Nelson, Francine, Alcir, Evaristo, Sinho, Wesley, Fernando, Carioca, Renato, Eduardo e Aline;

Aos amigos: Fran, Liz, Gustavo, Márcio, Roseli, Roni e Andressa pelos auxílios, conversas, risadas, companheirismo de cantina, RU e bar. Sem vocês tudo seria mais difícil.

Ao amigo Alysson pelas discussões de trabalho e pela amizade ao longo de todos esses anos.

Aos amigos: Luiza, Fernando Freire, Mi, “Miami”, Vergíny, Flávio, Harrison, Anieli e Carlos.

Aos funcionários do DFI/UEM: Serginho, Jurandir, Márcio, Marquinhos, Keyla e Madalena. Em especial a Akiko, secretária da pós-graduação.

Ao grande pesquisador prof. Dr. Antonio Medina Neto pela paciência, dedicação, discussões, incentivo e apoio durante todos esses anos de orientação.

Ao Laboratório de Análises Térmicas do COMCAP (Complexo de Apoio à Pesquisa) - UEM, pela realização das medidas de DSC/TG.

À CAPES, CNPQ, FINEP e Fundação Araucária pelo apoio financeiro.

E a todos que contribuíram de uma forma direta e indireta pelo apoio a este trabalho.

## Resumo

Neste trabalho as técnicas de interferometria óptica, calorimetria de relaxação térmica ( $C_p$ ), espectroscopia de lente térmica, densimetria, calorimetria diferencial de varredura e análise termogravimétrica (DSC/TG) foram utilizadas para determinar as propriedades ópticas e térmicas dos vidros teluretos:  $80\text{TeO}_2 + (20-x)\text{Li}_2\text{O} + x\text{TiO}_2$ , com  $x = 0; 5; 10$  e  $15$  %mol, e dos monocristais: L-arginina hidrocloreídrica monohidratada pura (LAHCl) e dopada com Fe (LAHCl:Fe); Tartarato de Sódio e Potássio TetraHidratado (Sal de Rochelle), Sulfato de Triglicina (TGS) e Niobato de Estrôncio Bário dopado com neodímio (SBN:Nd<sup>3+</sup>). Para os vidros teluretos a densidade e o índice de refração ( $n$ ) aumentam com a incorporação de  $\text{TiO}_2$ , o que foi atribuído à maior massa molar do  $\text{TiO}_2$  em comparação ao  $\text{Li}_2\text{O}$ , e ao aumento da polarizabilidade eletrônica. Os resultados de  $C_p$  e DSC mostraram um aumento linear da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) em função da concentração de  $\text{TiO}_2$ . O coeficiente térmico do caminho óptico  $(dS/dT)_{IO}$  mostra um máximo em  $T_g$  e uma inversão de sinal (de positivo para negativo) para temperaturas maiores, o que foi atribuído à competição entre o coeficiente térmico da polarizabilidade ( $\phi$ ) e a expansão térmica ( $\alpha$ ). Para os cristais LAHCl, LAHCl:Fe e Sal de Rochelle, a anisotropia e o comportamento térmico dos parâmetros termo-ópticos:  $dS/dT$ ,  $dn/dT$  e  $\alpha$  foram estudados para os diferentes eixos cristalográficos. Os resultados indicam que a expansão térmica é o fator dominante para estes materiais. Para o TGS e o SBN:Nd<sup>3+</sup> as medidas de  $dS/dT$  e  $C_p$  foram utilizadas para investigar o comportamento das propriedades termo-ópticas nas diferentes direções cristalográficas e nas temperaturas ao redor da temperatura da transição de fase ferro-paraelétrica ( $T_c$ ). No caso do TGS, a temperatura do pico em  $dS/dT$  coincide com  $T_c$ . No entanto, para o SBN:Nd<sup>3+</sup> o pico ocorre abaixo de  $T_c$ , o que foi atribuído ao comportamento térmico da polarização remanescente do material.

## Abstract

In this study the techniques of optical interferometry, thermal relaxation calorimetry ( $C_p$ ), thermal lens spectrometry, densimetry, differential scanning calorimetric and thermogravimetric analysis (DSC/TG) were used to determine the optical and thermal properties of tellurite glasses:  $80\text{TeO}_2 + (20-x)\text{Li}_2\text{O} + x\text{TiO}_2$ , with  $x = 0; 5; 10$  and  $15$  %mol, and the single crystals: pure L – arginine hydrochloride monohydrate (LAHCl) and doped with Fe (LAHCl:Fe); Sodium Potassium Tartrate Tetrahydrate (Rochelle salt), Triglycine Sulphate (TGS) and Strontium Barium Niobate doped with neodymium (SBN:Nd<sup>3+</sup>). For the tellurite glasses the density and refractive index ( $n$ ) increases with the addition of  $\text{TiO}_2$ , which was attributed to the higher molar mass of  $\text{TiO}_2$  compared to  $\text{Li}_2\text{O}$ , and the increase of electronic polarizability. The results of  $C_p$  and DSC showed a linear increase of the glassy transition temperature ( $T_g$ ) depending on the concentration of  $\text{TiO}_2$ . The thermal coefficient of the optical path length ( $dS/dT$ ) shows a maximum in  $T_g$  and a reversal of the sign (from positive to negative) for higher temperatures, which was attributed to the competition between the thermal coefficient of electronic polarizability ( $\phi$ ) and the thermal expansion ( $\alpha$ ). For the crystals LAHCl, LAHCl:Fe and Rochelle Salt, the anisotropy and thermal behavior of thermo-optical parameters:  $dS/dT$ ,  $dn/dT$  and  $\alpha$ , were studied for the different crystallographic axis. The results indicate that the thermal expansion is the commanding factor for these materials. For the TGS and SBN:Nd<sup>3+</sup> the measures of  $dS/dT$  and  $C_p$  were used to investigate the behavior of thermo-optical properties in different crystallographic directions and at temperatures around the temperature of the phase transition ferro-paraelectric ( $T_c$ ). In the case TGS, the peak temperature in  $dS/dT$  coincides with  $T_c$ . However, for the SBN:Nd<sup>3+</sup> the peak occurs bellow the  $T_c$ , which was attributed to the thermal behavior of the remaining polarization of the material.

# Lista de Figuras

Figura 2.1 Comparação entre o calor específico (pressão constante) em função da temperatura para o Alumínio (—) e o obtido a partir do modelo de Debye usando $\theta_D = 394K$ [22] Os dados experimentais foram obtidos da referência [23] (—) e medidos no calorímetro de relaxação térmica em nosso laboratório (o) [20].	25
Figura 2.2 Coeficiente de expansão térmico volumétrico em função da temperatura para o Alumínio [24].	25
Figura 2.3 Dependência da temperatura do coeficiente de expansão $\alpha_i$ ao longo de três eixos (a, b e c) para o TGS [25].	26
Figura 2.4 Mecanismos de polarização [30].	30
Figura 2.5 Amostra de um cristal biaxial ( $i \neq j \neq k$ ) com a propagação do laser ao longo do eixo $j$ .	44
Figura 3.1 Diferentes arranjos para o óxido de telúrio [37].	46
Figura 3.2 Estrutura da L-arginina HCl vista do plano (010). As linhas pontilhadas são pontes de hidrogênio [51].	49
Figura 3.3 Molécula da L-arginina [52].	49
Figura 3.4 Orientações cristalográficas dos cristais de LAHCl (a) e LAHCl:Fe (b).	50
Figura 3.5 LAHCl cortada em diferentes eixos.	51
Figura 3.6 Estrutura do Sal de Rochelle na fase paraelétrica [60].	53
Figura 3.7 Orientações do Sal de Rochelle. O eixo a está perpendicular ao b.	54
Figura 3.8 Cristal biaxial SR cortado em diferentes eixos.	55
Figura 3.9 Orientações do TGS determinadas por Raios-X. O feixe laser incidente é $S//(-1\ 0\ 1)$ .	57
Figura 3.10 Propagação do laser ao longo do plano (-1 0 1) do TGS.	57
Figura 3.11 Representação da estrutura cristalina do SBN [74].	59
Figura 3.12 Propagação do laser ao longo do eixo c e b da amostra SBN:Nd <sup>3+</sup> .	62
Figura 3.13 Diagrama esquemático da montagem. No detalhe (a): plano do fotodiodo e padrão de franjas.	63
Figura 3.14 (a) Amostra perfurada, colocada entre duas lamínulas de vidro, e as reflexões que ocorrem na superfície das lamínulas. No detalhe: Padrão de interferência no fotodiodo. (b) Suporte onde é fixado o conjunto: amostra+lamínulas.	65
Figura 3.15 Montagem experimental para o índice de refração usando um interferômetro de Michelson-Morley modificado (L1 e L2: lentes, M1 e M2: espelhos e BS: divisor de feixe).	68
Figura 3.16 Número de franjas (N) em função do ângulo de rotação ( $\theta$ ) medido para o vidro telureto. A curva representa o ajuste usando a Equação 3.22	69
Figura 3.17 Montagem experimental para as medidas de $C_p$ . Em detalhe o calorímetro.	70
Figura 3.18 Formação da lente térmica convergente e divergente na amostra. Parâmetro termo-óptico $dS/dT$ da amostra no comprimento de onda do laser de prova.	72
Figura 3.19 Transiente de sinal de lente térmica (a) convergente e (b) divergente.	72
Figura 3.20 Montagem experimental para a espectroscopia de lente térmica.	73
Figura 4.1 Densidade e índice de refração ( $\lambda = 632,8\text{ nm}$ ) em função da composição (% mol de TiO <sub>2</sub> ). A incerteza da medida da densidade é $\pm 0,008$ e para o índice de refração 0,002.	74
Figura 4.2. Polarizabilidade eletrônica ( $\lambda = 632,8\text{ nm}$ ) em função da composição (% mol de TiO <sub>2</sub> ).	75



Figura 4.3. Índice de refração não linear ( $n_2$ ) em função do índice de refração linear ( $n$ ) para diferentes vidros teluretos [92]. .....	76
Figura 4.4. Calor específico em função da temperatura para amostras de telureto com diferentes concentrações de óxido de titânio e DSC para as amostras TL 10 e TL 15. As setas indicam a posição de $T_g$ para cada amostra. A incerteza no $C_p$ é de $\pm 0,02 \text{ J/gK}$ . ..	78
Figura 4.5. Coeficiente térmico do caminho óptico ( $dS/dT$ ) em função da temperatura para diferentes concentrações de $\text{TiO}_2$ . As setas indicam as temperaturas máximas para as diferentes concentrações de $\text{TiO}_2$ . Detalhe: temperatura dos máximos e $T_g$ (obtidos dos dados de $C_p$ e DSC) em função da concentração de $\text{TiO}_2$ .....	80
Figura 4.6 (a) Coeficiente térmico do caminho óptico, $dS/dT$ , e (b) coeficiente de expansão térmica, $\alpha$ , em função da temperatura para o vidro TL00. As setas indicam a posição de $T_g$ . No detalhe mostramos os valores de $\alpha$ próximo à temperatura ambiente. ....	82
Figura 4.7 (a). Coeficiente térmico do índice de refração e (b) coeficiente térmico da polarizabilidade eletrônica para o TL00. ....	82
Figura 4.8 Curvas de DSC e TG a LAHCl e LAHCl:Fe em atmosfera $\text{N}_2$ . Taxa de aquecimento $10^\circ \text{C}/\text{min}$ .....	86
Figura 4.9. Curva de DTA realizado na LAHCl: Fe, atmosfera (ar) estática e taxa de aquecimento $1,5^\circ \text{C}/\text{min}$ . ....	87
Figura 4.10 (a) Interferograma da LAHCl: Fe com ( $\vec{E} // b$ ) e ( $\vec{S} \perp ab$ ) e (b) posição dos máx. e mín. de interferência em função da temperatura. Taxa de aquecimento $1^\circ \text{C}/\text{min}$ . ....	89
Figura 4.11 Transiente de lente térmica da LAHCl:Fe. Sinal de lente térmica divergente, mostrando que o $dS/dT$ é negativo. ....	90
Figura 4.12 Curvas de $dS/dT$ em função da temperatura com o $\vec{E} // a$ , $\vec{E} // b$ e $\vec{E} // c$ da amostra LAHCl e para as direções $\vec{E} // b$ e $\vec{E} // c$ da amostra LAHCl:Fe. O erro é de $\pm 1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ . ....	91
Figura 4.13 Valores de $dS/dT$ em função da temperatura para diferentes comprimentos de onda e para as direções $\vec{E} // b$ e $\vec{E} // c$ ( $\vec{S} \perp bc$ ) do cristal LAHCl: Fe.....	93
Figura 4.14 Valores de $dS/dT$ , em função da temperatura, para LAHCl pura em dois comprimentos de onda no visível. ....	94
Figura 4.15 Coeficiente de expansão $\alpha_{\perp bc}$ em função da temperatura do monocristal LAHCl. As linhas tracejada (azuis) correspondem a regressões lineares para $T < 300 \text{ K}$ e $T > 310 \text{ K}$ . A linha vermelha é apenas um guia visual.....	95
Figura 4.16 Coeficiente térmico do índice de refração para $\vec{E} // b$ e $\vec{E} // c$ em função da temperatura para a amostra de LAHCl. ....	96
Figura 4.17 Valores de $C_p$ em função da temperatura para a LAHCl: Fe. ....	98
Figura 4.18. Transiente de lente térmica para o SR. Sinal de lente térmica convergente. ....	101
Figura 4.19 Valores de $dS/dT$ em função da $T - T_c^s$ para os diferentes eixos do Sal de Rochelle. ....	102
Figura 4.20 Coeficiente de expansão térmico $\alpha$ em função da temperatura nas direções c e (110) para a amostra de SR. ....	103
Figura 4.21 Curvas do $dn/dT$ em função da temperatura para o campo elétrico orientado nos eixos do cristal SR. ....	105
Figura 4.22 $dS/dT$ em função da temperatura para a amostra de TGS puro nas direções $\vec{E} // b$ e $\vec{E} \perp b$ .....	107

Figura 4.23 Diferença entre os $dS/dT$ nas direções $\vec{E} // b$ e $\vec{E} \perp b$ em função da temperatura para a amostra de TGS. ....	109
Figura 4.24 Medida de $C_p$ em função da temperatura para a amostra de TGS. ....	110
Figura 4.25. Coeficiente térmico do caminho óptico com a propagação do laser $\vec{S} \perp ab$ e o campo elétrico $\vec{E} // a$ e $\vec{E} // b$ para o SBN:Nd <sup>3+</sup> . As medidas foram realizadas “aquecendo” e “resfriando” .....	112
Figura 4.26 Interferograma do SBN:Nd <sup>3+</sup> para a direção $\vec{E} // a$ ( $\vec{S} \perp ab$ ). No detalhe: o intervalo de temperatura referente a inversão do sinal de $dS/dT$ .....	113
Figura 4.27 Curvas de $(dS/dT)_{E//a}$ e $(dS/dT)_{E//c}$ com o $\vec{S} \perp ac$ no processo de aquecimento e resfriamento do SBN: Nd <sup>3+</sup> . ....	114
Figura 4.28 Diferença entre os $dS/dT$ nas direções $\vec{E} // c$ e $\vec{E} // a$ com $\vec{S} \perp ac$ em função da temperatura para o SBN:61. ....	115
Figura 4.29 Comparação da diferença entre os $dS/dT$ nas direções $\vec{E} // c$ e $\vec{E} // a$ ( $\vec{S} \perp ac$ ) com medidas de $C_p$ em função da temperatura para o SBN:61. ....	116
Figura 4.30 Birrefringência ( $n_c - n_a$ ) em função da temperatura para o SBN:Nd <sup>3+</sup> (SBN:61). No detalhe: dados da literatura para o Ba <sub>0.4</sub> Sr <sub>0.6</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>6</sub> (SBN:60) [75]. ....	118
Figura 4.31 Constante dielétrica ( $\epsilon$ ), polarização espontânea reversível ( $P_r$ ) e coeficiente piroelétrico em função da temperatura [75]. ....	120
Figura A1 Curvas do $dS/dT$ em função da temperatura com o campo elétrico nas direções $\vec{E} // b$ e $\vec{E} // c$ da LAHCl:Fe. Método 1 – amostra presa e método 2 – amostra livre. O erro é de $\pm 1 \times 10^{-6} K^{-1}$ . ....	125
Figura A2 Valores de $dS/dT$ em função da temperatura para os eixos $\vec{E} // b$ e $\vec{E} // c$ da amostra L-arg. HCl. Método 1 – amostra presa e Método 2 – amostra livre. O erro é de $\pm 1 \times 10^{-6} K^{-1}$ .....	127
Figura B.1 Montagem experimental para as medidas de $C_p$ . Em detalhe o calorímetro. ....	129
Figura B.2 Curvas características do decaimento térmico para o substrato e o sistema substrato + alumínio. ....	131
Figura C.1– Placa plano paralela iluminada por um feixe de luz ilustrando a reflexão e a formação de franjas de interferência num ponto P. ....	135
Figura C.2 – Placa plana paralela iluminada por um feixe de luz ilustrando a reflexão de múltiplos feixes: as franjas de interferência são formadas no ponto P. ....	137
Figura C.3- Interferência de dois feixes de intensidades diferentes, feixes de intensidades iguais e múltiplos feixes. ....	139

# Lista de Tabelas

Tabela 1 Classificação dos cristais de acordo com os tensores $\eta$ [35].	41
Tabela 2 Propriedades termo-ópticas dos vidros teluretos dopados com diferentes concentrações de $\text{TiO}_2$ . Valores medidos e calculados em temperatura ambiente.	85
Tabela 3: Coeficientes Piezelétricos da L-arginina $\text{HCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ [ALMEIDA <i>et al.</i> , 2003, ALMEIDA <i>et al.</i> , 2006] e L-arginina $-\text{HCl} \cdot \text{H}_2\text{O} : \text{Fe}$ .	93
Tabela 4 Propriedades termo-ópticas, na temperatura ambiente, obtidas para a L-arg. $\text{HCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ pura e dopada com $\text{Fe}^{3+}$ ( $\text{LAHCl}:\text{Fe}$ ) nas diferentes direções cristalográficas.	99
Tabela 5 Quantidades físicas determinadas e calculadas para o Sal de Rochelle nas diferentes direções cristalográficas.	106

## Lista de Símbolos

$C_P$	Calor específico a pressão constante
$C_V$	Calor específico a volume constante
$C_D$	Calor específico de Debye
$s$	Caminho óptico
$\vec{E}$	Campo elétrico
$C_s$	Capacitância térmica do sistema
$\alpha$	Coefficiente de expansão térmica linear
$\beta$	Coefficiente de expansão térmica volumétrica
$F$	Coefficiente de Finesse
$\xi$	Coefficiente de Grüneisen
$\phi$	Coefficiente térmico da polarizabilidade eletrônica
$(dS/dT)_{IO}$	Coefficiente térmico do caminho óptico-Interferometria Óptica
$dn/dT$	Coefficiente térmico do índice de refração
$\kappa$	Condutância efetiva
$K$	Condutividade térmica
$k_B$	Constante de Boltzmann
$\chi$	Constante de compressibilidade
$\epsilon$	Constante dielétrica
$\rho$	Densidade de massa
$\Delta T_{sr}$	Diferença de temperatura entre o substrato e o reservatório
$D$	Difusividade térmica
$U$	Energia interna
$L$	Espessura
$\vec{F}$	Força restauradora
$\omega$	Frequência angular do campo de oscilação
$\omega_0$	Frequência de ressonância
$\omega_i$	Frequência vibracional
$n$	Índice de refração linear
$m$	Massa do elétron

$\vec{p}$	Momento de dipolo elétrico
$N_m$	Número de Avogrado
N	Número de moléculas por unidade de volume
$\zeta$	Parâmetro de amortecimento
$\mu$	Permeabilidade magnética
W	Peso molecular
T	Temperatura
$\gamma_a$	Polarizabilidade atômica
$\gamma_d$	Polarizabilidade dipolar
$\gamma_e$	Polarizabilidade eletrônica
$\gamma_i$	Polarizabilidade interfacial
$\gamma$	Polarizabilidade molecular induzida média do meio
$\vec{P}$	Polarização
$P_{abs}$	Potência absorvida
A	Refratividade molar
$\eta$	Susceptibilidade dielétrica
$T_c$	Temperatura de Curie
$\theta_D$	Temperatura de Debye
$T_g$	Transição vítrea
c	Velocidade da luz
v	Vetor de Poynting

# Sumário

Resumo .....	VI
Abstract.....	VII
Lista de Figuras .....	VIII
Lista de Tabelas .....	XI
Lista de Símbolos .....	XII
1. Capítulo 1- Introdução.....	16
2. Capítulo 2 – Fundamentos teóricos .....	20
2.1. Coeficiente térmico do caminho óptico ( $dS/dT$ ) .....	20
2.2. Coeficiente de expansão térmica linear ( $\alpha$ ).....	22
2.3. Índice de refração linear ( $n$ ) e a Polarizabilidade ( $\gamma$ ).....	28
2.4. Coeficiente térmico do índice de refração ( $dn/dT$ ).....	37
2.5. Índice de refração ( $n$ ) e o coeficiente térmico do índice de refração ( $dn/dT$ ) num meio anisotrópico. ....	40
2.6. Coeficiente térmico do caminho óptico ( $dS/dT$ ) em um meio anisotrópico.....	44
3. Capítulo 3 - Materiais e Métodos .....	46
3.1. Amostras vítreas .....	46
3.1.1. Vidros Teluretos .....	46
3.2. Amostras monocristalinas. ....	48
3.2.1. L-Arginina Hidroclorídrica Monohidratada (LAHCl). ....	48
3.2.1.1. Orientação, corte e polimento.....	50
3.2.2. Tartarato de Sódio e Potássio TetraHidratado (Sal de Rochelle) .....	52
3.2.2.1. Orientação, corte e polimento.....	54
3.2.3. Sulfato de Triglicina (TGS).....	56
3.2.4. Niobato de Estrôncio Bário (SBN:Nd <sup>3+</sup> ).....	58
3.3. Métodos .....	63
3.3.1. Interferometria óptica de múltiplas reflexões.....	63
3.3.1.1. As medidas de $dS/dT$ e $\alpha$ .....	65
3.3.2. Medidas Complementares .....	68
3.3.2.1. Índice de Refração .....	68
3.3.2.2. Densidade .....	69
3.3.2.3. Calor Específico .....	69
3.3.2.4. Espectroscopia de Lente Térmica.....	71
3.3.2.5. Análises Térmicas.....	73
4. Capítulo 4 - Resultados e Discussões .....	73
4.1. Resultados para o vidroTelureto.....	74
4.2. Resultados para as amostras de LAHCl .....	86
4.3. Resultados para o Sal de Rochelle.....	100
4.4. Resultados para o TGS .....	107
4.5. Resultados para o SBN: Nd <sup>3+</sup> .....	111
5. Capítulo 5 – Conclusão .....	121
5.1. Perspectiva de trabalhos futuros .....	124
Apêndice A .....	125
Apêndice B .....	128
Apêndice C .....	132
Referências Bibliográficas.....	140

## **Capítulo 1- Introdução**

O estudo detalhado de alguns cristais dielétricos tem revelado muitas observações peculiares que são interessantes não somente do ponto de vista da teoria dielétrica, mas também da cristalografia, termodinâmica, cristal-química e por último, mas não menos importantes, das aplicações práticas no campo da engenharia elétrica. Esses cristais podem manifestar um fenômeno chamado ferroeletricidade, pelo qual apresentam uma polarização elétrica espontânea, além de efeitos de histerese na relação entre deslocamento dielétrico e campo elétrico. Tal comportamento é notado em certas regiões de temperatura delimitada pelas temperaturas de transição (ou Curie), acima das quais os cristais não são mais ferroelétricos, e deste modo, exibem comportamento dielétrico normal.

Algumas das propriedades físicas mais importantes de cristais ferroelétricos são os altos coeficientes piezelétricos e eletro-ópticos os quais possuem várias aplicações. No caso do efeito piezelétrico, quando aplicamos um “stress” mecânico num cristal não centro simétrico [1], isso ocasiona o deslocamento de íons de suas posições de equilíbrio, gerando um momento elétrico, isto é, uma polarização elétrica. O outro fenômeno é o eletro-óptico [2], no qual ao aplicarmos um campo elétrico estático num cristal temos uma mudança na susceptibilidade óptica do meio, e, conseqüentemente, no índice de refração. O grande interesse nesta propriedade física é devido à aplicação em moduladores eletro-óptico ou acusto-ópticos e em numerosos dispositivos laser. Em muitas aplicações é necessário modular a amplitude, a fase, a frequência ou a direção de um feixe laser em alta velocidade. O efeito eletro-óptico é um excelente método para realizar estes trabalhos devido à rápida reposta e precisão. No caso da maioria dos cristais, devemos escolher uma das orientações cristalográficas antes de modular a amplitude, a fase, a frequência ou direção do feixe laser incidente, pois a magnitude destas variáveis varia com a direção do

campo aplicado. Já no caso de vidros, tais variáveis independem da direção do campo elétrico aplicado.

A frente de onda do laser que atravessa um material sofre a influência da variação térmica do caminho óptico, resultando na defasagem da frente de onda que pode ser descrita pelo coeficiente térmico do caminho óptico ( $dS/dT$ ). O  $dS/dT$  depende de vários parâmetros físicos: índice de refração ( $n$ ), coeficiente de expansão térmica linear ( $\alpha$ ), polarizabilidade eletrônica ( $\gamma_e$ ) e o coeficiente térmico do índice de refração ( $dn/dT$ ), que no caso dos cristais depende da direção cristalográfica. Assim, é importante conhecer a anisotropia neste parâmetro físico, principalmente em cristais ferroelétricos.

Entre os cristais ferroelétricos que figuram este trabalho estão os orgânicos: L-arginina hidrocloreídica monohidratada (LAHCl), Tartarato de Sódio e Potássio TetraHidratado (Sal de Rochelle) e Sulfato de Triglicina (TGS); e o cristal inorgânico Niobato de Estrôncio Bário dopado com neodímio (SBN:Nd<sup>3+</sup>).

No caso dos materiais vítreos, como os vidros teluretos, o parâmetro  $dS/dT$  é de extrema importância quando usado em aplicações ópticas, como janelas de laser, geração de segundo e terceiro harmônico e laser de alta potência. Estes sistemas requerem valores mínimos de  $dS/dT$  afim de evitar efeitos indesejáveis, como a lente térmica [3]. Um número grande de sistemas trabalha em alta temperatura, por isso é importante ter informações sobre este parâmetro num amplo intervalo de temperaturas, principalmente para os vidros teluretos, que exibem mudanças estruturais quando aquecidos até próximo à temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) [4-7].

Para medir  $dS/dT$  em função da temperatura pode-se usar a interferometria óptica, que se mostra uma excelente técnica para se estudar não somente este parâmetro, mas também outras propriedades como expansão térmica linear em função da temperatura, índice de refração em função do comprimento de onda, os coeficientes térmicos do índice



de refração e polarizabilidade eletrônica de materiais transparentes e semi-transparentes como, por exemplo, vidros, cristais orgânicos e inorgânicos. Assim, isso se tornou uma das motivações para este trabalho: aplicarmos a interferometria óptica de múltiplas reflexões e o interferômetro de Michelson modificado para o estudo destas propriedades e também das transições de fase ferroelétricas e vítreas avaliando as propriedades termo-ópticas de materiais monocristalinos e vítreos, respectivamente.

Este trabalho tem por objetivo caracterizar e entender como a substituição do  $\text{Li}_2\text{O}$  pelo  $\text{TiO}_2$  nos vidros teluretos:  $80\text{TeO}_2 \cdot (20-x)\text{Li}_2\text{O} \cdot x\text{TiO}_2$  influencia suas propriedades físicas e suas temperaturas de transições vítreas. Outro objetivo é estudar a anisotropia nas propriedades termo-ópticas e transições ferroelétricas de sistemas monocristalinos. Para ambos os objetivos utilizamos os métodos de interferometria óptica, calorimetria de relaxação térmica, densimetria, análise térmica diferencial (DTA), calorimetria diferencial de varredura (DSC), análise termogravimétrica (TG) e espectroscopia de lente térmica (ELT). Na primeira parte do trabalho estudamos os vidros teluretos com composição molar dada por:  $80\text{TeO}_2 \cdot (20-x)\text{Li}_2\text{O} \cdot x\text{TiO}_2$  com  $x = 0; 5; 10$  e  $15$  %mol de  $\text{TiO}_2$  onde as propriedades de índice de refração ( $\lambda = 632,8$  nm), densidade de massa ( $\rho$ ) e polarizabilidade eletrônica ( $\gamma_e$ ) foram determinadas em temperatura ambiente. Calor específico a pressão constante ( $C_p$ ), coeficiente térmico do caminho óptico ( $dS/dT$ ), coeficiente de expansão térmico linear ( $\alpha$ ), coeficiente térmico do índice de refração ( $dn/dT$ ) e coeficiente térmico da polarizabilidade eletrônica ( $\varphi$ ) no intervalo de temperatura entre 300 e 600 K. Na segunda parte estudamos os sistemas monocristalinos LAHCl puro e dopado com  $\text{Fe}^{3+}$  (LAHCl: Fe), o Sal de Rochelle ( $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), o TGS ( $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_3\text{H}_2\text{SO}_4$ ) e o SBN ( $\text{Sr}_{0,61}\text{Ba}_{0,39}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ) dopado com  $\text{Nd}^{3+}$ .

O primeiro cristal analisado foi a LAHCl, na qual a partir dos resultados da análise térmica (DSC/TG e DTA) pudemos observar várias transições de fase associadas à “perda”

de água estrutural. As medidas de  $dS/dT$  e  $\alpha$  neste sistema foram limitadas ao intervalo de temperatura entre 288 e 333K. Também foram realizadas medidas de  $dS/dT$  em diferentes comprimentos de onda da radiação laser incidente. A partir destes resultados foram determinados os valores de  $dn/dT$  em função da temperatura e feita uma análise qualitativa sobre  $\varphi$ . O calor específico ( $C_p$ ) para LAHCl: Fe foi medido no intervalo de 300 a 455K.

Para o Sal de Rochelle foram determinados  $dS/dT$  e  $dn/dT$  para o campo elétrico do laser nas três direções cristalográficas a, b e c; e o coeficiente de expansão linear ao longo das direções cristalográficas 001 ( $\alpha_c$ ) e 110 ( $\alpha_{110}$ ), no intervalo de temperatura entre 288 e 318K.

Para os cristais TGS e SBN (dopado com  $Nd^{3+}$ ) foram estudados os coeficientes térmicos do caminho óptico, diferença de  $dS/dT$  entre o eixo de polarização espontânea de cada cristal e diferentes eixos cristalográficos, e o calor específico em função da temperatura, na região próxima da transição de fase ferroelétrica para a fase paraelétrica.

## 2. Capítulo 2 – Fundamentos teóricos

### 2.1 Coeficiente térmico do caminho óptico ( $dS/dT$ )

O coeficiente térmico do caminho óptico ( $dS/dT$ ) é o parâmetro termo-óptico que descreve a variação da fase da frente de onda da radiação eletromagnética ao transpor um meio submetido à variação térmica. Seu estudo é muito importante para caracterização de materiais com aplicações em óptica como, por exemplo, moduladores eletro-ópticos e acusto-ópticos, proporcionando o conhecimento do índice de refração linear ( $n$ ), coeficiente de expansão térmica linear ( $\alpha$ ), coeficiente térmico do índice de refração ( $dn/dT$ ), coeficiente térmico da polarizabilidade eletrônica ( $\phi$ ) e a anisotropia óptica, que têm relevância na pesquisa da física de estado sólido. O estudo destas propriedades pode auxiliar no desenvolvimento de novos materiais ópticos, a partir dos cristais modificados, procurando otimizar as propriedades já conhecidas [8].

Particularmente em aplicações como laser de estado sólido, o  $dS/dT$  descreve a distorção do feixe de laser induzida pela mudança de temperatura do meio ativo. Assim, um  $dS/dT$  mínimo é desejável nestes sistemas ópticos. Por outro lado,  $dS/dT$  grande é necessário para outras aplicações, tais como dispositivos fotônicos e chaves ópticas [9, 10].

Medidas de  $dS/dT$  podem ser realizadas usando vários métodos, tais como interferômetros ópticos [11-14] e a espectroscopia de lente térmica (ELT) [15, 16]. É preciso salientar que o  $dS/dT$  depende do caminho percorrido pela radiação eletromagnética na montagem utilizada. Assim, diferentes técnicas podem apresentar  $dS/dT$  diferentes. Isso é consequência do fato deste parâmetro depender das propriedades intrínsecas do material como  $\alpha$ ,  $n$ ,  $dn/dT$  e também da maneira como a variação térmica ( $dT$ ) é gerada no material.

No caso de o calor ser gerado por um feixe de laser, produzindo calor somente em uma “linha”, o material sofre aquecimento não uniforme, dependendo do perfil do laser, acarretando “stress”-óptico, o qual deve ser incluído no cálculo da variação do caminho óptico [17]. Do contrário, ou seja, se o aquecimento for uniforme e o material puder expandir-se livremente, o “stress”-óptico não existirá.

Matematicamente, o caminho óptico pode ser definido como a integral de linha do índice de refração [18]:

$$s = \int_C n dl, \quad (2.1)$$

Com  $dl$  sendo o elemento infinitesimal da espessura do meio óptico. Considerando um sistema simples, no qual um feixe transpõe uma placa isotrópica, transparente, de espessura  $L$  e índice de refração  $n$  uniforme, o caminho óptico pode ser escrito como:

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

Ao derivarmos o comprimento do caminho óptico do sistema em relação à temperatura  $T$  obtemos o coeficiente térmico do caminho óptico. Uma importante informação a ressaltar é que tanto o índice de refração quanto a espessura são dependentes da temperatura. Assim, obtemos:

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

Dividindo a Equação (2.3) por  $L$ , temos:

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

Definindo  $\frac{dS}{dT} = \frac{1}{L} \frac{ds}{dT}$  e usando o coeficiente de expansão térmico linear

$\alpha = \frac{1}{L} \frac{dL}{dT}$ , podemos reescrever a Equação (2.4) como:

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

Deste modo, verificamos que a variação no comprimento do caminho óptico induzida por uma variação térmica do sistema, depende do índice de refração, do coeficiente de expansão térmica e do coeficiente térmico do índice de refração.

## 2.2 Coeficiente de expansão térmica linear ( $\alpha$ )

Um material sólido, líquido ou gasoso submetido a uma variação térmica sofre uma variação volumétrica. Esta expansão ou contração corresponde a uma variação do espaçamento inter-atômico médio do material. No caso de materiais cristalinos, a expansão térmica origina-se na interação dos elementos constituintes como uma excitação anarmônica das vibrações de rede. Uma das principais aplicações do estudo da expansão térmica em materiais sólidos é a análise de transições de fases estruturais [19], transições paraelétrica-ferroelétrica e transições vítreas [20].

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

No caso de sólidos isotrópicos, o coeficiente de expansão térmico volumétrico é dado por [21]:

$$\beta = \frac{1}{V} \left( \frac{dV}{dT} \right)_P \quad (2.6)$$

Considerando a relação termodinâmica [21]:

$$\left( \frac{dP}{dT} \right)_V \left( \frac{dT}{dV} \right)_P \left( \frac{dV}{dP} \right)_T = -1 \quad (2.7)$$

e a definição da “constante de compressibilidade” [21]:

$$\chi = -\frac{1}{V} \frac{dV}{dP}, \quad (2.8)$$

e substituindo as Equações (2.7) e (2.8) em (2.6), obtemos:

$$\beta = \chi \left( \frac{dP}{dT} \right)_V \quad (2.9)$$

A derivada  $(dP/dT)_V$  pode ser calculada usando a Equação de estado de Mie-Grüneisen [21],  $P(T, V) = P(0, V) + \xi U/V$  onde  $U$  é a energia interna e  $\xi$  é o parâmetro de Grüneisen dado por:

$$\xi = \sum_i -\frac{\partial \ln \omega_i}{\partial \ln V}, \quad (2.10)$$

o qual mede a variação das frequências dos modos vibracionais ( $\omega_i$ ) com a variação do volume. Assim:

$$\left( \frac{dP}{dT} \right)_V = \frac{\xi}{V} \left( \frac{dU}{dT} \right)_V = \frac{\xi}{V} C_V \quad (2.11)$$

Onde  $C_V$  é o calor específico a volume constante.

Em primeira aproximação para sólidos, podemos considerar que a densidade de estados de fônons é dada pelo modelo de Debye, de modo que  $\xi = -\frac{1}{\theta_D} \left( \frac{d\theta_D}{dV} \right)$ , na qual  $\theta_D$  é a temperatura de Debye. Podemos tomar o calor específico segundo modelo de Debye, de modo que:

$$\beta = \frac{\chi \xi}{V} C_D. \quad (2.12)$$

Como  $\chi$  e o parâmetro de Grüneisen são praticamente independentes da temperatura, o coeficiente de expansão térmica varia do mesmo modo que o calor específico  $C_D$ , que é dado por [21]:

$$C_D = \frac{dU_D}{dT} = 9N_m k_B \left( \frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad (2.13)$$

Onde  $N_m$  é o número de Avogrado,  $k_B$  é a constante de Boltzmann.

Nos limites termodinâmicos para o calor específico  $C_D$ , temos:

$$\begin{aligned} C_D &\sim T^3, & T &\rightarrow 0 \\ C_D &\sim \text{constante}, & T &\gg \Theta_D \end{aligned}$$

Conseqüentemente, o coeficiente de expansão térmica é:

$$\begin{aligned} \beta &\sim T^3, & T &\rightarrow 0 \\ \beta &\sim \text{constante}, & T &\gg \Theta_D \end{aligned}$$

Na Figura 2.1 mostramos o calor específico em função da temperatura para o Alumínio e na Figura 2.2 mostramos o coeficiente de expansão térmico volumétrico para o Alumínio, no qual podemos observar a mesma dependência com a temperatura.

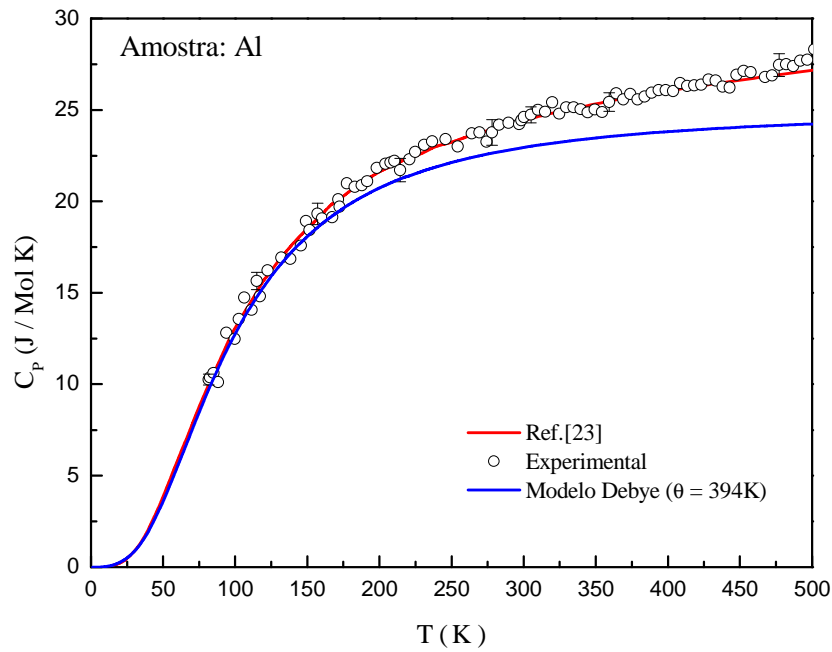


Figura 2.1 Comparação entre o calor específico (pressão constante) em função da temperatura para o Alumínio (—) e o obtido a partir do modelo de Debye usando  $\theta_D = 394K$  [22]. Os dados experimentais foram obtidos da referência [23] (—) e medidos no calorímetro de relaxação térmica em nosso laboratório (o) [20].

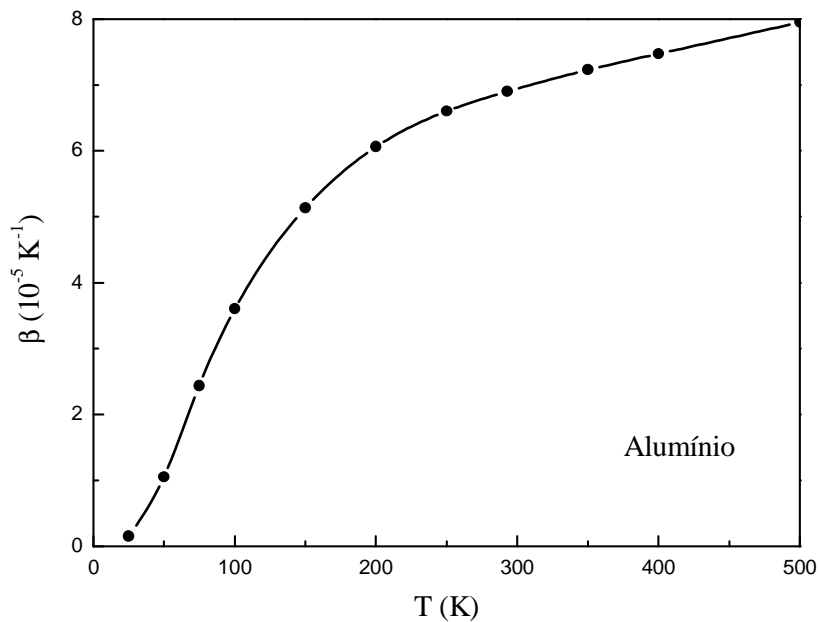


Figura 2.2 Coeficiente de expansão térmico volumétrico em função da temperatura para o Alumínio [24].



Num sistema anisotrópico, como no caso dos cristais biaxiais, a anisotropia estrutural se reflete no coeficiente de expansão térmica. Para uma dada temperatura, o cristal apresenta diferentes valores para  $\alpha$ , isto é, depende da direção para a qual a expansão térmica é medida. A Figura 2.3 mostra o coeficiente de expansão térmica para os eixos **a**, **b** e **c**, em função da temperatura, para o monocristal sulfato de triglicina (TGS =  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ ) $_3\text{H}_2\text{SO}_4$ ). O efeito de anisotropia pode ser claramente observado nos eixos **a** ou **b** em relação ao eixo **c** [25].

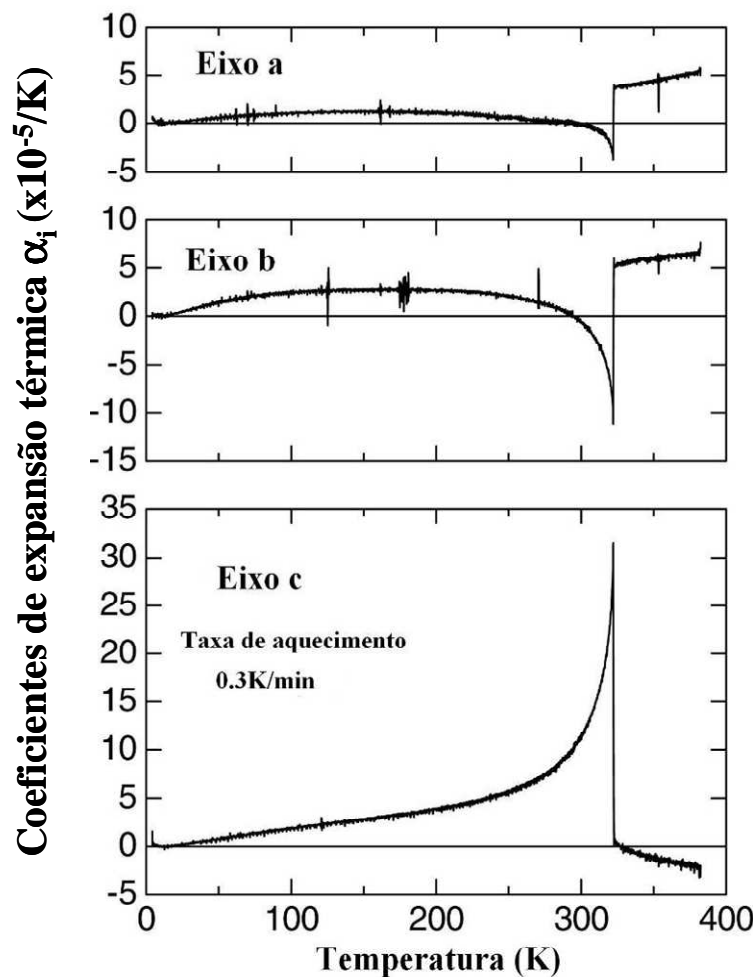


Figura 2.3 Dependência da temperatura do coeficiente de expansão  $\alpha_i$  ao longo de três eixos (a, b e c) para o TGS [25].

Na Figura 2.3, podemos observar a ocorrência de um “salto” no valor do coeficiente térmico em todas as direções, o qual reflete a transição da fase ferroelétrica para a fase paraelétrica ( $T_c = 323\text{K}$ ), mostrando a aplicabilidade desta medida em estudos de transições de fases, como mencionado anteriormente.

É interessante observar também que para regiões de temperatura próxima à transição de fase obtemos valores de  $\alpha$  negativos, apesar de o coeficiente de expansão térmica volumétrica permanecer sempre positivo.

Coefficientes de expansão térmica linear negativos têm sido encontrados em diferentes materiais como, por exemplo, em vários metais a baixas temperaturas [26], em cristais fluoretos como  $\text{LiSrAlF}_6$  [27] e  $\text{LiSrGaF}_6$  [28] e em grafite “pyrolytic” [29], que possui um coeficiente de expansão térmico negativo para a direção perpendicular ao eixo  $c$ . Tal comportamento tem sido atribuído ao efeito de reorientação da estrutura cristalina [11], por rotações das estruturas que compõem a cela unitária ou deslocamento (translação) dos átomos constituintes, provocando a mudança de simetria e conseqüente mudança de estrutura. No caso particular do TGS, sua estrutura cristalina é monoclinica, grupo espacial  $P_{21}$ , abaixo da temperatura de Curie ( $T_c$ ) e transforma-se para o grupo centro-simétrico  $P_{21/m}$  na fase paraelétrica [25].

Como vimos na secção anterior, o coeficiente térmico do caminho óptico é diretamente proporcional ao coeficiente de expansão. Portanto, todos estes efeitos devem se refletir também no comportamento térmico de  $dS/dT$ .

Outro fato importante é que com a mudança das distâncias inter-atômicas através da expansão térmica, ocorre a variação do campo elétrico interno e conseqüente alteração na polarizabilidade, o que resulta na variação no índice de refração que estudaremos a seguir.

### 2.3 Índice de refração linear ( $n$ ) e a Polarizabilidade ( $\gamma$ )

Quando a radiação eletromagnética atravessa um meio gasoso, líquido ou sólido, a intensidade e a polarização da radiação podem sofrer mudanças. A principal razão dessas mudanças é a absorção dos meios, que leva a uma atenuação da intensidade da radiação. Outras causas são a refração e a reflexão no limite dos meios, que influenciam na direção de propagação das ondas. A quantidade de luz refletida e o ângulo de desvio em relação à direção original dependem do índice de refração do meio, o qual depende do comprimento de onda, fenômeno conhecido como dispersão.

O índice de refração ( $n$ ) de um meio isotrópico pode ser definido como a razão entre a velocidade de propagação da radiação eletromagnética no vácuo ( $c$ ) e no meio ( $v$ ).

$$n = \frac{c}{v} \quad (2.14)$$

Outra forma de escrevermos o índice de refração é utilizar as equações de Maxwell em que  $n$  é dado em termo da constante dielétrica  $\epsilon$  e permeabilidade magnética  $\mu$  [18]:

$$n = \sqrt{\epsilon\mu} \quad (2.15)$$

Nos materiais dielétricos, isotrópicos e não magnéticos,  $\mu \approx 1$  e a Equação (2.15) é escrita como:

$$n = \sqrt{\epsilon}. \quad (2.16)$$

O entendimento da dependência do índice de refração com a temperatura e frequência pode ser obtido analisando as relações microscópicas dos materiais dielétricos, como a polarizabilidade, a susceptibilidade dielétrica e sua dependência com o campo elétrico.

Microscopicamente, um dielétrico sob ação de um campo elétrico está sujeito a uma combinação de dois fatores: *i*) os momentos de dipolo sofrem ação de forças elétricas que causam torques, que orientam os vetores momento de dipolo na mesma direção e sentido que o campo externo aplicado, fazendo com que a energia potencial de interação seja minimizada; e *ii*) caso o material não possua momentos de dipolo intrínsecos, o campo externo pode produzir dipolos elétricos induzidos. Os mecanismos básicos de polarização [30] podem ser divididos em:

- *Polarização eletrônica*: o campo externo atua sobre a nuvem eletrônica e esta sofre uma distorção em relação ao núcleo resultando no aparecimento de momentos de dipolos induzidos;
- *Polarização atômica*: átomos de diferentes tipos formam moléculas, normalmente não compartilhando seus elétrons simetricamente, e as nuvens eletrônicas se deslocam de forma excêntrica em torno dos átomos com maior poder de polarização. Deste modo os átomos adquirem cargas de polaridades opostas que provocam deslocamentos nas suas posições de equilíbrio;
- *Polarização dipolar ou polarização de orientação*: a distribuição assimétrica de cargas entre átomos distintos que constituem as moléculas gera o surgimento de momentos de dipolo permanentes, mesmo na ausência de campo elétrico externo. Agora, ao aplicarmos um campo macroscópico, os momentos sofrem ação de um torque que tendem a orientá-los na direção do campo, produzindo assim uma polarização macroscópica;
- *Polarização interfacial*: quando portadores de carga que podem migrar de um ponto ao outro dentro de um material são impedidos de se locomoverem por estarem presos à estrutura do material ou nas interfaces, ou por não conseguirem se descarregar livremente, ou então quando eles são substituídos por eletrodos, há o

surgimento de cargas espaciais que provocam uma distorção do campo médio macroscópico, aumentando a capacitância do material. Um exemplo disso são os capacitores.

Uma ilustração dos mecanismos de polarização apresentados é mostrada na Figura 2.4.

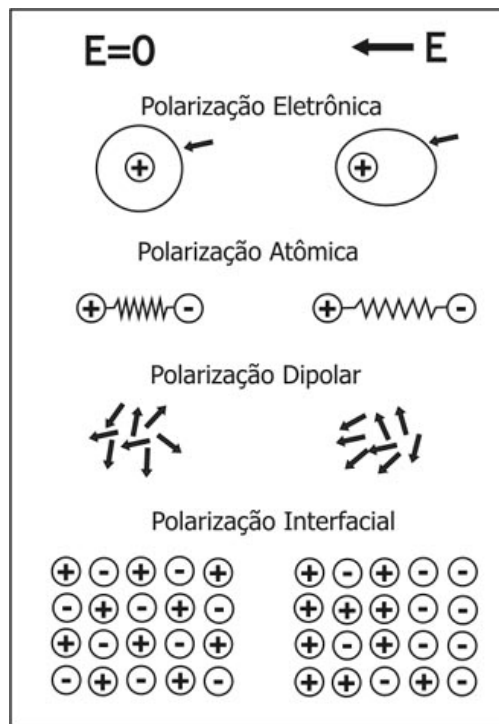


Figura 2.4 Mecanismos de polarização [30].

Os mecanismos de polarização vistos na Figura 2.4 atuam isoladamente um do outro. Por isso, a polarizabilidade total de um meio material pode ser definida como a soma dos parâmetros, chamada de polarizabilidade molecular induzida média do meio  $\gamma$ :

$$\gamma = \gamma_e + \gamma_a + \gamma_d + \gamma_i \quad (2.17)$$

Na qual  $\gamma_e$  é a polarizabilidade eletrônica,  $\gamma_a$  a polarizabilidade atômica,  $\gamma_d$  a polarizabilidade dipolar e  $\gamma_i$  a polarizabilidade interfacial.

Quando um campo elétrico  $\vec{E}$  é aplicado em um meio dielétrico e isotrópico, tornando-o polarizado, a polarização  $\vec{P}$  é dada por [31]:

$$\vec{P} = \eta \vec{E} \quad (2.18)$$

Na qual  $\eta$  é a susceptibilidade dielétrica, que está relacionada com a constante dielétrica  $\epsilon$  por:

$$\epsilon = 1 + 4\pi\eta. \quad (2.19)$$

O vetor polarização elétrica também pode ser definido como:

$$\vec{P} = N \vec{p} \quad (2.20)$$

Na qual  $N$  é o número de moléculas por unidade de volume e  $\vec{p}$  é o momento de dipolo.

Considerando agora  $\vec{p}$  estabelecido sob influência de um campo  $\vec{E}$  que é proporcional ao  $\vec{E}'$  de um material dielétrico, isotrópico e uniforme, e seja dado por [31]:

$$\vec{E}' = \vec{E} + \frac{4\pi}{3} \vec{P}, \quad (2.21)$$

podemos escrever o momento de dipolo como:

$$\vec{p} = \gamma \vec{E}' \quad (2.22)$$

Onde  $\gamma$  é a polarizabilidade do material (resposta do meio relativo ao campo aplicado).

A polarizabilidade total é escrita como:

$$\vec{P} = N \vec{p} = N \gamma \vec{E}' = N \gamma \left( \vec{E} + \frac{4\pi}{3} \vec{P} \right) \quad (2.23)$$

Substituindo a Equação (2.18) em (2.23) temos como resultado uma expressão para a susceptibilidade dielétrica do meio (parâmetro macroscópico) e a polarizabilidade  $\gamma$  (parâmetro microscópico).

$$\eta = \frac{N\gamma}{1 - \frac{4\pi}{3} N\gamma}. \quad (2.24)$$

Expressando a Equação (2.24) em termos da constante dielétrica (Equação 2.19) temos:

$$\varepsilon = \frac{1 + \frac{8\pi}{3} N\gamma}{1 - \frac{4\pi}{3} N\gamma}. \quad (2.25)$$

Reescrevendo  $\gamma$  em termos de  $\varepsilon$  e  $N$ , obtemos:

$$\gamma = \frac{3}{4\pi N} \left( \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \right). \quad (2.26)$$

A relação é conhecida como Equação de Clausius-Mossoti [31]. Ambos, Clausius e Mossoti, estabeleceram a mesma relação independentemente um do outro. Utilizando a relação de Maxwell (2.16) e a Equação (2.26), Lorentz e Lorenz demonstraram que a polarizabilidade média  $\gamma$  está relacionada ao  $n$ . Tal proposição é descrita como a fórmula de Lorentz-Lorenz [31]:

$$\gamma = \frac{3}{4\pi N} \left( \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right). \quad (2.27)$$

Para estimarmos os momentos de dipolos induzidos vamos considerar o modelo simples de cargas (elétrons e íons) ligadas harmonicamente. Cada elétron  $e$  está ligado sob ação de uma força restauradora.

$$\vec{F} = -m\omega_0^2 \vec{r}, \quad (2.28)$$

na qual  $m$  é a massa do elétron e  $\omega_0$  é a frequência da oscilação em torno do equilíbrio. Se aplicarmos um campo elétrico  $\vec{E}$ , a carga é deslocada da sua posição de equilíbrio em  $\vec{r}$ :

$$m\omega_0^2\vec{r} = e\vec{E} \quad (2.29)$$

Conseqüentemente, o momento de dipolo induzido é:

$$\vec{p} = e\vec{r} = \frac{e^2}{m\omega_0^2}\vec{E} \quad (2.30)$$

Comparando as Equações (2.22) e (2.30) obtemos a polarizabilidade  $\gamma = e^2/m\omega_0^2$ . Se em cada porção da matéria houver um conjunto de elétrons com cargas  $e_j$ , massas  $m_j$  e frequências de oscilação  $\omega_j$ , então a polarizabilidade média  $\gamma$  será:

$$\gamma = \sum_j \frac{e_j^2}{m_j\omega_j^2} \quad (2.31)$$

A Equação (2.31) não possui uma dependência com a temperatura e como primeira aproximação poderia ser considerada constante. No entanto, com o aumento da temperatura a distância inter-atômica varia (devido à expansão térmica) e, conseqüentemente, as forças de interação, o que pode resultar numa posição de equilíbrio da nuvem eletrônica diferente para cada temperatura, resultando numa dependência da polarizabilidade eletrônica.

Izumitani e Toratani [11] mostraram esta dependência da polarizabilidade eletrônica da temperatura para vários sistemas vítreos. Este resultado é dominante em materiais não-polares. Já nos materiais polares, como o HCl e H<sub>2</sub>O, que são polarizados pela orientação parcial de dipolos permanentes (polarização dipolar ou de orientação), a



possibilidade de que a agitação térmica das moléculas possa modificar a polarizabilidade destes dipolos exige uma análise mais detalhada.

Considerando um conjunto de momentos de dipolo permanente  $p_0$  na ausência de um campo externo, a agitação térmica faz com que a orientação espacial das moléculas seja aleatória, resultando num momento de dipolo médio nulo. Sob ação de um campo elétrico, há um alinhamento dos dipolos ao longo deste, numa configuração de menor energia, resultando num momento de dipolo induzido médio. Então, a Hamiltoniana da molécula é dada por [31]:

$$H = H_0 - \vec{p}_0 \times \vec{E} \quad (2.32)$$

onde  $H_0$  é uma função das coordenadas “internas” da molécula. Usando o fator de Boltzmann  $f(H) = e^{-H/kT}$  o valor médio do momento de dipolo na direção do campo aplicado (tomado como eixo  $z$ ), é dado por [31]:

$$\langle p \rangle = \frac{\int d^3p \int d^3x (ez) f(H)}{\int d^3p \int d^3x f(H)} \quad (2.33)$$

o qual pode ser escrito como:

$$\langle p_{\text{mol}} \rangle = \frac{\int p_0 \cos\theta \exp\left(\frac{p_0 E \cos\theta}{kT}\right) d\Omega}{\int \exp\left(\frac{p_0 E \cos\theta}{kT}\right) d\Omega} \quad (2.34)$$

Resolvendo as integrais sobre todas as variáveis, verificamos que somente a componente de  $p_0$  paralela ao campo é diferente de zero. Em geral, o termo  $(\vec{p}_0 \vec{E}/kT) \ll 1$  (exceto para baixas temperaturas), e expandindo as exponenciais temos [31]:

$$\langle \mathbf{p}_{\text{mol}} \rangle \approx \frac{1}{3} \frac{p_0^2}{kT} \mathbf{E} \quad (2.35)$$

Podemos verificar que a polarização dipolar é inversamente proporcional à temperatura, ou seja, o campo externo deve superar a oposição da agitação térmica.

Em geral, as polarizações induzidas (eletrônica e atômica) e a de orientação estão presentes, e a forma da polarização média é:

$$\gamma = \sum_j \frac{e_j^2}{m_j \omega_j^2} + \frac{1}{3} \frac{p_0^2}{kT} \quad (2.36)$$

Embora este modelo não apresente uma dependência explícita do índice de refração da temperatura para moléculas não-polares, é importante lembrar que a polarizabilidade também é função da densidade do meio material, o qual é dependente da temperatura.

O índice de refração também pode ter uma dependência da frequência da onda eletromagnética. O tratamento de dispersão pode ser feito a partir de um modelo simples de massa-mola amortecido ou modelo de Lorentz. A solução para a polarização total é [31]:

$$\vec{P} = N\vec{p} = Ne\vec{r} = N \frac{e^2}{m} \frac{\vec{E}}{(\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega\zeta)} \quad (2.37)$$

Onde  $\zeta$  é o parâmetro de amortecimento.

Das Equações (2.23) e (2.37), temos:

$$N\gamma = N \frac{e^2}{m(\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega\zeta)} \quad (2.38)$$

Esta é a “densidade de polarizabilidade” em termos de parâmetros atômicos. Onde  $\gamma$  não é uma constante e para demonstrarmos isso, é conveniente introduzir uma constante dielétrica dependente da frequência  $\epsilon(\omega)$  definida pela relação de Maxwell como  $n^2 = \text{Re}\{\epsilon\}$ , onde  $n$  é o índice de refração, uma função  $n(\omega)$  de  $\omega$ . A constante dielétrica tem, então, o valor  $\text{Re}\{\epsilon(0)\} = n^2(0)$ , o qual corresponde, de acordo com a Equação (2.26), ao valor limite  $N\gamma(0)$  que é encontrado a partir da Equação (2.38).

$$N\gamma(0) = N \frac{e^2}{m\omega_0^2} \quad (2.39)$$

No caso  $\omega \neq 0$ , a função  $N\gamma(\omega)$  está, de acordo com a Equação (2.38), crescendo monotonicamente com  $\omega$  e quando  $\omega = \omega_0$  apresenta dependência explícita com o parâmetro de amortecimento. Substituindo a Equação (2.38) em (2.26) encontramos, finalmente, a dependência do índice de refração da frequência, dada por:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \approx \frac{4\pi}{3} \text{Re} \left\{ \frac{Ne^2}{m((\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \omega^2\zeta^2)} \right\} \quad (2.40)$$

Além da polarizabilidade total  $\gamma$ , outra quantidade chamada de refratividade molar (A) é frequentemente usada. Tal quantidade é definida como:

$$A = \frac{4\pi}{3} N_m \gamma \quad (2.41)$$

onde  $N_m = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$  é o número de Avogrado. Ainda, o volume molar pode ser definido como:

$$\frac{N_m}{N} = \frac{W}{\rho} = \frac{RT}{p} \quad (2.42)$$

Onde  $W$  é o peso molecular,  $\rho$  a densidade,  $p$  a pressão e  $T$  a temperatura absoluta.

Substituindo, então, a Equação (2.42) em (2.41), reescrevemos finalmente a refratividade molar como sendo:

$$A = \frac{W}{\rho} \left( \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right) = \frac{RT}{p} \left( \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right) \quad (2.43)$$

## 2.4 Coeficiente térmico do índice de refração ( $dn/dT$ )

Gladstone [32] introduziu o conceito de invariância do índice de refração para gases, e mais tarde Lorentz e Lorenz (1880) estenderam para líquidos e sólidos. Este conceito formula a existência de uma relação linear entre o volume do meio e o índice de refração. Isso pode ser escrito usando a Equação (2.43) [32]:

$$A = V \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}, \quad (2.44)$$

onde  $A$  é chamado de refratividade molar, que foi proposto inicialmente ser independente da temperatura. Porém, como mencionado anteriormente, a polarizabilidade ou refratividade molar pode apresentar uma dependência da temperatura.

A dependência do índice de refração da temperatura é controlada por dois fatores: o volume do meio muda com a temperatura, normalmente aumentando, e isso causa uma diminuição no número de espécies polarizáveis por unidade de volume, levando a uma diminuição do índice de refração; e a polarizabilidade individual normalmente aumenta com a temperatura, devido ao aumento da separação entre as cargas, resultando em um aumento do índice de refração [33].

Os raciocínios citados acima podem ser estudados pela derivada do índice de refração da Equação de Lorentz-Lorenz (2.27), conforme Prod'homme [32]:

$$n^2 = \frac{V + 2A}{V - A} \quad (2.45)$$

Diferenciando, obtemos:

$$2ndn = \frac{3VdA - 3AdV}{(V - A)^2} = \frac{3AV}{(V - A)^2} \left[ \frac{dA}{A} - \frac{dV}{V} \right] \quad (2.46)$$

Expressando o termo  $3AV/(V - A)^2$  da Equação (2.46) em função de  $n$ , obtemos:

$$\frac{3AV}{(V - A)^2} = \frac{(n^2 - 1)(n^2 + 2)}{3} \quad (2.47)$$

Realizando a substituição da Equação (2.47) na (2.46), logo:

$$2ndn = \frac{(n^2 - 1)(n^2 + 2)}{3} \left[ \frac{dA}{A} - \frac{dV}{V} \right] \quad (2.48)$$

Se derivarmos a expressão (2.48) em relação a  $T$ , ficamos com:

$$\frac{dn}{dT} = \left[ \frac{(n^2 - 1)(n^2 + 2)}{6n} \right] \left[ \frac{1}{A} \frac{dA}{dT} - \frac{1}{V} \frac{dV}{dT} \right] \quad (2.49)$$

Agora, se introduzirmos o coeficiente de expansão volumétrica  $\beta = \frac{1}{V} \frac{dV}{dT}$  e o

coeficiente da variação da refração  $\varphi = \frac{1}{A} \frac{dA}{dT}$ , e tendo a informação de que a

polarização é proporcional à refração, escrevemos  $\varphi = \frac{1}{\gamma} \frac{d\gamma}{dT}$ . Ainda podemos escrever

a Equação (2.49) como:

$$\frac{dn}{dT} = \left[ \frac{(n^2 - 1)(n^2 + 2)}{6n} \right] (\varphi - \beta) \quad (2.50)$$

Onde o coeficiente térmico do índice de refração é dominado pela diferença entre o coeficiente térmico da polarizabilidade ( $\varphi$ ) e o coeficiente de expansão térmica volumétrica ( $\beta$ ).

A Equação (2.50) é válida somente para meios isotrópicos e pode induzir a dois resultados importantes:

- $dn/dT$  negativo, quando  $\beta > \varphi$ . Isso ocorre em materiais como: líquidos, vidros teluretos, alguns cristais orgânicos L-arg. HCl, L-arg. Fosfato (d-LAP) e Sal de Rochelle, metacrilatos, poliestirenos etc. que possuem ligações mais fracas entre os átomos [34];
- $dn/dT$  positivo, quando  $\beta < \varphi$ . São exemplos os materiais: vidros óxidos (silicatos e aluminatos), fosfatos, “soda- lime sílica”, cristais covalentes etc [34].

A partir do parâmetro termo-óptico  $dn/dT$  do meio, pode-se estudar o comportamento da estrutura, o efeito da composição do material, a anisotropia e outras propriedades em termos de expansão volumétrica e da polarização. No caso se mudarmos a composição de um material, pode ocorrer uma minimização do  $dn/dT$ . Conseqüentemente, haverá uma diminuição dos valores do  $dS/dT$ , pois, como foi visto anteriormente, o coeficiente térmico do índice de refração é um dos parâmetros que compõe a Equação do  $dS/dT$ .

A dependência do  $dn/dT$  de materiais transparentes é de considerável interesse, especialmente devido à ampla variedade de aplicações ópticas. Um destes exemplos são os vidros atérmicos, usados em lentes fotográficas de alta resolução e em janelas de laser. E no intuito de se determinar as aberrações térmicas destes materiais, é necessário conhecer o valor de seu  $dn/dT$  em função da temperatura.

## 2.5 Índice de refração ( $n$ ) e o coeficiente térmico do índice de refração ( $dn/dT$ ) em um meio anisotrópico.

Um cristal pode possuir suas propriedades ópticas e elétricas anisotrópicas dependendo da sua característica estrutural. De modo mais prático, isso quer dizer que a polarização produzida num cristal devido a um campo externo depende da direção do campo aplicado com relação às direções da rede cristalina. Como consequência, a velocidade da luz nestes materiais depende da sua polarização e direção de propagação. A dependência de  $\vec{P}$  em relação ao  $\vec{E}$  num material anisotrópico pode ser expressa pela matriz:

$$\begin{bmatrix} P_x \\ P_y \\ P_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \eta_{11} & \eta_{12} & \eta_{13} \\ \eta_{21} & \eta_{22} & \eta_{23} \\ \eta_{31} & \eta_{32} & \eta_{33} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{bmatrix}$$

Devido à simetria cristalina, no sistema de coordenadas dos eixos principais, o tensor susceptibilidade dielétrica  $\eta$  assume uma forma diagonal:

$$\vec{\eta} = \begin{bmatrix} \eta_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \eta_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \eta_{33} \end{bmatrix}$$

Podemos definir três índices de refração possíveis.

$$n_1 = \sqrt{1 + 4\pi\eta_{11}} \quad (2.51)$$

$$n_2 = \sqrt{1 + 4\pi\eta_{22}} \quad (2.52)$$

$$n_3 = \sqrt{1 + 4\pi\eta_{33}} \quad (2.53)$$

Experimentalmente, dependendo do valor de  $n$ , os subíndices (1,2,3) passam a ser chamados de (x,y,z) nos cristais biaxiais ou no caso dos cristais uniaxiais de (e,o,o), de extraordinário e ordinário. De acordo com a simetria cristalina, temos diferentes tensores  $\eta$  que determinam seus índices de refração, como é visto na Tabela 1.

Tabela 1 Classificação dos cristais de acordo com os tensores  $\eta$  [35].

Simetria óptica	Simetria do cristal	Grupo Espacial	Tensor Dielétrico
Isotrópico	Cúbico	$\bar{4}3m$ ; 432; $m\bar{3}, 23$ ; $m\bar{3}m$ .	$\vec{\eta} = \begin{bmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & a \end{bmatrix}$ $\eta_{11} = \eta_{22} = \eta_{33} = a$ e $n = (1 + a)^{1/2}$
Uniaxial	Tetragonal  Hexagonal  Trigonal	$\bar{4}; \bar{4}; 4/m$ 422; $4mm$ ; $\bar{4}2m; 4/mmm$ ; $\bar{6}; \bar{6}; 6/m$ ; 622; $6mm$ ; $\bar{6}m2; 6/mmm$ $\bar{3}; 3; 32$ ; $\bar{3}m; 3m$ .	$\vec{\eta} = \begin{bmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & b \end{bmatrix}$ $\eta_{11} = \eta_{22} = a, \eta_{33} = b$ , $n_o = (1 + a)^{1/2}$ $n_e = (1 + b)^{1/2}$
Biaxial	Triclínico  Monoclínico  Ortorrômbico	$\bar{1}; \bar{1}$ ; $2; m; 2; m$ ; 222; $2mm$ ; $mmm$ ;	$\vec{\eta} = \begin{bmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & b & 0 \\ 0 & 0 & c \end{bmatrix}$ $\eta_{11} = a, \eta_{22} = b, \eta_{33} = c$ , $n_1 = (1 + a)^{1/2}$ $n_2 = (1 + b)^{1/2}$ $n_3 = (1 + c)^{1/2}$



Os cristais orgânicos estudados neste trabalho pertencem à classe de cristais biaxiais do sistema cristalino monocínico classe 2 (LAHCl, Sal de Rochelle e TGS) e portanto são caracterizados por três índices de refração diferentes. Já o cristal SBN apresenta estrutura cristalina tetragonal tipo tungstênio bronze e, portanto, apresentam dois índices de refração diferentes ( $n_e$  e  $n_o$ ).

Para uma amostra anisotrópica vemos que há diferentes valores de  $n$  dependendo da direção do campo elétrico com relação aos eixos cristalinos, e o mesmo comportamento também deve acontecer para  $dn/dT$ . Partindo da Equação de Lorentz-Lorenz (Equação 2.27) Vulks [36] determinou o coeficiente térmico do índice de refração para um meio anisotrópico. Considerando  $n^2 (= \epsilon)$ , polarizabilidade média como  $\gamma = (\gamma_x + \gamma_y + \gamma_z)/3$  e  $\langle n^2 \rangle = (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)/3$  onde  $x$ ,  $y$  e  $z$  referem-se aos eixos principais do cristal dielétrico, podemos então substituir estas relações na Equação 2.27, de onde temos:

$$\frac{n_x^2 - 1}{n^2 + 2} + \frac{n_y^2 - 1}{n^2 + 2} + \frac{n_z^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{4\pi}{3} N(\gamma_x + \gamma_y + \gamma_z) \quad (2.54)$$

Podemos escrever uma relação direta entre as componentes  $n_i^2$  e  $\gamma_i$ , mas primeiro vamos considerar as Equações da polarização para o meio isotrópico. Considerando  $\epsilon = n^2$  e utilizando as Equações (2.18) e (2.19), obtemos:

$$\vec{P} = \left( \frac{n^2 - 1}{4\pi} \right) \vec{E} \quad (2.55)$$

Substituindo (2.55) na Equação do campo elétrico local (2.21), temos:

$$\vec{E}' = \left( \frac{n^2 + 2}{3} \right) \vec{E} \quad (2.56)$$

E a substituição de 2.56 em 2.23 resulta em:

$$\vec{P} = \gamma N \left( \frac{n^2 + 2}{3} \right) \vec{E} \quad (2.57)$$

A relação ente  $\vec{P}$  e  $\vec{E}$  para um meio anisotrópico se comporta de maneira diferente, ou seja,  $\gamma$  e  $\epsilon$  passam a ser tensores de segunda ordem. Na Equação 2.56, o campo local pode ser considerado o mesmo para todos os pontos do cristal, deste modo, podemos escrever.

$$P_i = \sum_j \left( \frac{n_{ij}^2 - \delta_{ij}}{4\pi} \right) E_j \quad (2.58)$$

$$P_i = N \left( \frac{n^2 + 2}{3} \right) \sum_j \gamma_{ij} E_j \quad (2.59)$$

Onde  $\gamma_{ij}$  é a polarizabilidade de uma cela unitária e N é o número de células por unidade de volume. Igualando os lados direitos da Equação 2.58 e 2.59, temos:

$$\frac{n_i^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{4\pi}{3} N \gamma_i, \quad i = x, y \text{ e } z \quad (2.60)$$

Equação proposta por Vuks [36], onde  $\gamma_i$  é a polarizabilidade para a direção  $i$  da molécula.

Por analogia com a Equação (2.41) podemos definir  $A_i = \frac{4\pi}{3} N \gamma_i$  e da Equação

(2.43) podemos definir  $A_i = V \frac{(n_i^2 - 1)}{(n^2 + 2)} \Rightarrow A_i (n^2 + 2) = V (n_i^2 - 1)$ . Derivando esta relação

à temperatura (T) e rearranjando os termos, obtemos o coeficiente térmico do índice de refração para meios anisotrópicos segundo Vuks:

$$\frac{dn_i}{dT} = \frac{(n_i^2 - 1)}{2n_i} \left[ \phi_i - \beta + \frac{1}{(\langle n^2 \rangle + 2)} \frac{d \langle n^2 \rangle}{dT} \right] \quad (2.61)$$

Nesta expressão vemos que o coeficiente térmico do índice de refração para cada direção depende do  $dn/dT$  de outras direções e do coeficiente de expansão térmico volumétrico ( $\beta$ ).

Ao considerarmos  $\langle n^2 \rangle = n^2$  na Equação (2.61) podemos obter a expressão do coeficiente térmico do índice de refração para o meio isotrópico como mostrado anteriormente.

## 2.6 Coeficiente térmico do caminho óptico ( $dS/dT$ ) em um meio anisotrópico

O comportamento do índice de refração, coeficiente de expansão térmica linear e coeficiente térmico do índice de refração se reflete no parâmetro termo-óptico  $dS/dT$ . Portanto, como visto anteriormente, em um meio anisotrópico estas propriedades se comportam diferentemente em relação a um meio isotrópico. Assim, isso não se mostra diferente para o  $dS/dT$ . Para exemplificar como são determinados os diferentes valores para  $dS/dT$ , na Figura 2.5 ilustramos a propagação de um feixe laser em um cristal biaxial ( $i \neq j \neq k$ ).

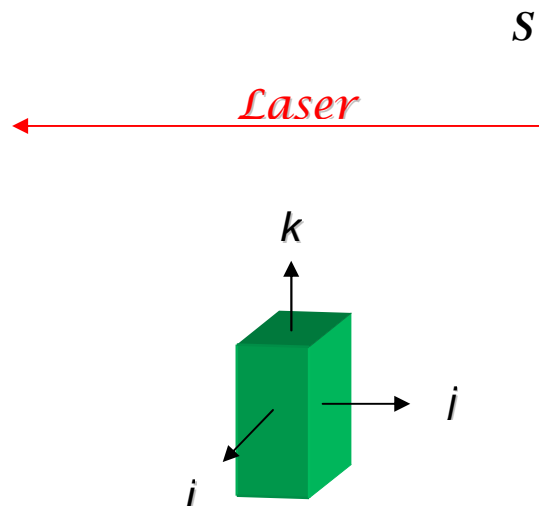


Figura 2.5 Amostra de um cristal biaxial ( $i \neq j \neq k$ ) com a propagação do laser ao longo do eixo  $j$ .

Como o vetor campo elétrico  $\vec{E}$  é perpendicular ao vetor de propagação do laser, o vetor de Poynting  $\vec{S}$ , ao incidirmos o feixe laser perpendicular ao plano  $ik$  (ao longo do

plano  $j$ ) podemos orientar a polarização do campo elétrico nas direções  $\vec{E} // k$  e  $\vec{E} // i$  e assim os valores de  $dS/dT$  são dados por:

$$\left( \frac{dS}{dT} \right)_{\substack{\vec{E} // k \\ \vec{S} \perp ik}} = n_k \alpha_{\perp ik} + \left( \frac{dn}{dT} \right)_{\vec{E} // k} \quad (2.62a)$$

$$\left( \frac{dS}{dT} \right)_{\substack{\vec{E} // i \\ \vec{S} \perp ik}} = n_i \alpha_{\perp ik} + \left( \frac{dn}{dT} \right)_{\vec{E} // i} \quad (2.62b)$$

Se incidimos o feixe de laser perpendicular ao plano  $ij$  (na direção do eixo  $k$ ) podemos orientar a polarização do campo elétrico nas direções  $\vec{E} // j$  e  $\vec{E} // i$  e assim os valores de  $dS/dT$  são dados por:

$$\left( \frac{dS}{dT} \right)_{\substack{\vec{E} // j \\ \vec{S} \perp ij}} = n_j \alpha_{\perp ij} + \left( \frac{dn}{dT} \right)_j \quad (2.63)$$

Portanto, para as medidas de  $dS/dT$  e  $\alpha$  usando a interferometria óptica as amostras devem ser orientadas e cortadas em direções convenientes para conseguirmos determinar estes parâmetros nas direções cristalográficas desejadas.

### 3. Capítulo 3 - Materiais e Métodos

#### 3.1 Amostras vítreas

##### 3.1.1 Vidros Teluretos

Os vidros teluretos apresentam como formador de rede o óxido de telúrio,  $\text{TeO}_2$ . Na sua forma cristalina trata-se de um sólido branco que com o aquecimento se torna amarelado. Já na sua forma fundida, apresenta-se como um líquido vermelho. Um vidro é considerado como *vidro telureto* se o principal formador de rede for o óxido de telúrio com porcentagem em mol igual ou superior a 70%.

O óxido de telúrio pode ser encontrado nas formas  $\alpha\text{-TeO}_2$  (paratelurito) e  $\beta\text{-TeO}_2$  (telurito), cuja estrutura básica são bipirâmides trigonais  $\text{TeO}_4$ , ligadas por vértices no  $\alpha\text{-TeO}_2$  e pelas arestas no  $\beta\text{-TeO}_2$ . A Figura 3.1 ilustra os diferentes arranjos para as duas estruturas [37].

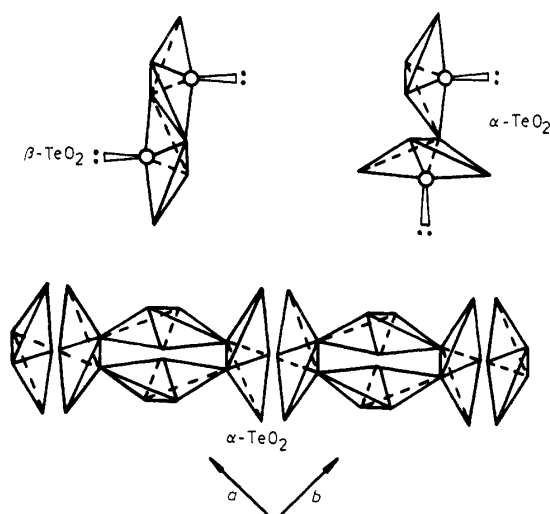


Figura 3.1 Diferentes arranjos para o óxido de telúrio [37].

Ao adicionar um modificador, geralmente um óxido alcalino ou alcalino terroso, na rede do  $\text{TeO}_2$ , algumas ligações Te-O-Te das bipirâmides trigonais são distorcidas ou rompidas, dando origem a pirâmides trigonais  $\text{TeO}_3$ .

A ação dos modificadores pode mudar a coordenação dos átomos de Te e alterar a estrutura dos vidros, e conseqüentemente suas propriedades físicas e ópticas. Em particular a alteração da distribuição eletrônica afeta a polarizabilidade eletrônica provocando mudanças no índice de refração e no coeficiente térmico do índice de refração ( $dn/dT$ ), e podem aumentar as propriedades não lineares do mesmo, como por exemplo, o índice de refração não linear.

Os principais interesses científicos e técnicos destes vidros são devidos às suas várias propriedades físicas como, por exemplo, o alto índice de refração, a boa estabilidade vítrea, a alta solubilidade de terras raras, a ampla janela óptica e a grande susceptibilidade de terceira ordem, que permite a geração do terceiro harmônico ou efeito Kerr [4, 6, 7, 38-42] no material. Vidros teluretos têm sido considerados candidatos muito promissores para aplicações de laser de curto comprimento de onda, obtidos pela conversão de luz infravermelha em visível (*up-conversion*) [43, 44], e alta aplicabilidade em fibras amplificadoras quando dopados com o íon terra rara  $\text{Er}^{3+}$  [45].

Os vidros teluretos usados neste trabalho foram preparados pelo Grupo de Vidros e Cerâmicas da UNESP - campus Ilha Solteira-SP sob a responsabilidade do Prof. Dr. Keizo Yukimitu. Os vidros possuem composição molar nominal  $(20-x)\text{Li}_2\text{O}-80\text{TeO}_2-x\text{TiO}_2$  ( $x=0, 5, 10$  e  $15$  %mol de  $\text{TiO}_2$ ) e foram preparados a partir dos reagentes:  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (Alfa Aesar, 99%),  $\text{TiO}_2$  (Alfa Aesar, 99.80%) e  $\text{TeO}_2$  (Alfa Aesar, 99,95%), os quais foram inicialmente misturados estequiometricamente em um almofariz usando uma massa total de 25 g. A mistura foi colocada em um cadinho de platina de alta pureza e fundida em um forno de resistência elétrica a uma temperatura de  $950^\circ\text{C}$  por 30 minutos. Ao final deste

tempo o líquido é vertido num molde de aço inox. Após o processo de preparação, os vidros foram tratados termicamente por 2 horas em temperaturas próximas à transição vítrea,  $T_g$ , que varia com a composição. Mais detalhes sobre a preparação das amostras podem ser encontrados na referência [46].

## **3.2 Amostras monocristalinas.**

### **3.2.1 L-Arginina Hidroclorídrica Monohidratada (LAHCl).**

Nos últimos anos, grande ênfase foi dada pelos cientistas ao desenvolvimento de cristais semi-orgânicos, com possíveis aplicações na óptica não-linear [47,48]. Experimentos conduzidos pelos pesquisadores Mônaco et al. [47] e Petrosyan et al. [48] revelaram a atratividade da família dos cristais L-arginina devido as suas propriedades e aplicações nesta área. Essa classe de cristais é muito estudada do ponto de vista de aplicações em guias de onda, osciladores ópticos e dobradores de frequências para lasers (geração do segundo harmônico).

Um destes materiais que merece atenção, e que foi estudado primeiro por Haussühl et al. [49], é a L-arginina hidroclorídrica monohidratada (LAHCl), um aminoácido que apresenta um grande valor para o coeficiente piezelétrico na temperatura ambiente ( $d_{22} = 2,2 (3) \times 10^{-9}$  m/V). Este material apresenta estrutura monoclinica, pertencente ao grupo espacial  $P2_1$ , com duas moléculas de  $C_6H_{14}N_4O_2.HCl.H_2O$  por cela unitária, com parâmetros de rede  $a = 11,044 \text{ \AA}$ ,  $b = 8,481 \text{ \AA}$ ,  $c = 11,214 \text{ \AA}$  e  $\beta = 91,31^\circ$ .

Devido à sua estrutura não centrossimétrica, a LAHCl na temperatura ambiente encontra-se em uma fase ferroelétrica com o eixo polar orientado ao longo de  $\mathbf{b}$  [50]. A

estrutura cristalina da LAHCl e a molécula da L-arginina são mostradas na Figura 3.2 e 3.3, respectivamente.

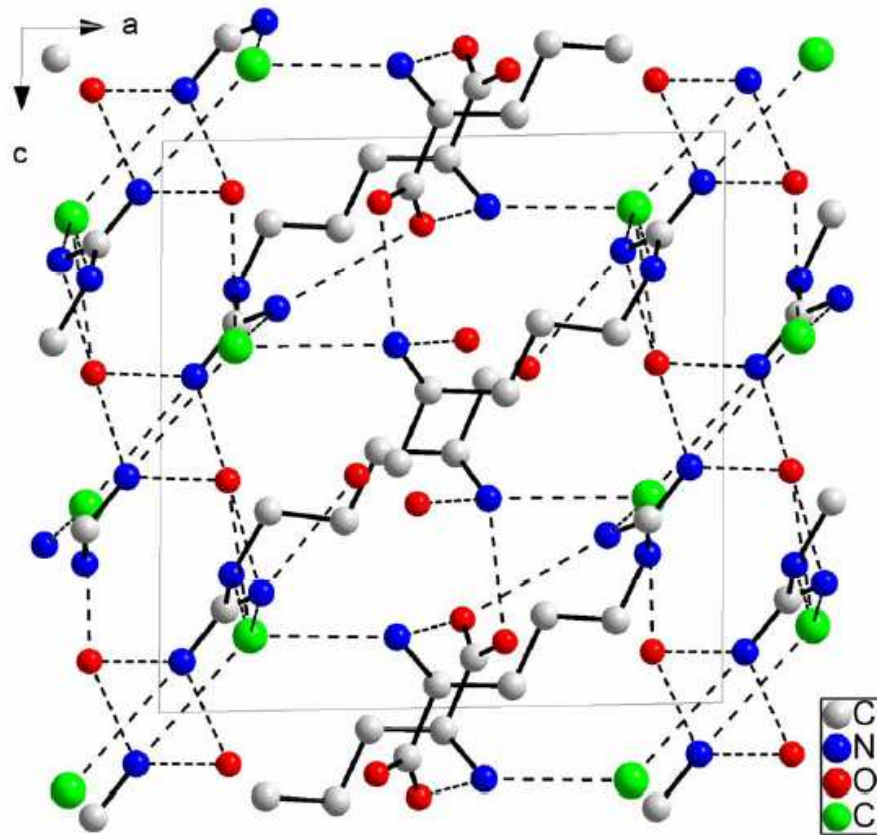


Figura 3.2 Estrutura da L-arginina HCl vista do plano (010). As linhas pontilhadas são pontes de hidrogênio [51].

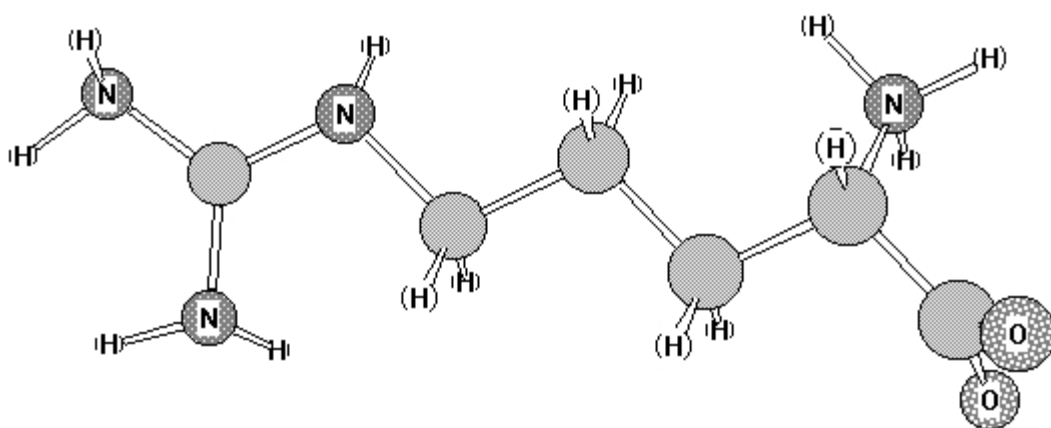


Figura 3.3 Molécula da L-arginina [52].

Neste trabalho foram utilizados cristais de L-arginina hidrocloreídrica monohidratada puro e dopado com  $\text{Fe}^{3+}$ , os quais foram crescidos utilizando o método de



evaporação lenta [51], pela Dra. Juliana M.A. de Almeida no laboratório de crescimento de cristais do Departamento de Física da UFC, sob a coordenação do prof. Dr. José Marcos Sasaki. O cristal dopado com  $\text{Fe}^{3+}$  apresentou coloração amarela, diferente da coloração do cristal puro como pode ser observado na Figura 3.4.

### 3.2.1.1 Orientação, corte e polimento

O cristal orgânico LAHCl possui duas faces preferenciais de crescimento: (100) e (001). A Figura 3.4 mostra a foto do monocristal LAHCl puro (a) e dopado (b) com  $\text{Fe}^{3+}$  (LAHCl:Fe), com suas orientações cristalográficas.

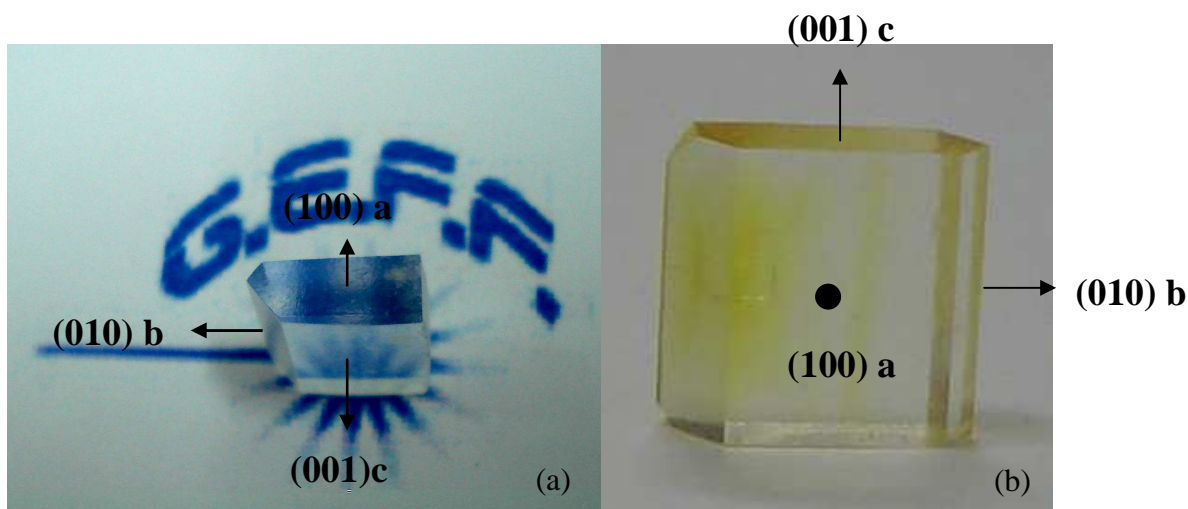


Figura 3.4 Orientações cristalográficas dos cristais de LAHCl (a) e LAHCl:Fe (b).

Para realização dos experimentos, os cristais foram cortados e polidos opticamente em diferentes direções. Devido à fragilidade das amostras, o corte foi realizado utilizando um fio de algodão úmido, já que a LAHCl é higroscópica. O cristal foi fixado em uma superfície plana através de sua face natural de crescimento e o fio úmido foi friccionado na superfície da amostra, de modo a obtermos um corte perpendicular à direção do crescimento (duração média do processo ~ 1 hora). Após, o corte, fizemos um desgaste na

amostra com lixa grão 1200 *mesh* para tirar imperfeições, pois a partir do processo de corte utilizado não se tem uma superfície exatamente plana. Em seguida, melhoramos o paralelismo final e fizemos o polimento somente com pasta de diamante ( $1\mu\text{m}$ ).

No caso das medidas do coeficiente de expansão usamos o mesmo procedimento de corte descrito anteriormente. No entanto, para perfurar a amostra foi utilizada uma broca adiamantada com água (solvente) até que o orifício fosse o suficiente para a passagem do feixe de laser. Tal processo foi realizado com muita cautela, pois há grandes chances de o cristal se romper durante a perfuração. O tempo total para realização do processo foi de  $\sim 1$  hora. Na seqüência, o paralelismo da amostra foi melhorado com lixas de *mesh* 1000 e 1200.

A Figura 3.5 mostra a configuração das orientações cristalográficas com relação a direção de propagação do feixe laser nas duas amostras de LAHCl usadas neste trabalho. No caso da LAHCl:Fe foi estudada a amostra na configuração (B).

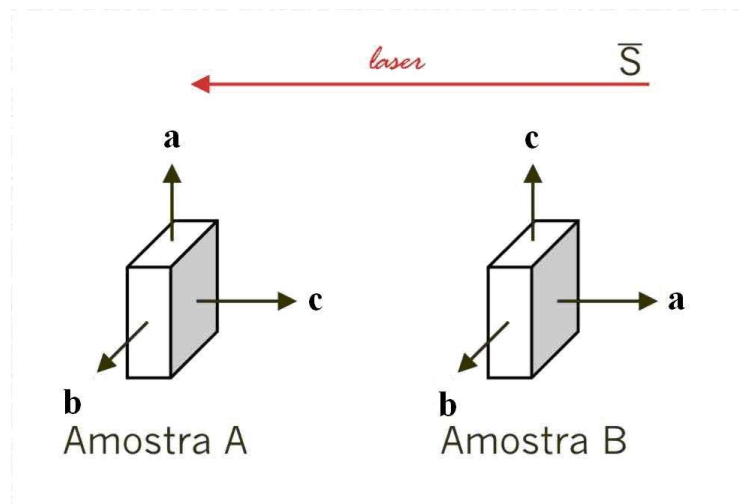


Figura 3.5 LAHCl cortada em diferentes eixos.

Na amostra A incidimos o feixe laser com vetor de propagação ( $\vec{S}$ ) perpendicular ao plano ab, e a polarização do campo elétrico nas direções a ( $\vec{E} // a$ ) e b ( $\vec{E} // b$ ), obtendo assim os valores de  $dS/dT$  nas respectivas direções dados por:

$$\left(\frac{dS}{dT}\right)_{\substack{(\vec{E} // a) \\ (\vec{S} \perp ab)}} = n_a \alpha_{\perp ab} + \left(\frac{dn}{dT}\right)_a \quad (3.1)$$

Para a amostra B, a direção de propagação do laser foi perpendicular ao plano bc e a polarização do campo elétrico pode ser orientada nas direções b ou c, de modo que os valores de dS/dT serão dados por:

$$\left(\frac{dS}{dT}\right)_{\substack{(\vec{E} // c) \\ (\vec{S} \perp bc)}} = n_c \alpha_{\perp bc} + \left(\frac{dn}{dT}\right)_c \quad (3.2a)$$

$$\left(\frac{dS}{dT}\right)_{\substack{(\vec{E} // b) \\ (\vec{S} \perp bc)}} = n_b \alpha_{\perp bc} + \left(\frac{dn}{dT}\right)_b \quad (3.2b)$$

### 3.2.2 Tartarato de Sódio e Potássio TetraHidratado (Sal de Rochelle)

Os materiais ferroelétricos podem apresentar polarização espontânea da mesma forma que os materiais piroelétricos, mas o que caracteriza o caráter ferroelétrico é o fato de esta polarização poder ser revertida pela aplicação de um campo elétrico suficientemente forte. O campo elétrico aplicado pode inverter a polarização, induzindo pequenas mudanças relativas nas posições dos átomos do cristal. Deste modo, mudanças de forma parcial tornarão o cristal mais simétrico, ou seja, estará em um estado menos polar. É conhecido que esta configuração intermediária pode ainda ser induzida por mudanças de temperatura. Muitos cristais ferroelétricos têm a temperatura de transição denominada de ponto de Curie, acima da qual o cristal se torna centrossimétrico, ou seja, acima da temperatura de Curie ( $T_c$ ) estes cristais se tornam não polares [53].

Um exemplo de cristal orgânico ferroelétrico é o tartarato de sódio e potássio tetrahidratado, mais conhecido como Sal de Rochelle (SR), que cristaliza com quatro

moléculas de H<sub>2</sub>O por cela unitária (NaKC<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub>·4H<sub>2</sub>O). Foi o primeiro cristal a ter as suas propriedades ferroelétricas e piezelétricas descobertas e estudadas [54]. O SR é ligeiramente solúvel em álcool, hidrossolúvel e seu ponto de fusão à pressão ambiente é de 348K. Ele já foi usado como medicamento devido à sua propriedade de laxante medicinal [55], e também é um ingrediente da solução de Fehling [56], usada na determinação de açúcar em soluções. Os cristais de SR são usados em vários dispositivos piezelétricos, sendo o principal interesse científico nas suas anomalias elétricas, que são observadas quando aplicamos campo elétrico externo na amostra, provocando deformações estruturais. Ele apresenta a sua fase ferroelétrica entre as temperaturas de 255 K e 297 K, e a fase paraelétrica, fora desse intervalo [57, 58]. A transição de fase estrutural que ocorre nesse cristal é de segunda ordem, ou seja, é uma transição contínua. A estrutura do SR na fase ferroelétrica é monoclínica (grupo espacial P2<sub>1</sub>11) com  $a = 11,869 \text{ \AA}$ ,  $b = 14,268 \text{ \AA}$ ,  $c = 6,222 \text{ \AA}$  e  $\beta = 89,26^\circ$ , e apresenta uma polarização espontânea na direção  $a$  [59], enquanto que sua fase paraelétrica é ortorrômbica (grupo espacial P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2) com  $a = 11,880 \text{ \AA}$ ,  $b = 14,298 \text{ \AA}$  e  $c = 6,225 \text{ \AA}$ , tanto para baixa quanto para alta temperatura. A Figura 3.6 mostra a estrutura do SR na fase paraelétrica, vista do eixo  $c$  (entrando na página).

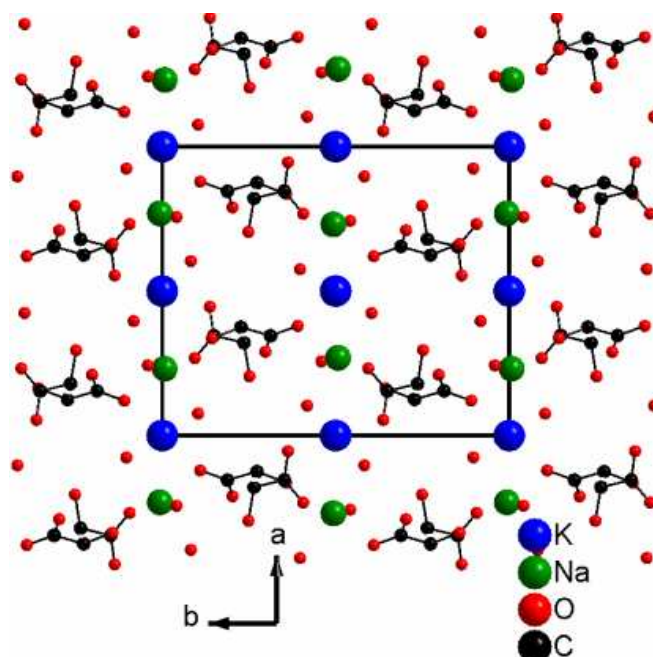


Figura 3.6 Estrutura do Sal de Rochelle na fase paraelétrica [60].

A principal característica deste material é a propriedade ferroelétrica, consequência da estrutura cristalina não-centrossimétrica. Em sua fase monoclinica o centro das cargas positivas não coincide com o centro das cargas negativas, formando assim um dipolo permanente por unidade de célula como resultado de um arranjo atômico local.

### 3.2.2.1 Orientação, corte e polimento.

As amostras utilizadas neste trabalho foram crescidas pelo método de evaporação lenta e fornecidas pelo Dr. Cristiano T. de Meneses, do laboratório de crescimento de cristais do Departamento de Física da UFC, sob a coordenação do prof. Dr. José Marcos Sasaki. A Figura 3.7 mostra a foto do cristal crescido e suas orientações cristalográficas.

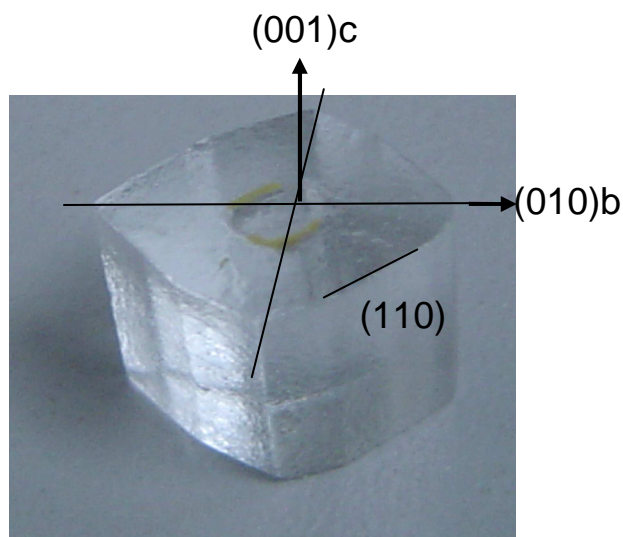


Figura 3.7 Orientações do Sal de Rochelle. O eixo a está perpendicular ao b.

O procedimento para o corte, polimento e perfuração da amostra é semelhante ao adotado para a LAHCl. A Figura 3.8 mostra as orientações do cristal com relação à direção de propagação do laser nas duas amostras utilizadas neste trabalho.

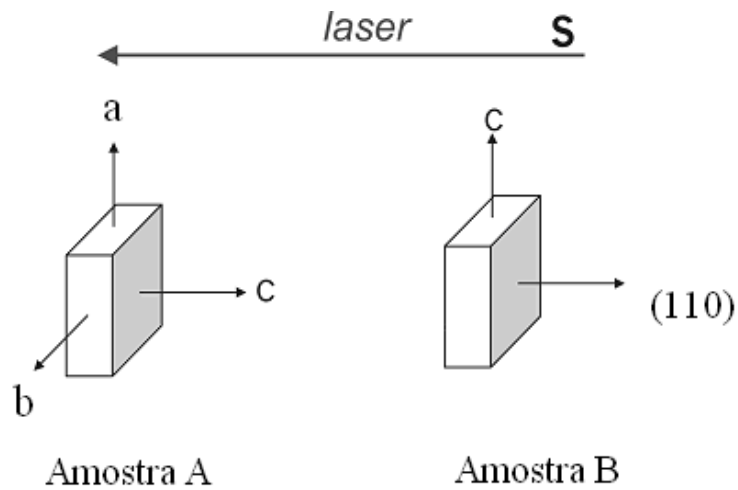


Figura 3.8 Cristal biaxial SR cortado em diferentes eixos.

Na amostra A, incidimos o feixe de laser com vetor de propagação ( $\vec{S}$ ) paralelo ao eixo c ( $\vec{S} // c$ ) e a polarização do campo elétrico nas direções a ( $\vec{E} // a$ ) e b ( $\vec{E} // b$ ), obtendo os valores de  $dS/dT$ , dados por:

$$\left( \frac{dS}{dT} \right)_{\substack{(\vec{E} // a) \\ (\vec{S} // c)}}} = n_a \alpha_c + \left( \frac{dn}{dT} \right)_a \quad (3.3a)$$

$$\left( \frac{dS}{dT} \right)_{\substack{(\vec{E} // b) \\ (\vec{S} // c)}}} = n_b \alpha_c + \left( \frac{dn}{dT} \right)_b \quad (3.3b)$$

Para a amostra B, a direção de propagação do laser foi ao longo da direção (110) e a polarização do campo elétrico foi orientada na direção c, de modo que o  $dS/dT$  para esta amostra é dado por:

$$\left( \frac{dS}{dT} \right)_{\substack{(\vec{E} // c) \\ (\vec{S} // (110))}} = n_c \alpha_{(110)} + \left( \frac{dn}{dT} \right)_c \quad (3.4)$$

### 3.2.3 Sulfato de Triglicina (TGS).

O monocristal ferroelétrico sulfato de triglicina  $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_3\text{H}_2\text{SO}_4$ , mais conhecido como TGS, tem sido estudado em vários trabalhos nos últimos 30 anos, principalmente em relação às excelentes propriedades ferroelétricas e piroelétricas [61]. Uma das aplicações do TGS é como elemento sensível em sensores no infravermelho, devido aos altos coeficientes piroelétricos ( $p$ ), baixa constante dielétrica ( $\epsilon$ ) e melhor Figura de mérito ( $p/\epsilon$ ) [61]. Sensores piroelétricos baseados no cristal TGS são uniformemente sensíveis à radiação sobre um amplo intervalo do comprimento de onda, indo do ultravioleta ao infravermelho. Além disso, também tem a vantagem de operar em temperatura ambiente comparados aos detectores quantum [33], que requerem resfriamento.

O TGS apresenta uma típica transição de fase ferroelétrico-paraelétrica de segunda ordem na temperatura de Curie  $T = 322 \text{ K}$ . A estrutura cristalina do TGS é monoclinica, grupo espacial  $P_{21}$ , abaixo da temperatura de Curie, e transforma-se para o grupo centro-simétrico  $P_{21/m}$  na fase paraelétrica. O corte na direção  $b$  (010) deste cristal é utilizado para fabricação de detectores no infravermelho, pois este é o eixo de polarização espontânea, o que é também seu plano de clivagem. Os parâmetros de rede em temperatura ambiente são  $a = 9,42 \text{ \AA}$ ,  $b = 12,64 \text{ \AA}$  e  $c = 5,73 \text{ \AA}$ , com o ângulo  $\beta = 110^\circ 23'$  (entre os eixos  $a$  e  $c$ ) [62]. A amostra utilizada neste trabalho foi cedida pelo prof. Dr. José Marcos Sasaki da UFC

Nas medidas de  $dS/dT$  do TGS realizamos o paralelismo e o polimento final com um pano de polimento e pasta de diamante de granulometria  $1\mu\text{m}$ , utilizando juntamente um lubrificante de etanol. Na Figura 3.9 temos as orientações da amostra de TGS que foram determinadas por difração de raios-X (Lab. de Difração Raios-X do IFGW Unicamp).



Figura 3.9 Orientações do TGS determinadas por Raios-X. O feixe laser incidente é  $S//(-1\ 0\ 1)$ .

Infelizmente não foi possível determinar todas as direções e faces do cristal através da técnica de raios-X, pois a amostra já havia sido cortada ou desgastada antes da orientação. A Figura 3.10 mostra as orientações do cristal em relação à propagação do laser.

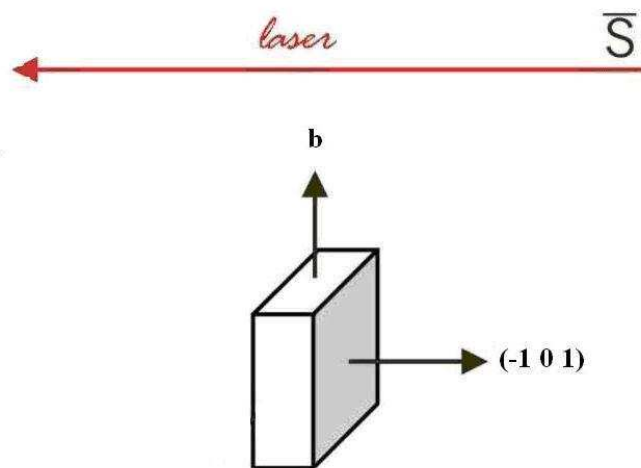


Figura 3.10 Propagação do laser ao longo do plano  $(-1\ 0\ 1)$  do TGS.

Ao incidirmos o feixe laser ao longo do plano  $(-1\ 0\ 1)$  e polarizarmos o campo elétrico ao longo de  $\vec{E} // b$  e  $\vec{E} \perp b$  obtemos os seguintes  $dS/dT$ 's:



$$\left( \frac{dS}{dT} \right)_{\substack{(\vec{E} \parallel b) \\ (\vec{S} \parallel (-101))}} = n_b \alpha_{(-101)} + \left( \frac{dn}{dT} \right)_b \quad (3.5a)$$

$$\left( \frac{dS}{dT} \right)_{\substack{(\vec{E} \perp b) \\ (\vec{S} \parallel (-101))}} = n_{\perp b} \alpha_{(-101)} + \left( \frac{dn}{dT} \right)_{\perp b} \quad (3.5b)$$

### 3.2.4 Niobato de Estrôncio Bário (SBN:Nd<sup>3+</sup>).

Os monocristais de Niobato de Estrôncio Bário (Sr<sub>x</sub>Ba<sub>1-x</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>), mais conhecidos como SBN:x, vêm sendo bastante investigado devido ao interesse nas suas propriedades fundamentais e aplicações tecnológicas promissoras. Eles são conhecidos por apresentarem excelentes propriedades piroelétrica [63], piezelétrica [64], eletro-óptica [65], efeito fotorefrativo [66-68] e efeitos ópticos não-lineares [12, 69, 70]. A estrutura cristalina do SBN, dentro dos limites 0,25 ≤ x ≤ 0,75, é tetragonal tipo tungstênio bronze, com grupo espacial *P4bm* para a fase ferroelétrica [71, 72]. A temperatura de transição de fase ferroelétrico-paraelétrica depende da razão Sr/Ba [63, 73] e da concentração de dopante. A estrutura tetragonal tipo tungstênio bronze do SBN contém um número de sítios livres na qual é possível introduzir uma grande quantidade de dopantes como íons terra raras e metais de transição, tornando o SBN um material promissor no campo da optoeletrônica.

Outra peculiaridade do monocristal SBN é apresentar polarização espontânea, abaixo de *T<sub>c</sub>*, ao longo do eixo *c* [73]. A estrutura cristalina do SBN está representada na Figura 3.11.

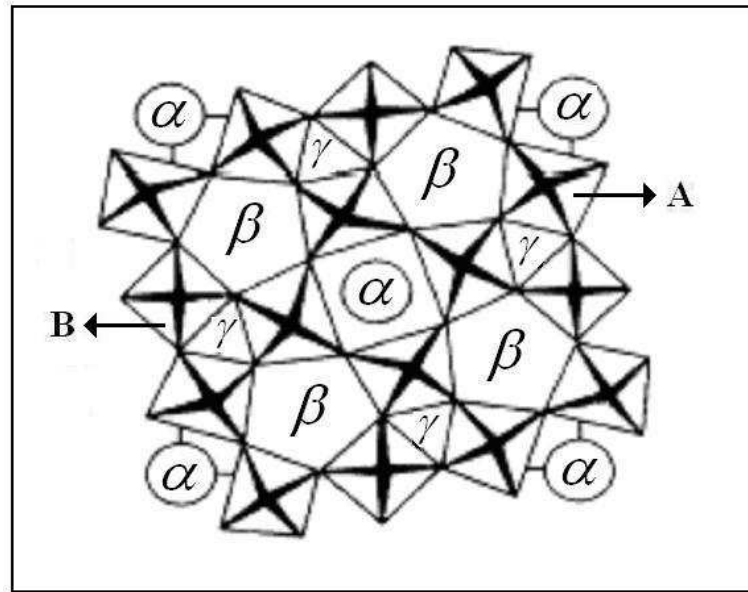


Figura 3.11 Representação da estrutura cristalina do SBN [74].

Os átomos de Nb ocupam os centros dos octaedros formados pelos átomos de O, representados pelos sítios A e B, enquanto que os átomos de Sr e Ba ocupam os sítios  $\alpha$  e  $\beta$  de maneira aleatória. O sítio  $\gamma$  não é ocupado [74].

A razão Sr/Ba tem forte influência na mudança do índice de refração no eixo óptico, enquanto que no eixo ordinário esta alteração é muito pequena. A diferença entre o índice de refração extraordinário e o ordinário do SBN:75 é  $\Delta n = -0,013$  enquanto que no SBN:25 é  $\Delta n = -0,055$  [73]. O valor do coeficiente térmico do índice de refração ( $dn/dT$ ) do SBN:60 puro no eixo óptico e em temperatura ambiente é de  $dn/dT = 1,95 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$  [75],

da mesma ordem de polímeros e líquidos. Por exemplo, na temperatura ambiente a água

tem  $dn/dT = 0,99 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$  e o álcool etílico  $dn/dT = 4,02 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$  [76]. Seu valor é uma

ordem de grandeza maior do que outros sólidos que geralmente são da ordem de  $10^{-5} \text{ K}^{-1}$ ,

como ocorre para o cristal de YALO, com  $dn/dT = 1,17 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  no eixo **a** [77] e para o

vidro Fluorozirconato com  $dn/dT = 1,20 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  [78]. Na transição de fase do SBN:60

puro ( $dn_C/dT$ ) atinge o seu valor máximo que é  $dn/dT = 7,47 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$  [75]. Outra

propriedade física muito influenciada pela razão Sr/Ba é o coeficiente de expansão térmica,

que no SBN:60, em temperatura ambiente, apresenta os valores  $\alpha_a = 24 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  e  $\alpha_c =$

$-10 \times 10^{-6} K^{-1}$  [75], enquanto que no SBN:25 os valores são  $\alpha_a = 9 \times 10^{-6} K^{-1}$  e  $\alpha_c = -8 \times 10^{-6}$

$K^{-1}$  [79, 80].

Recentemente foi demonstrado que o monocristal SBN quando dopado com  $Nd^{3+}$  pode ser utilizado no desenvolvimento de laser contínuo e sintonizável operando na região do visível e infravermelho próximo, graças à ampla distribuição de tamanho dos domínios ferroelétricos, que proporcionam o mecanismo para a conversão de frequência do infravermelho próximo para o visível [81].

O SBN utilizado neste trabalho possui a composição  $Sr_{0,61}Ba_{0,39}Nb_2O_6$  e foi produzido pela Moltech GmbH (Berlin) a partir do método Czochralski com uma concentração de 0,5 %at de  $Nd_2O_3$ . As dimensões do cristal são  $3 \times 3 \times 2,65 \text{ mm}^3$  com o eixo óptico  $c$  ao longo da menor dimensão. A amostra foi fornecida pelo prof. Dr. Carlos Jacinto da Universidade Federal de Alagoas.

A dimensão da nossa amostra é de quase um cubo perfeito com o tamanho das faces cristalográficas mais que suficiente para a passagem do feixe laser (diâmetro  $\sim 2,0$  mm). Por isso, não precisamos cortá-lo. O único procedimento que realizamos foi o paralelismo da amostra na direção  $c$ , com pano de polimento e pasta de diamante, ambos de  $1 \mu\text{m}$ . As espessuras nos eixos ópticos  $c$  e  $b$  são  $2,65 \text{ mm}$  e  $3,0 \text{ mm}$ , respectivamente. A Figura 3.12 mostra a propagação do laser nas diferentes faces do cristal SBN:  $Nd^{3+}$ .

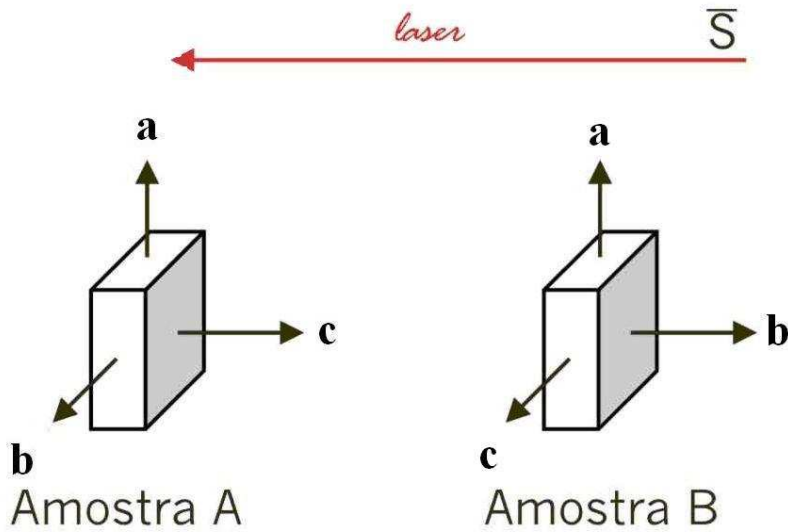


Figura 3.12 Propagação do laser ao longo do eixo c e b da amostra SBN:Nd<sup>3+</sup>.

Na amostra A, ao incidirmos o feixe laser perpendicular ao plano ab e polarizarmos o campo elétrico na direção a ( $\vec{E} // a$ ) e b ( $\vec{E} // b$ ), temos os  $dS/dT$ 's:

$$\left( \frac{dS}{dT} \right)_{\substack{(\vec{E} // a) \\ (\vec{S} \perp ab)}} = n_a \alpha_{\perp ab} + \left( \frac{dn}{dT} \right)_a \quad (3.6a)$$

$$\left( \frac{dS}{dT} \right)_{\substack{(\vec{E} // b) \\ (\vec{S} \perp ab)}} = n_b \alpha_{\perp ab} + \left( \frac{dn}{dT} \right)_b \quad (3.6b)$$

Para a amostra B, a direção de propagação do laser é perpendicular ao plano ac e a polarização do campo elétrico é orientada nas direções a ( $\vec{E} // a$ ) e c ( $\vec{E} // c$ ), sendo os  $dS/dT$ 's dados por:

$$\left( \frac{dS}{dT} \right)_{\substack{(\vec{E} // a) \\ (\vec{S} \perp ac)}} = n_a \alpha_{\perp ac} + \left( \frac{dn}{dT} \right)_a \quad (3.7a)$$

$$\left( \frac{dS}{dT} \right)_{\substack{(\vec{E} // c) \\ (\vec{S} \perp ac)}} = n_c \alpha_{\perp ac} + \left( \frac{dn}{dT} \right)_c \quad (3.7b)$$

### 3.3 Métodos

#### 3.3.1 Interferometria óptica de múltiplas reflexões.

A montagem experimental utilizada para determinação dos coeficientes térmicos do caminho óptico ( $dS/dT$ ) e expansão térmica linear ( $\alpha$ ) em função da temperatura é baseada na interferometria óptica de múltiplas reflexões. A Figura 3.13 mostra o esquema da montagem.

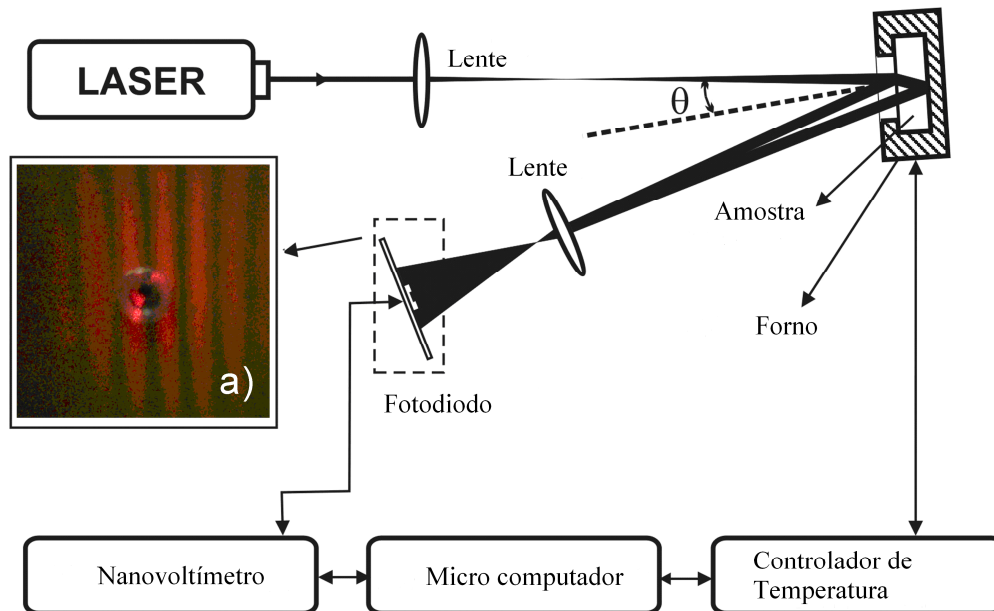


Figura 3.13 Diagrama esquemático da montagem. No detalhe (a): plano do fotodiodo e padrão de franjas.

Um feixe laser de He-Ne (Coherent,  $\lambda = 632,8\text{nm}$ , potência  $3\text{mW}$ ) de polarização randômica passa através de uma lente divergente (distância focal =  $25\text{cm}$ ) e incide na amostra com um ângulo  $\theta \approx 0,8^\circ$  em relação ao plano. A amostra tem suas duas superfícies paralelas e opticamente polidas. Os múltiplos feixes refletidos se sobrepõem, e franjas de interferência ocorrerão. Uma segunda lente (distância focal =  $2,5\text{cm}$ ), cuja distância do fotodiodo é  $20\text{cm}$ , é usada para expandir o feixe laser. Nesta configuração, o espaçamento entre as franjas no fotodiodo é de  $5\text{mm}$ , este por sua vez possui um diâmetro ativo de  $3$

mm. A amostra é posicionada dentro de um forno resistivo, controlado por um controlador de temperatura (Lakeshore Cryonics Inc. - mod. 340), usando como sensor um PT100 calibrado. Como trabalhamos com diversos tipos de amostras, usamos diferentes intervalos de temperaturas e taxas de aquecimento. Com o aquecimento da amostra ocorre um deslocamento no padrão de franjas, e as mudanças de intensidades são detectadas por um fotodiodo de silício. O sinal é medido por um nanovoltímetro (Keithley-mod. 2182) e armazenado num micro computador para análise. Para as medidas com luz polarizada um polarizador Glan-Thompson (Newport 10GT04 AR-14) é colocado entre o laser e a primeira lente. A presença de correntes de ar próximo ao forno de resistência pode induzir diferenças de temperatura. Deste modo fizemos uso de um “shield” para minimizar este efeito. Uma das principais características desta montagem, para a determinação do  $dS/dT$ , é o fato da amostra possuir suas faces paralelas e polidas opticamente, para que possamos ter a presença de franjas de interferência.

No caso das medidas da expansão térmica a amostra deve ser paralela, a qual é perfurada com uma broca adiamantada de 3 mm de diâmetro. Nas superfícies da amostra são fixadas com pasta térmica, duas lamínulas de vidro que devem estar perfeitamente paralelas entre si. O feixe de laser é incidido na direção do furo. Parte deste feixe sofre reflexão e outra parte refrata pela primeira lamínula, propaga-se pelo ar e incide, assim, na segunda lamínula. As reflexões das lamínulas interferem-se e produzem franjas de interferência como demonstrado na Figura 3.14. O conjunto amostra mais lamínulas é preso num suporte de alumínio por lâminas de aço, e então é colocado no interior do forno para posterior aumento de temperatura. Como no experimento para medida de  $dS/dT$ , a variação de temperatura induz o deslocamento do padrão de franjas produzindo os máximos e mínimos no sinal do fotodiodo.

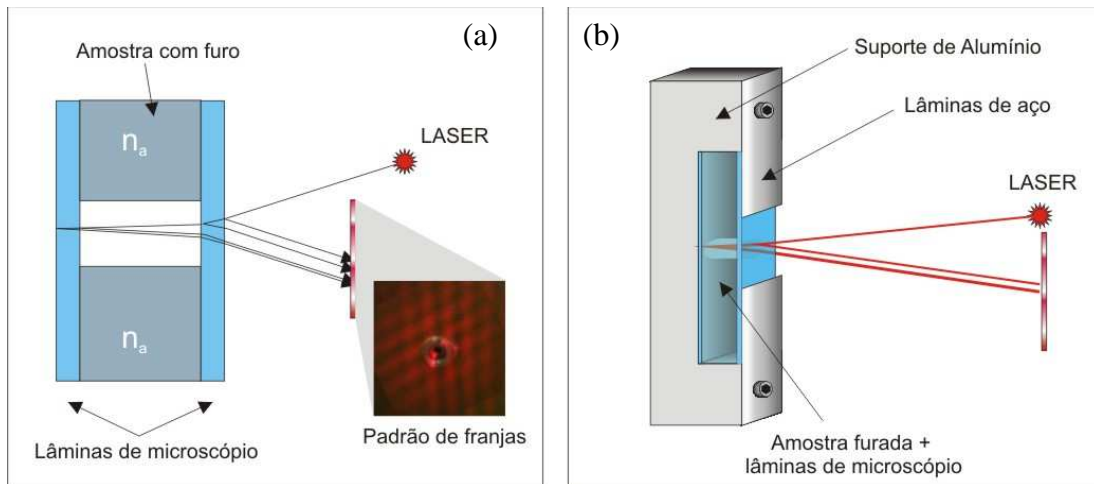


Figura 3.14 (a) Amostra perfurada, colocada entre duas lamínulas de vidro, e as reflexões que ocorrem na superfície das lamínulas. No detalhe: Padrão de interferência no fotodiodo. (b) Suporte onde é fixado o conjunto: amostra+laminulas.

### 3.3.1.1 As medidas de $dS/dT$ e $\alpha$

Para o ajuste dos máximos e mínimos de intensidade e a determinação do  $dS/dT$  devemos definir a diferença de caminho óptico entre os dois feixes refletidos do sistema descrito acima.

$$\Delta s = 2nL \cos \theta' \quad (3.8)$$

Para  $\theta'$  pequeno, reescrevemos a Equação (3.8) como:

$$\Delta s = 2nL \quad (3.9)$$

Os máximos e mínimos de interferência serão dados pelas condições:

$$\Delta s = \left(m \pm \frac{1}{2}\right)\lambda, \quad \begin{cases} \text{máximos se } m = 0, 1, 2, \dots, \\ \text{mínimos se } m = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \dots \end{cases}$$

Derivando a eq. (3.9) em relação a T e após dividindo por 2L, obtemos:

$$\frac{1}{L} \left( \frac{ds}{dT} \right) = \left( \frac{dn}{dT} \right) + n\alpha = \frac{\lambda}{2L} \left( \frac{dm}{dT} \right) \quad (3.10)$$



Na qual  $s = nL$  é o caminho ótico,  $\alpha = \frac{1}{L} \left( \frac{dL}{dT} \right)$  é o coeficiente linear de expansão térmica na direção de propagação do laser e  $dm/dT$  é a derivada dos números  $m$  (máximos e mínimos de intensidade) em função da temperatura .

Ao definir  $\frac{1}{L} \left( \frac{ds}{dT} \right) = \left( \frac{dS}{dT} \right)_{int}$  podemos reescrever a Equação (3.10), como:

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

O parâmetro termo-óptico  $dS/dT$  é diretamente proporcional às seguintes propriedades: índice de refração ( $n$ ), coeficiente de expansão térmica linear ( $\alpha$ ) e coeficiente térmico do índice de refração ( $dn/dT$ ); ou experimentalmente, ao comprimento de onda ( $\lambda$ ), espessura da amostra ( $L$ ) e à variação dos máximos e mínimos com a temperatura ( $dm/dT$ ). A Equação (3.11) é válida somente para meios isotrópicos. No caso de meios anisotrópicos temos que considerar as orientações dos eixos cristalográficos, como mencionado nas seções anteriores.

O processo para medidas de  $\alpha$  é semelhante ao  $(dS/dT)_{int.}$ . No entanto, o caminho ótico percorrido pela luz é diferente (como mostra a Figura 3.14 (a)). Podemos escrever a diferença de caminho ótico entre os feixes refletidos como:

$$\Delta s = 2Ln_{ar} + 2\ell n_v \quad (3.12)$$

Na qual  $L$  é a espessura da amostra,  $\ell$  é a espessura da lamínula,  $n_{ar}$  e  $n_v$  são os índices de refração do ar e do vidro, respectivamente. No nosso caso, desconsideramos as reflexões ocorridas no interior da segunda lamínula.

Considerando as condições de máximos e mínimos de intensidade, derivando a Equação (3.12) em relação à temperatura e dividindo por  $L$ , temos:

$$\frac{1}{L} \frac{d\Delta s}{dT} = 2 \frac{dn_{ar}}{dT} + 2 \frac{n_{ar}}{L} \frac{dL}{dT} + \frac{2}{L} \frac{d\ell}{dT} n_v + 2 \frac{\ell}{L} \frac{dn_v}{dT} = \left( \frac{dm}{dT} \right) \frac{\lambda}{L} \quad (3.13)$$

Agora dividindo a Equação (3.13) por 2, obtemos:

$$\frac{dn_{ar}}{dT} + \frac{n_{ar}}{L} \frac{dL}{dT} + \frac{1}{L} \frac{d\ell}{dT} n_v + \frac{\ell}{L} \frac{dn_v}{dT} = \left( \frac{dm}{dT} \right) \frac{\lambda}{2L} \quad (3.14)$$

$$\frac{dn_{ar}}{dT} + n_{ar} \alpha_L + \frac{1\ell}{L\ell} \frac{d\ell}{dT} n_v + \frac{\ell}{L} \frac{dn_v}{dT} = \left( \frac{dm}{dT} \right) \frac{\lambda}{2L} \quad (3.15)$$

Onde  $\alpha_v = \frac{1}{\ell} \left( \frac{d\ell}{dT} \right)$  é o coeficiente de expansão térmica linear da lamínula. Assim:

$$\frac{dn_{ar}}{dT} + n_{ar} \alpha_L + \frac{\ell}{L} \left( n_v \alpha_v + \frac{dn_v}{dT} \right) = \left( \frac{dm}{dT} \right) \frac{\lambda}{2L} \quad (3.16)$$

$$n_{ar} \alpha_L = \frac{\lambda}{2L} \left( \frac{dm}{dT} \right) - \frac{\ell}{L} \left( n_v \alpha_v + \frac{dn_v}{dT} \right) - \frac{dn_{ar}}{dT} \quad (3.17)$$

Conhecendo  $n_{ar}=1$ ;  $n_v \cong 1,5$ ;  $\ell = 0,18\text{mm}$ ;  $\alpha_v = 9 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ ;  $\frac{dn_v}{dT} = 2,9 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$  [82];

$\frac{dn_{ar}}{dT} \cong -6 \times 10^{-7} \text{K}^{-1}$  [83] e  $L$  da ordem de 3 mm ao substituirmos na Equação 3.17, veremos

que a contribuição do segundo e terceiro termos do lado direito da Equação é muito pequena ( $\approx 4 \times 10^{-7} \text{K}^{-1}$ ) se comparada ao primeiro termo. Deste modo, podemos desprezá-los. Logo, o coeficiente de expansão pode ser dado por:

$$\alpha \approx \frac{\lambda}{2L} \left( \frac{dm}{dT} \right) \quad (3.18)$$

Mais detalhes sobre a teoria da interferometria óptica está descrito no Apêndice C.

### 3.3.2 Medidas Complementares

#### 3.3.2.1 Índice de Refração

Um interferômetro de Michelson modificado (IMM) foi construído no nosso grupo para as medidas de índice de refração, as quais foram realizadas em temperatura ambiente e utilizando um laser He-Ne em  $\lambda = 632,8\text{nm}$  (Coherent; modelo No. 31-2058). A Figura 3.15 mostra o esquema experimental utilizado.

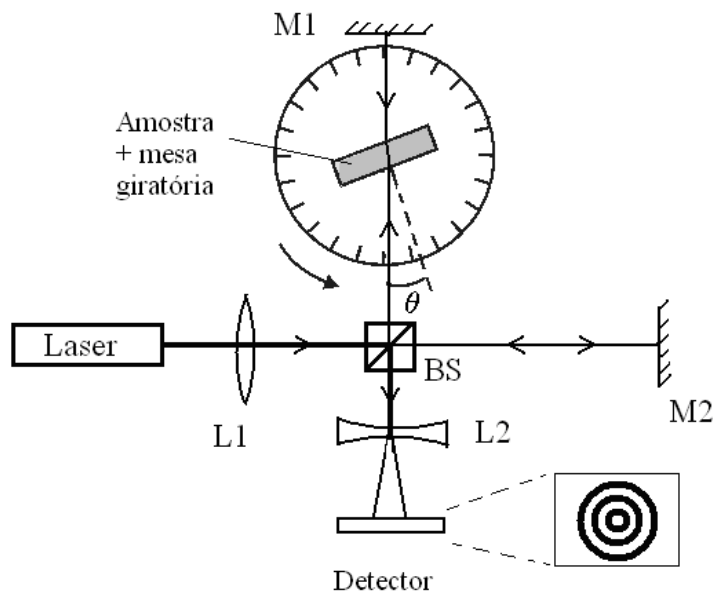


Figura 3.15 Montagem experimental para o índice de refração usando um interferômetro de Michelson-Morley modificado (L1 e L2: lentes, M1 e M2: espelhos e BS: divisor de feixe).

Nesta montagem a amostra retangular com as superfícies polidas opticamente é inserida em um dos braços do IMM e orientada perpendicularmente em relação ao feixe laser. Girando a amostra de um ângulo  $\theta$ , provocamos uma alteração no caminho óptico e uma conseqüente mudança do padrão de franjas. A relação entre o número de franjas (N) e o ângulo  $\theta$  é dada pela seguinte Equação [84]:

$$N(\theta) = \left( \frac{2L}{\lambda} \right) (1 - n - \cos\theta + \sqrt{n^2 - \sin^2\theta}) \quad (3.19)$$

No qual L é a espessura da amostra e  $\lambda$  é o comprimento de onda do laser.

A partir dos dados experimentais construímos o gráfico do número de franjas (N) versus  $\theta$ , como mostra a Figura 3.16. Conhecendo o  $\lambda$  e a espessura da amostra podemos ajustar a Equação 3.19 aos nossos dados, de onde determinamos o valor de n, que é o parâmetro de ajuste.

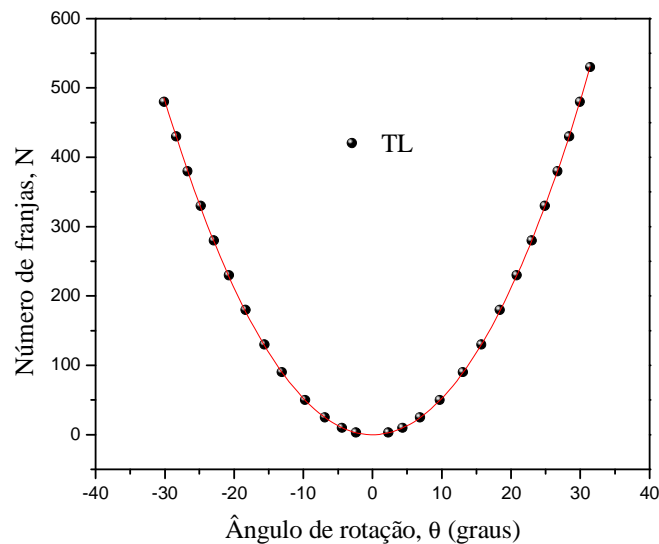


Figura 3.16 Número de franjas (N) em função do ângulo de rotação (θ) medido para o vidro telureto. A curva representa o ajuste usando a Equação 3.22

### 3.3.2.2 Densidade

As medidas de densidade de massa volumétrica foram realizadas utilizando o método de Arquimedes, utilizando água destilada como líquido de imersão em temperatura ambiente.

### 3.3.2.3 Calor Específico

As medidas de calor específico foram realizadas usando um calorímetro de relaxação térmica. Neste método, temos a análise da variação da temperatura na amostra em função do tempo, após a aplicação de um pulso de calor ao substrato, onde a amostra está fixada [85] . O substrato está fixado ao reservatório térmico por fios de cobre. A Figura 3.17 mostra um esquema da montagem do calorímetro de relaxação térmica.

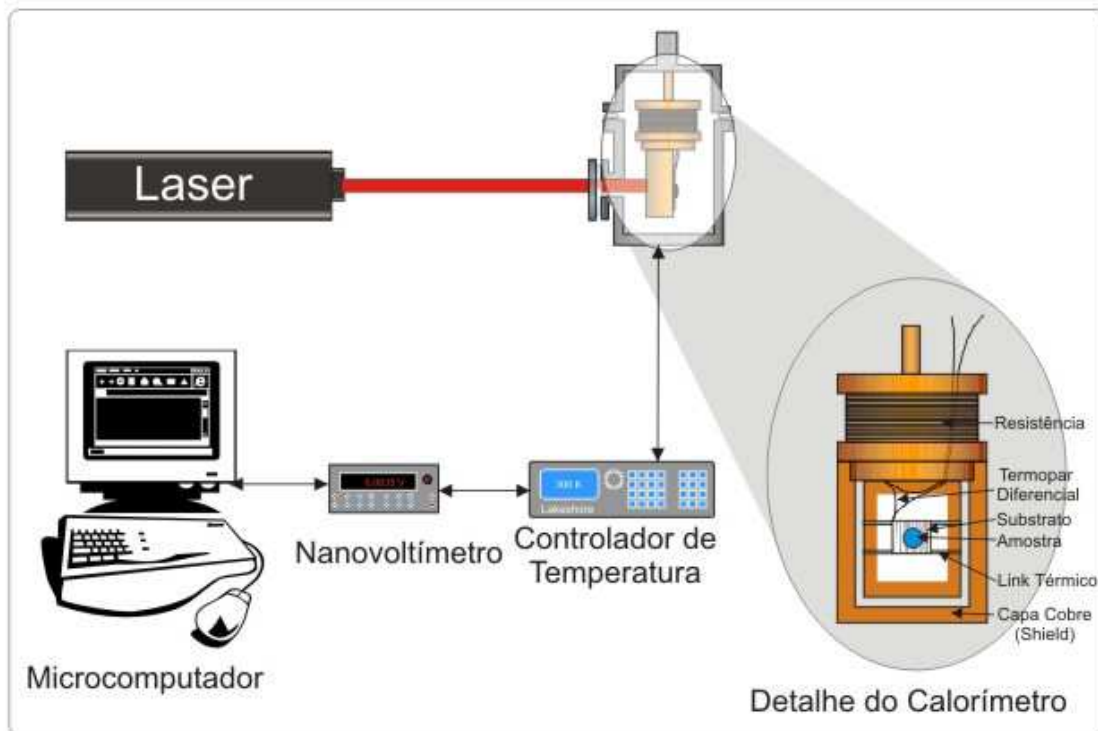


Figura 3.17 Montagem experimental para as medidas de  $C_p$ . Em detalhe o calorímetro.

Nesta montagem, um laser de diodo (Coherent,  $\lambda = 635\text{nm}$ , potência de até  $10\text{mW}$ ) produz uma diferença de temperatura entre o sistema (substrato + amostra) e o reservatório térmico. A diferença de temperatura é medida usando um termopar diferencial conectado a um nanovoltímetro (Keithley, modelo 2182). Para a leitura e controle da temperatura do reservatório térmico é utilizado um controlador de temperatura (Lakeshore, modelo 340). Um programa de computador controla todo o processo de medida e armazenagem dos dados através de uma interface GPIB. Assim, ajustando as curvas de relaxação térmica

obtemos a capacidade térmica do sistema, e conseqüentemente o valor do calor específico para a amostra. A montagem e a teoria do calor específico estão detalhadas no Apêndice B.

As medidas foram realizadas no intervalo de temperatura entre 300 a 580K e as amostras medidas possuíam massa entre 30 e 40mg e espessura menor que 1 mm, condição necessária para que o tempo de relaxação interna da amostra pudesse ser desprezado, tornando válido o modelo utilizado para os ajustes.

#### ***3.3.2.4 Espectroscopia de Lente Térmica***

Quando iluminamos uma região de uma amostra com feixe laser de perfil de distribuição gaussiano (denominado de feixe de excitação), temos um processo de conversão da luz absorvida em calor, acarretando uma distribuição radial de temperatura semelhante ao perfil gaussiano da intensidade do laser. Assim, uma mudança também radial do índice de refração da amostra ocorre com o formato espacial de uma lente. Considerando um material, temos uma variação da espessura devido ao cilindro de calor gerado pelo laser que é muito menor que o diâmetro da amostra. Portanto a variação do caminho óptico determinará a lente térmica [86]. Supondo agora outro feixe laser (denominado de feixe de prova) transpondo a mesma amostra, ele sofrerá divergência ou convergência dependendo do material analisado. A Figura 3.18 mostra a formação da lente térmica divergente ou convergente.

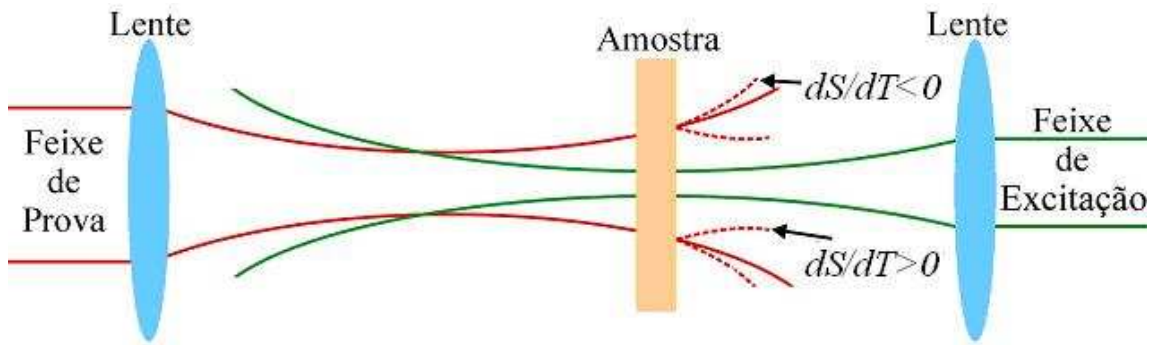


Figura 3.18 Formação da lente térmica convergente e divergente na amostra. Parâmetro termo-óptico  $dS/dT$  da amostra no comprimento de onda do laser de prova.

O transiente do sinal de lente térmica divergente significa que a variação do caminho óptico com a temperatura induzida pelo laser é menor que zero ( $dS/dT_{LT} < 0$ ). Por outro lado, quando temos o transiente convergente ocorre que o  $dS/dT_{LT} > 0$ . A Figura 3.19 demonstra os transientes de lente térmica para as situações convergente e divergente.

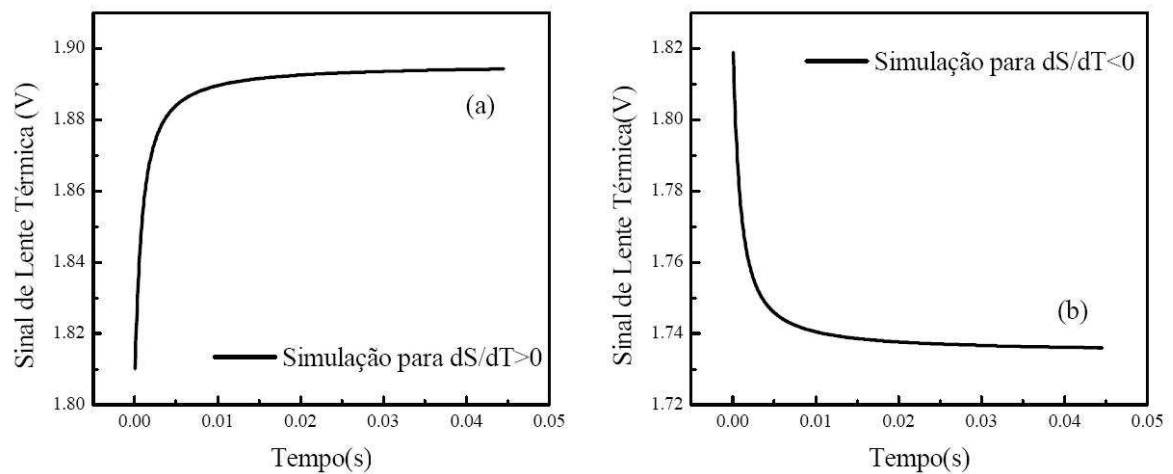


Figura 3.19 Transiente de sinal de lente térmica (a) convergente e (b) divergente.

Neste trabalho utilizamos a espectroscopia de lente térmica (ELT) no modo descasado[87] cujo esquema é mostrado na Figura 3.20.

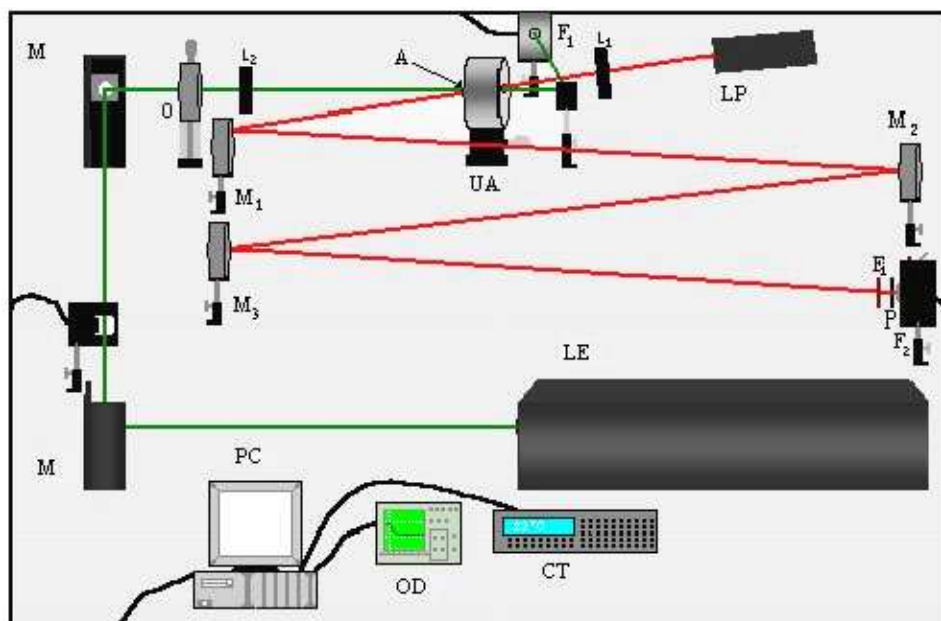


Figura 3.20 Montagem experimental para a espectroscopia de lente térmica.

Nesta configuração, a amostra é posicionada na cintura do feixe de excitação ( $\lambda=514,5$  nm) e a aproximadamente 10 cm da cintura do feixe de prova ( $\lambda=632,8$  nm).

Em nosso trabalho utilizamos a ELT apenas para a determinação do sinal de  $dS/dT$  para os monocristais LAHCl:Fe ( $M= 17,19$  e  $V= 2,46$ ) e Sal de Rochelle ( $M=153,27$  e  $V=8,79$ ), pois não foi possível obter resultados quantitativos devido a baixa absorção destes materiais estudados. Para os vidros teluretos e os cristais TGS e SBN, estudos de ELT já foram realizados em outras teses em nosso grupo [88, 89], por isso não vamos entrar em detalhes sobre o experimento. Para melhor conhecimento da ELT em cristais e obter informações que tipo de propriedades físicas pode-se caracterizar a partir desta técnica consultar a referência [88].

### 3.3.2.5 Análises Térmicas

As medidas de DSC e TG foram realizadas no Laboratório de Análises Térmicas do COMCAP-UEM, utilizando um equipamento comercial Netzsch, STA 409 PC. As medidas foram realizadas no intervalo de temperatura entre 25 e 500°C, em cadinhos de PtRh, com taxa de aquecimento de 10 °C/min e em atmosfera de N<sub>2</sub>.



## 4. Capítulo 4 - Resultados e Discussões

### 4.1 Resultados para o vidro Telureto

Utilizando o método de Arquimedes e o interferômetro de Michelson modificado pôde-se determinar a densidade e o índice de refração ( $\lambda = 632,8 \text{ nm}$ ), respectivamente, em temperatura ambiente e em função da concentração de  $\text{TiO}_2$  na matriz vítrea telureto. A Figura 4.1 mostra os resultados obtidos:

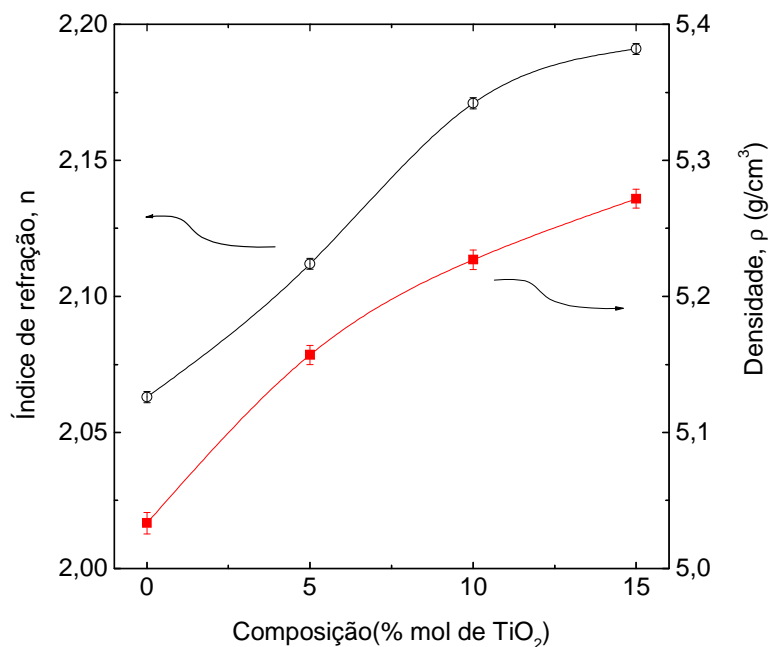


Figura 4.1 Densidade e índice de refração ( $\lambda = 632,8 \text{ nm}$ ) em função da composição (% mol de  $\text{TiO}_2$ ). A incerteza da medida da densidade é  $\pm 0,008$  e para o índice de refração 0,002.

Como se pode observar, tanto os valores da densidade como do índice de refração aumentam com a incorporação de óxido de titânio. Dentro do intervalo de concentração de  $\text{TiO}_2$  estudado, a densidade aumentou  $\sim 4,9\%$  e o índice de refração  $\sim 6,3\%$ . Para a

densidade, este aumento é esperado devido à substituição de óxido de lítio por óxido de titânio, visto que a massa molar do óxido de titânio é muito maior que a do óxido de lítio.

Para o índice de refração, este aumento pode ser atribuído a dois efeitos: ao aumento do número de dipolos por unidade de volume, ou seja, ao aumento da densidade; e ao aumento na polarizabilidade eletrônica. Para uma análise quantitativa, podemos utilizar a Equação de Lorentz-Lorenz [90, 91] discutida no Capítulo 2, a qual reescrevemos abaixo para facilitar a leitura:

$$\left[ \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right] \left( \frac{M}{\rho} \right) = \left[ \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right] V = \frac{4\pi\gamma N}{3} = A \quad (4.1)$$

Onde  $M$  é o peso molecular,  $\rho$  é a densidade,  $V$  é o volume molar,  $N$  é número de Avogrado,  $\gamma$  é a polarizabilidade eletrônica e  $A$  é a refração média molar para substâncias isotrópicas tais, como vidros, cristais cúbicos e líquidos.

A partir dos dados do índice de refração e densidade, e considerando a Equação (4.1), podemos estimar a polarizabilidade eletrônica, cujo resultado é mostrado na Figura 4.2.

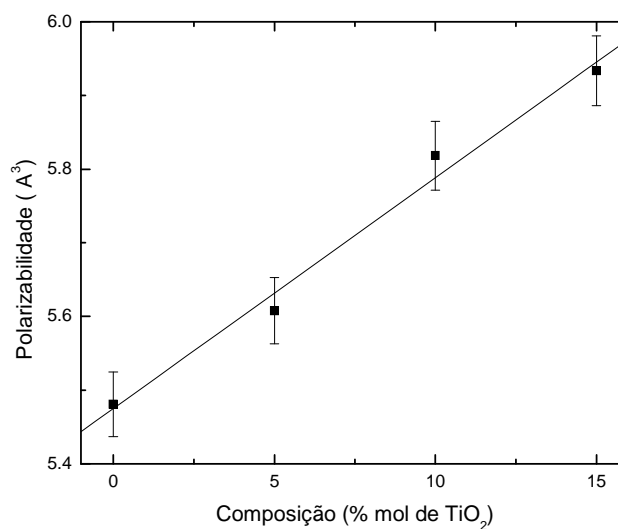


Figura 4.2. Polarizabilidade eletrônica ( $\lambda = 632,8\text{nm}$ ) em função da composição (% mol de TiO<sub>2</sub>).

Deste resultado podemos notar um aumento no valor da polarizabilidade eletrônica da ordem de 10% quando a concentração de  $\text{TiO}_2$  é aumentada de 0 para 15 %mol. O aumento da polarizabilidade eletrônica pode ser associado a uma mudança de estrutura ocorrida pela inserção de óxido de titânio na matriz do telúrio, que induz uma mudança de estrutura de pirâmides trigonais ( $\text{TeO}_3$ ), no caso do óxido de lítio na matriz, para bipirâmides trigonais ( $\text{TeO}_4$ ). Essas mudanças de estrutura foram observadas nos espectros de absorção no infravermelho médio [46].

Na Figura 4.3 mostramos o comportamento de índice de refração não linear ( $n_2$ ) em função do índice de refração linear ( $n$ ) obtido da referência [92] para diferentes vidros teluretos. Como podemos notar, o aumento de  $n$  geralmente reflete um aumento do termo não linear. Este fato tem sido associado à dependência do índice de refração da polarizabilidade eletrônica [92].

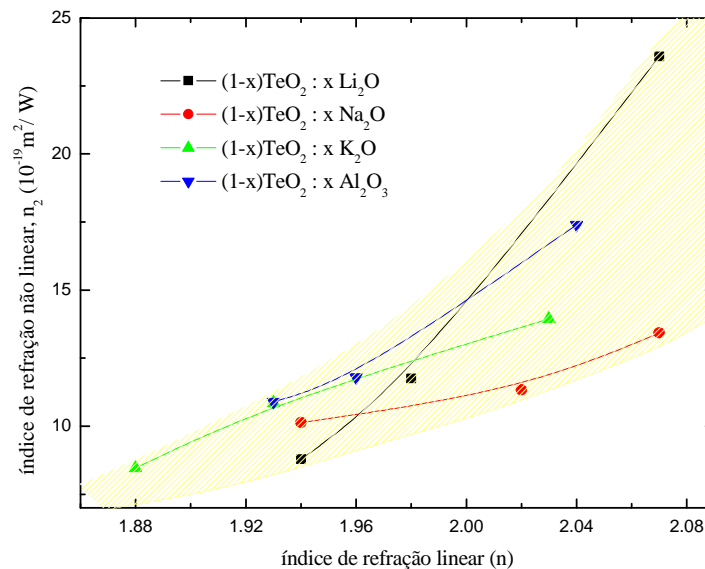


Figura 4.3. Índice de refração não linear ( $n_2$ ) em função do índice de refração linear ( $n$ ) para diferentes vidros teluretos [92].

Portanto, o aumento da polarizabilidade eletrônica com a concentração de  $\text{TiO}_2$  mostrado na Figura 4.2, sugere que a presença deste íon aumenta também o índice de

refração não-linear, o que experimentalmente poderia ser confirmado através de medidas utilizando a técnica de Z-scan [93]. No momento estamos implementando esta técnica em nosso laboratório e esta hipótese será testada assim que possível.

Como 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 e, em micro circuitos totalmente ópticos [46] é necessário um mecanismo de chaveamento óptico de pulso de luz, os vidros teluretos podem ser promissores candidatos por apresentar alto índice de refração não linear.

Um outro fator importante a ser considerado no processo de substituição do  $\text{Li}_2\text{O}$  pelo  $\text{TiO}_2$  para o vidro telureto são as alterações na estrutura básica do  $\text{TeO}_2$ , formada pelas bi pirâmides trigonais mencionadas anteriormente. As distorções e (ou) quebras da estrutura do  $\text{TeO}_2$  resultam em alterações no número de oxigênios não-ligados (NBO), resultando em mudanças no campo médio local e conseqüentes alterações nas propriedades físicas do sistema. Estas alterações devem ser observadas em propriedades físicas que são dependentes do rearranjo estrutural dos átomos, como a temperatura de transição vítrea e a temperatura de cristalização.

Para realizarmos o estudo da transição vítrea dos teluretos em função da concentração de  $\text{TiO}_2$  utilizamos à calorimetria de relaxação térmica e a calorimetria diferencial de varredura (DSC). Na Figura 4.4 mostramos o calor específico em função da temperatura utilizando o método de relaxação térmica e o DSC.

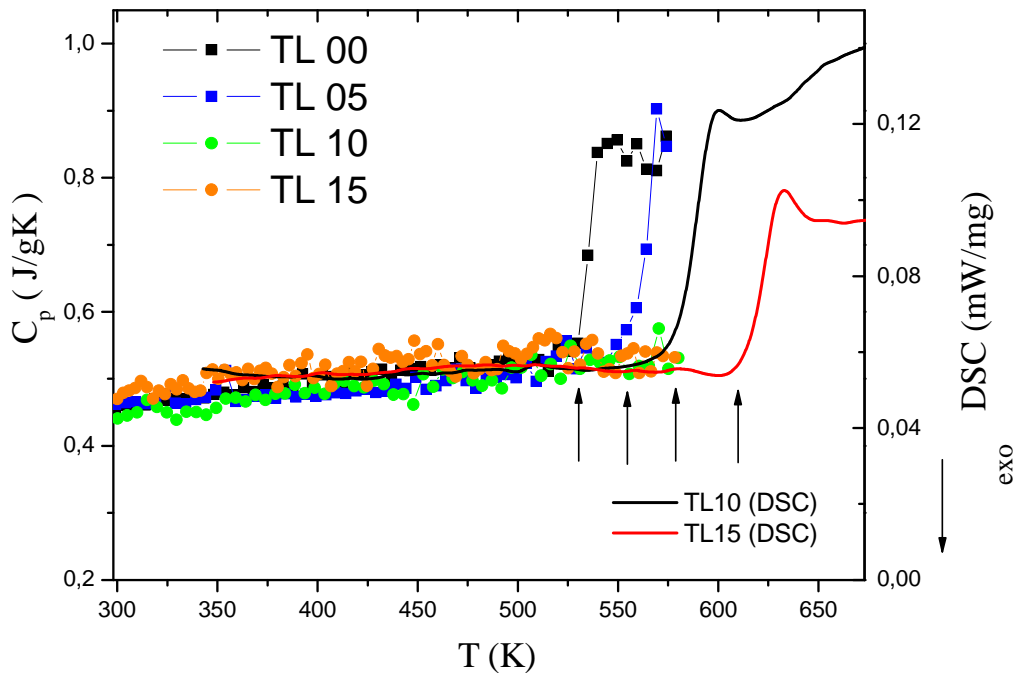


Figura 4.4. Calor específico em função da temperatura para amostras de telureto com diferentes concentrações de óxido de titânio e DSC para as amostras TL 10 e TL 15. As setas indicam a posição de  $T_g$  para cada amostra. A incerteza no  $C_p$  é de  $\pm 0,02 \text{ J/gK}$ .

O valor do calor específico na temperatura ambiente ( $C_p = 0,48 \pm 0,02 \text{ J/g.K}$ ) não apresenta variação significativa em função da concentração de  $\text{TiO}_2$ . O aumento linear de  $C_p$  com a temperatura foi observado para todas as amostras, como previsto pelo modelo de Debye para  $T \gg \theta_D$  [21]. Também foi observado para as amostras com  $X=0$  (TL00) e  $X=5$  (TL05) um aumento abrupto em  $C_p$ , revelando claramente a presença da transição vítrea. A temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) foi definida como a temperatura na qual o calor específico desvia-se da linearidade (*the onset point*), como indicado na Figura 4.4.

A mudança no calor específico determinada na região de transição vítrea é  $\Delta C_p = 0,31 \text{ J/g K}$  ( $\sim 57\%$ ), é maior do que observado para os vidros calcogenetos [94, 95] e fluorídricos [96, 97]; e muito maior do que observado para os vidros óxidos [98]. A magnitude da mudança em  $C_p$  indica que modificações na estrutura ocorrem temperaturas

---

acima de  $T_g$  [96]. Esta observação está relacionada à mudança da unidade bipiramidal trigonal  $TeO_4$  para unidade piramidal  $TeO_3$ , o que foi comprovado pela espectroscopia de absorção no infravermelho médio e por espectroscopia Raman [99].

Através do método de relaxação térmica não foi possível determinar o  $T_g$  das amostras com 10 e 15 % mol de  $TiO_2$  devido à limitação de temperatura do sistema ( $T_{máximo} = 580K$ ). Então, nestas amostras foram feitos análises de calorimetria de varredura diferencial (DSC) num intervalo de temperatura 343-673K, cujos resultados também são mostrados na Figura 4.4. A partir deste foram encontradas as temperaturas de transição vítrea de 576K e 613K para  $X=10$  e  $X=15$  %mol, respectivamente. Os dados das temperaturas de transição encontrados estão mostrados no detalhe da Figura 4.5, na qual podemos observar o aumento linear de  $T_g$  com a substituição do  $Li_2O$  pelo  $TiO_2$ .

Se compararmos a Figura 4.2 com o detalhe da Figura 4.5, podemos verificar que existe uma correlação entre o aumento de  $T_g$  e da polarizabilidade, refletindo a mudança na estrutura local do vidro.

Como mencionado anteriormente, a dependência do coeficiente de expansão térmico da temperatura é governada pelo calor específico, e como o coeficiente térmico do caminho óptico depende diretamente deste parâmetro, esperamos que estes efeitos também possam ser observados através da medida de  $dS/dT$  em função da temperatura. Além disso,  $dS/dT$  também é diretamente proporcional ao índice de refração e ao seu coeficiente térmico ( $dn/dT$ ), de modo que a partir da análise de seu comportamento esperamos obter uma caracterização mais completa das propriedades termo-ópticas deste sistema.

Utilizando a técnica de interferometria, descrita no item 3.3.1, determinamos o coeficiente térmico do caminho óptico ( $dS/dT$ ) em função da temperatura para as diferentes amostras, cujos resultados são mostrados na Figura 4.5.

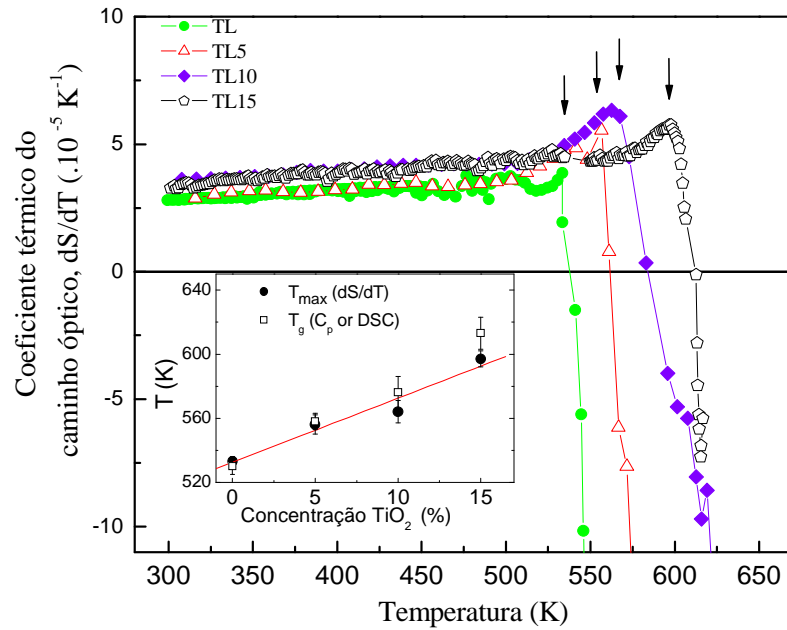


Figura 4.5. Coeficiente térmico do caminho óptico ( $dS/dT$ ) em função da temperatura para diferentes concentrações de  $TiO_2$ . As setas indicam as temperaturas máximas para as diferentes concentrações de  $TiO_2$ . Detalhe: temperatura dos máximos e  $T_g$  (obtidos dos dados de  $C_p$  e DSC) em função da concentração de  $TiO_2$ .

Para a temperatura ambiente os valores de  $dS/dT$  são da ordem de  $3,0 (\pm 0,1) \times 10^{-5} K^{-1}$ , mesma magnitude obtida para vidros calcogenetos Ga:La:S [100]. Um pequeno aumento ( $\sim 14,6\%$ ) de  $dS/dT$  em função da concentração de  $TiO_2$  foi observado, o que é compatível com o aumento da polarizabilidade eletrônica discutida anteriormente. O comportamento das curvas na Figura 4.5 indica que  $dS/dT$  apresenta um aumento ( $\sim 40\%$ ) para o intervalo de temperatura entre 300 e 500K para todas as amostras. O gráfico nos mostra que o valor do  $dS/dT$  passa por um valor máximo cuja a temperatura do pico se desloca com a adição de  $TiO_2$ . Após este valor máximo, acontece uma inversão do valor de  $dS/dT$ , ou seja, ele assume valores negativos. Voltaremos a discutir este resultado posteriormente.

As temperaturas dos máximos de  $dS/dT$  coincidem, dentro do erro experimental, com as temperaturas de *on set* obtidas no calor específico e DSC (detalhe da Figura 4.5),

indicando que este máximo é decorrente da transição vítrea ( $T_g$ ). Com o aumento da concentração de  $TiO_2$  vemos que há novamente um deslocamento dos valores de  $T_g$ . Considerando que geralmente  $TiO_2$  nos vidros óxidos atua como um formador intermediário, a dependência da composição nas propriedades térmicas ( $T_g$ ) nos vidros  $80TeO_2 - (20 - x)Li_2O - xTiO_2$  seria razoável [101].

Para uma melhor análise do comportamento de  $dS/dT$  em função da temperatura devemos lembrar que este parâmetro depende da variação térmica da espessura ( $\alpha$ ) e da variação térmica do índice de refração,  $dn/dT$  (ver Equação (2.5)). Deste modo, vamos estudar estas quantidades físicas.

Na Figura 4.6(b) mostramos os resultados do coeficiente de expansão térmica para a amostra TL00, na qual podemos observar que este parâmetro é praticamente constante no intervalo de temperatura entre 300 e 500K, analogamente ao observado para o  $dS/dT$  (Figura 4.6 (a)). Com o aumento da temperatura de ambiente até  $T_g$ ,  $\alpha$  mostra um acréscimo, sendo que para temperaturas acima da transição vítrea há uma grande variação do valor de  $\alpha$ , aumentando de aproximadamente 5 vezes.

Com os valores de  $n$ ,  $\alpha$ ,  $dS/dT$  e usando a Equação (2.5) determinamos os valores de  $dn/dT$  com a relação:

$$\frac{dn}{dT} = \frac{dS}{dT} - n\alpha \quad (4.2)$$

Na Figura 4.7(a) mostramos o comportamento de  $dn/dT$  em função da temperatura para o vidro TL00.



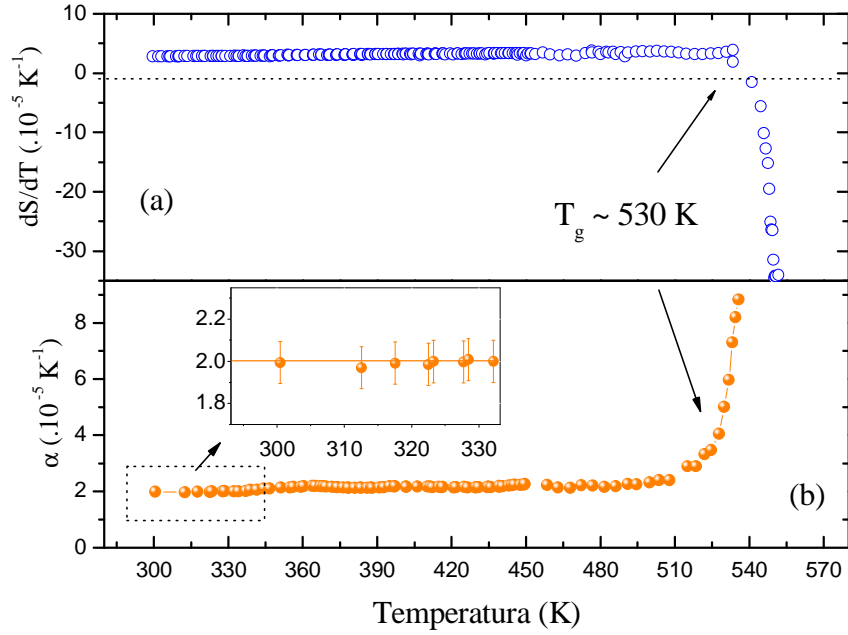


Figura 4.6 (a) Coeficiente térmico do caminho óptico,  $dS/dT$ , e (b) coeficiente de expansão térmica,  $\alpha$ , em função da temperatura para o vidro TL00. As setas indicam a posição de  $T_g$ . No detalhe mostramos os valores de  $\alpha$  próximo à temperatura ambiente.

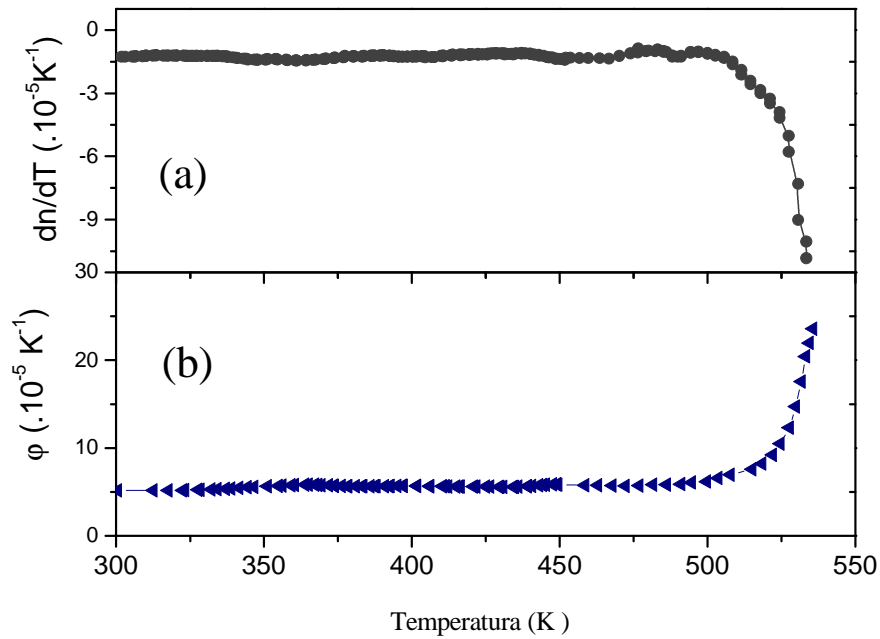


Figura 4.7 (a). Coeficiente térmico do índice de refração e (b) coeficiente térmico da polarizabilidade eletrônica para o TL00.

Analogamente ao observado para  $dS/dT$  e  $\alpha$ ,  $dn/dT$  é praticamente constante para temperatura abaixo de 500K, mostrando uma variação abrupta para temperaturas acima de

$T_g$ . Como podemos notar,  $dn/dT$  apresenta valores negativos, o que pode ser entendido utilizando a Equação (4.1) e o modelo de Prod'homme [32] discutido no Capítulo 2, que diz:

$$\frac{dn}{dT} = \frac{(n^2 - 1)(n^2 + 2)}{6n}(\varphi - 3\alpha). \quad (4.3)$$

Ou seja,  $dn/dT$  depende da diferença entre o coeficiente térmico da polarizabilidade eletrônica ( $\varphi$ ) e o coeficiente de expansão térmico volumétrico ( $\beta=3\alpha$ ). Como os vidros teluretos apresentam coeficientes de expansão térmico linear grandes quando comparados a outros vidros óxidos, como por exemplo os vidros aluminosilicato de cálcio, cujo  $\alpha \cong 7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  (em temperatura ambiente) [20, 102], a contribuição da expansão térmica é o termo dominante em  $dn/dT$ , fazendo com que este assumia valores negativos.

Como mencionamos anteriormente, para temperaturas próximas a  $T_g$ ,  $\alpha$  mostra um aumento significativo variando de um fator da ordem de 5 para temperaturas acima de  $T_g$ , considerando que  $dn/dT$  é proporcional a  $\beta$  ( $=3\alpha$ ). Esperava-se um aumento da ordem de 15 vezes para  $dn/dT$ . No entanto, o acréscimo observado foi um fator 10. Este fato sugere que o coeficiente térmico da polarizabilidade eletrônica deve variar significativamente nesta região de temperatura de modo a compensar, em parte, o aumento de  $\alpha$ .

Utilizando os dados do índice de refração e de  $\alpha$  juntamente com os valores calculados para  $dn/dT$  na Equação (4.3) determinamos o comportamento de  $\varphi$  em função da temperatura, o qual é mostrados na Figura 4.7(b).

Como esperado,  $\varphi$  permanece constante para temperaturas menores que 500K e aumenta rapidamente para temperaturas maiores. Como discutido no Capítulo 2, este aumento de  $\varphi$  pode ser explicado pelo aumento das distâncias inter-atômicas devido ao aquecimento, resultando em uma alteração na distribuição eletrônica.

Conhecendo  $\alpha$ ,  $dn/dT$  e  $\varphi$  em função da temperatura, podemos agora retomar a discussão sobre o comportamento de  $dS/dT = n\alpha + dn/dT$ , como ilustrado na Figura 4.5. Para a amostra TL00, temos  $dn/dT < 0$ . No entanto, seu valor (em módulo) é menor que  $n\alpha$ , e portanto  $dS/dT$  é positivo. Quando aquecemos o material aproximando de  $T_g$ , tanto  $\alpha$  como  $\varphi$  aumentam, e a competição destes dois efeitos resulta em um  $dn/dT$  mais negativo, o que tende a diminuir  $dS/dT$ . Porém, o termo  $n\alpha$  aumenta, resultando em um acréscimo neste parâmetro.

Ao passarmos por  $T_g$  o coeficiente de expansão térmico aumenta abruptamente, de modo que o termo  $n\alpha$  tende a aumentar  $dS/dT$ . Contudo  $dn/dT$  depende da diferença  $(\varphi - 3\alpha)$ , e como vimos a variação na expansão térmica volumétrica ( $3\alpha$ ) é dominante em relação à da polarizabilidade eletrônica, de modo que  $dn/dT$  apresenta uma variação muito maior que o termo  $n\alpha$ , resultando em uma redução nos valores de  $dS/dT$ . Assim,  $dS/dT$  apresenta um máximo para  $T=T_g$  e, finalmente, uma inversão em seu sinal, como observado na Figura 4.6(a).

Portanto, verificamos que para os vidros teluretos estudados, tanto o parâmetro  $\alpha$  quanto  $\varphi$  são importantes para descrever o comportamento de  $dS/dT$ . A competição entre estes dois parâmetros fica mais evidente se substituirmos  $dn/dT$  da Equação 4.3 na expressão para  $dS/dT$ , ou seja:

$$\frac{dS}{dT} = n\alpha + \frac{(n^2 - 1)(n^2 + 2)}{6n}(\varphi - 3\alpha) = \left[ n - \frac{(n^2 - 1)(n^2 + 2)}{2n} \right] \alpha + \frac{(n^2 - 1)(n^2 + 2)}{6n} \varphi \quad (4.4)$$

Usando  $n = 2,062$  obtido para o TL00, obtemos:

$$\frac{dS}{dT} = -2.868\alpha + 1.643\varphi \quad (4.5)$$

Ou seja, para temperatura abaixo de  $T_g$  o segundo termo ( $\sim\varphi$ ) é o termo dominante, resultando em  $dS/dT > 0$ . Para temperaturas acima de  $T_g$  o primeiro termo ( $\sim\alpha$ ) é quem domina, explicando a inversão do valor do  $dS/dT$  em função da temperatura.

Este fato é muito importante para o desenvolvimento de novos dispositivos ópticos utilizando os vidros teluretos, pois mostra que através de mudanças na composição dos mesmos podemos variar tanto  $\alpha$  quanto  $\varphi$  de modo a obter  $dS/dT$  muito pequeno, talvez nulo.

Para finalizar esta secção, na Tabela 2 resumimos os resultados dos parâmetros termo-ópticos dos vidros teluretos obtidos neste estudo.

Tabela 2 Propriedades termo-ópticas dos vidros teluretos dopados com diferentes concentrações de  $TiO_2$ . Valores medidos e calculados em temperatura ambiente.

Amostra	$n^1$ ( $\pm 0,002$ )	C (J/g K) ( $\pm 0,02$ )	$\alpha$ ( $10^{-5}/K$ ) ( $\pm 0,1$ )	$dS/dT$ ( $10^{-5}/K$ ) ( $\pm 0,1$ )	$dn/dT$ ( $10^{-5}/K$ ) ( $\pm 0,2$ )	$\varphi$ ( $10^{-5}/K$ ) ( $\pm 0,3$ )	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> ) ( $\pm 0,008$ )
TL00	2,062	0,49	2,0	2,8	-1,3	5,1	5,033
TL05	2,112	0,47		2,8			5,157
TL10	2,170	0,46		3,5			5,227
TL15	2,192	0,47		3,3			5,272

<sup>1</sup>  $\lambda=632,8nm$

## 4.2 Resultados para as amostras de LAHCl

A Figura 4.8 mostra os resultados dos experimentos de DSC e TG para as amostras de LAHCl e LAHCl:Fe realizados em fluxo de Nitrogênio (30ml/min) e taxa de aquecimento de 10°C/min. O primeiro fato importante a se notar é que os resultados obtidos para a amostra dopada com Fe não apresentam nenhuma variação quando comparados aos obtidos para a amostra pura.

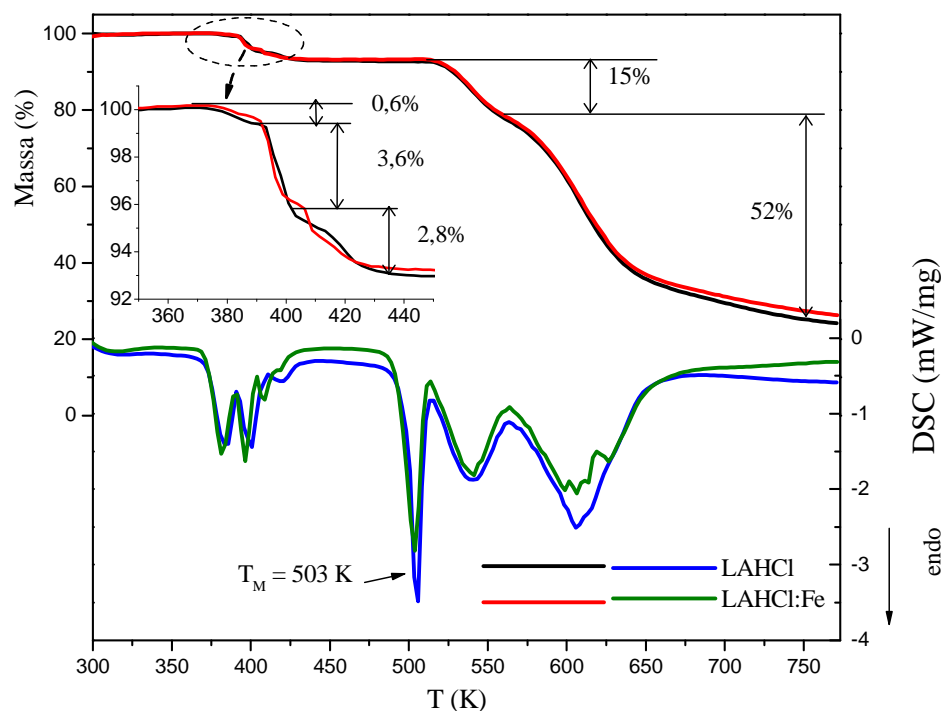


Figura 4.8 Curvas de DSC e TG a LAHCl e LAHCl:Fe em atmosfera N<sub>2</sub>. Taxa de aquecimento 10 °C/min.

Entre 353 e 423 K, as curvas de DSC apresentam três picos endotérmicos, os quais estão relacionados a três “saltos” na curva de TG, como mostrado no detalhe da Figura 4.8. Neste intervalo de temperatura a variação total da massa foi de 7% (0,6 + 3,6 + 2,8%), a qual é da ordem da razão entre a massa molar da água,  $M(\text{H}_2\text{O}) = 18\text{g/mol}$ , e da LAHCl,  $M(\text{LAHCl}=\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_2\cdot\text{HCl}\cdot\text{H}_2\text{O}) = 228,66\text{g/mol}$ , que é de 7,87%. Portanto, estes picos

correspondem à “perda” da molécula d’água de cristalização, como sugerido por Mukerji e Kar [103]. O pico endotérmico em 503K corresponde à fusão do material. A partir de 523K observamos nova variação de massa ( $\Delta m \sim 15\%$ ) correspondendo ao pico observado em torno de 543K, o qual foi atribuído por Mukerji e Kar à saída de duas moléculas de amônia ( $2 \cdot M_{\text{amônia}} / M_{\text{LAHCl}} = 14,86\%$ ). Acima de 563K tem início o processo de degradação da cadeia de carbono principal, com a liberação de gás carbônico, HCl e formação de outras substâncias voláteis, resultando em uma perda de massa superior a 50%.

Todos os processos citados acima são dinâmicos e dependem das condições de realização do experimento, tais como taxa de aquecimento e atmosfera. Este fato é exemplificado na Figura 4.9, na qual apresentamos os resultados de DTA para a amostra de LAHCl:Fe, realizado em atmosfera (ar) estática e taxa de aquecimento de  $1,5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ .

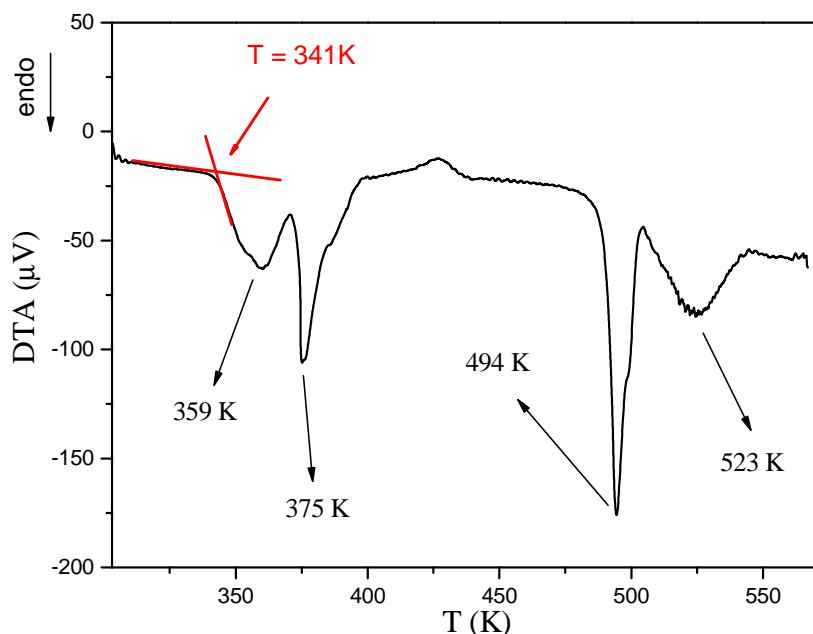


Figura 4.9. Curva de DTA realizado na LAHCl: Fe, atmosfera (ar) estática e taxa de aquecimento  $1,5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ .

Como podemos observar na Figura 4.9, com a redução da taxa de aquecimento ocorre o deslocamento (para temperaturas menores) de todos os picos endotérmicos discutidos anteriormente. Notamos também que o processo de degradação da amostra tem início para temperatura da ordem de 341 K.

Considerando que nossas medidas de  $dS/dT$  e  $\alpha$  são realizadas em ar (estático) e a taxa de aquecimento da ordem de 1K/min, os resultados citados anteriormente nos dão uma informação importante para limitarmos nossas medidas em função da temperatura, por volta de 333K para não afetarmos a estrutura original das amostras estudadas.

Conhecida a temperatura de degradação do cristal iniciamos os estudos nas amostras LAHCl e LAHCl:Fe com as medidas de  $dS/dT$  em função da temperatura. Utilizamos nessas medidas duas amostras de LAHCl: amostra A, com o plano ab na superfície; e amostra B, com o plano bc na superfície da amostra. Como mostrado anteriormente no Capítulo 3 (Figura 3.5), para a amostra LAHCl:Fe foi utilizada a configuração da amostra B.

Para exemplificar como é realizada uma análise de  $dS/dT$  tomamos o interferograma medido usando o método 2 – amostra livre (ver Apêndice A), da amostra LAHCl:Fe com a propagação do laser perpendicular ao plano bc e o campo elétrico na direção  $\vec{E} // b$ , cujo resultado é mostrado na Figura 4.10 (a).

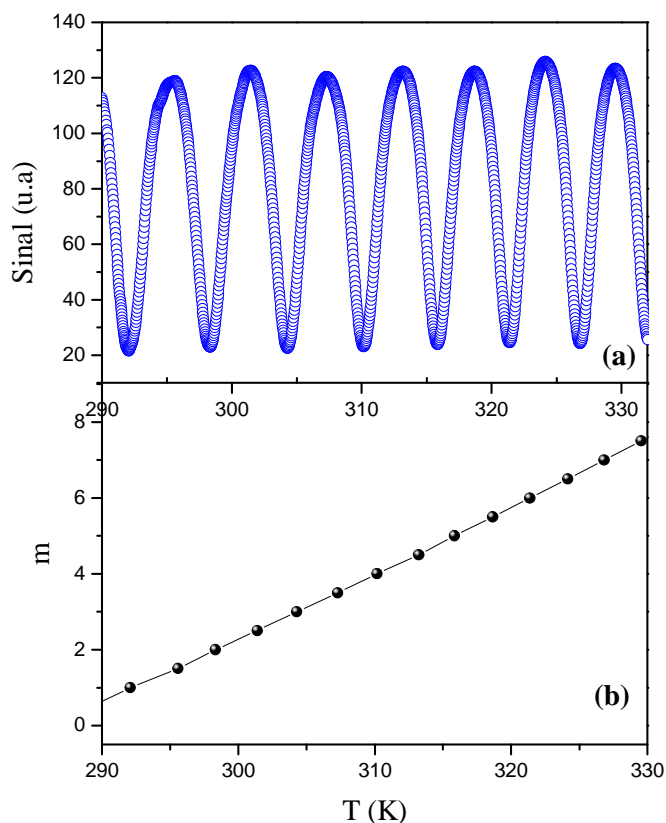


Figura 4.10 (a) Interferograma da LAHCl: Fe com  $(\vec{E} // b)$  e  $(\vec{S} \perp ab)$  e (b) posição dos máx. e mín. de interferência em função da temperatura. Taxa de aquecimento  $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .

A partir do interferograma da Figura 4.10 (a) determinamos a temperatura dos máximos e mínimos de intensidade ( $m$ ), mostrado na Figura 4.10 (b). Deste gráfico determinamos  $\Delta m/\Delta T \sim dm/dT$ .

Usando a Equação (3.11) e conhecendo a espessura da amostra ( $L \sim 1,3\text{mm}$ ), o comprimento de onda ( $\lambda = 632,8 \text{ nm}$ ) e o  $dm/dT$ , calculamos  $dS/dT$  em função da temperatura para a amostra LAHCl: Fe com  $\vec{E} // b$  e  $\vec{S} \perp ab$ . Procedimento análogo foi realizado para  $\vec{E} // c$  da amostra dopada e para as duas amostras de LAHCl.

A técnica de interferometria de múltiplas reflexões não nos fornece informações sobre o sinal de  $dS/dT$ . Para conhecê-lo utilizamos a técnica de espectroscopia de lente



térmica (ELT) [104]. A Figura 4.11 mostra um transiente de lente térmica medido para a amostra LAHCl:Fe, o qual é divergente. Assim, a variação do caminho óptico com a temperatura induzida pelo laser ( $dS/dT$ ) é negativo. Resultados semelhantes foram encontrados para as amostras nas outras configurações de indução do feixe laser.

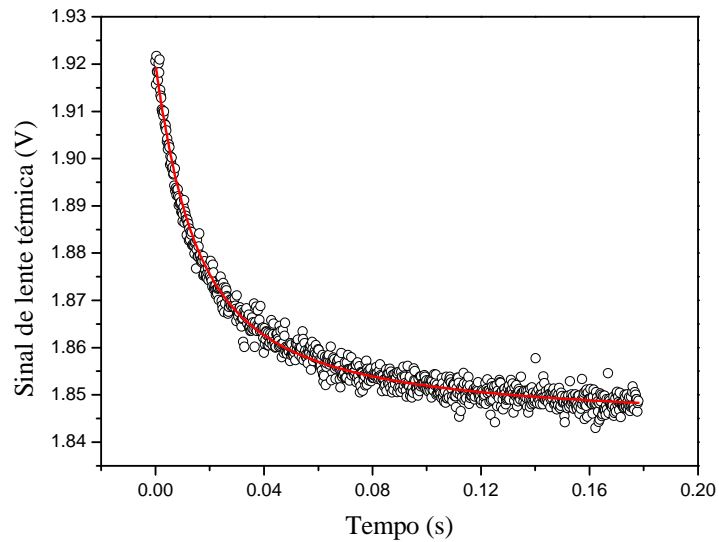


Figura 4.11 Transiente de lente térmica da LAHCl:Fe. Sinal de lente térmica divergente, mostrando que o  $dS/dT$  é negativo.

A Figura 4.12 mostra os resultados obtidos de  $dS/dT$  tanto das amostras LAHCl como LAHCl:Fe.

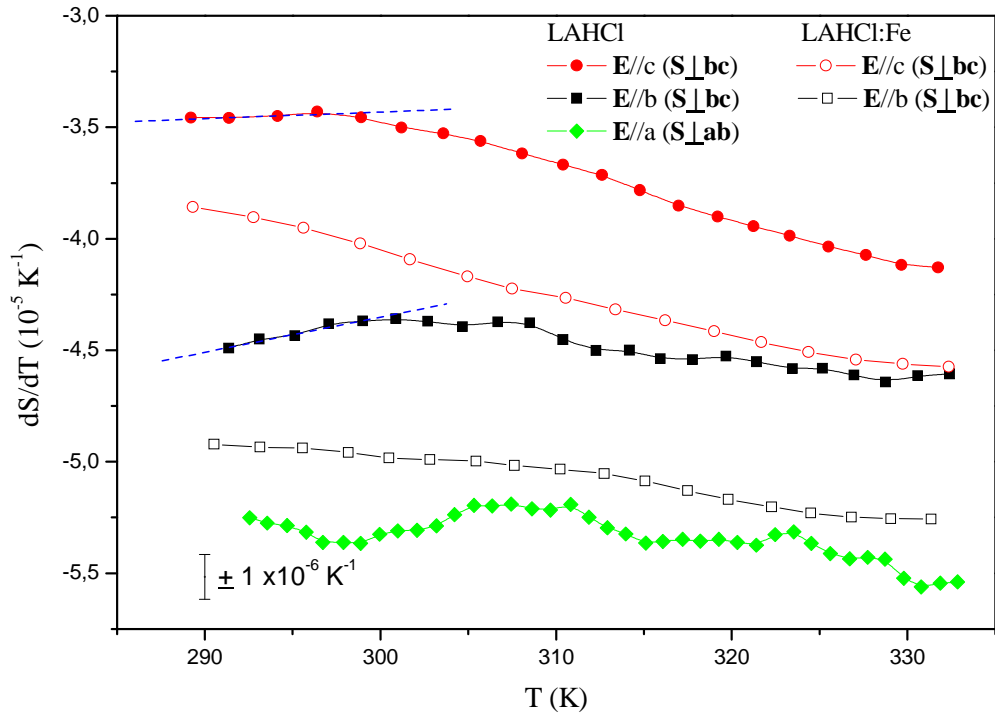


Figura 4.12 Curvas de  $dS/dT$  em função da temperatura com o  $\vec{E} // a$ ,  $\vec{E} // b$  e  $\vec{E} // c$  da amostra LAHCl e para as direções  $\vec{E} // b$  e  $\vec{E} // c$  da amostra LAHCl:Fe. O erro é de  $\pm 1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ .

Analisando a Figura 4.12 vemos que o parâmetro  $dS/dT$  apresenta uma forte anisotropia, além de aumentar (em módulo) com o acréscimo da temperatura. Esta variação é mais significativa quando a polarização do laser ( $\vec{E}$ ) está na direção  $c$ , tanto na amostra pura quanto na dopada. Podemos notar também que para a amostra LAHCl com o laser de propagação na direção perpendicular ao plano  $bc$ , parece haver uma mudança de comportamento para temperatura ao redor de 300K. No entanto, a incerteza em nossos resultados ( $\pm 1,0 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) não nos permite tirar qualquer conclusão. Voltaremos a discutir este comportamento quando analisarmos o coeficiente de expansão térmico.

Os valores de  $dS/dT$  para LAHCl em temperatura ambiente ( $T \sim 300\text{K}$ ), com  $\vec{E}$  nas direções  $a$ ,  $b$  e  $c$  são:  $(-5,3 \pm 0,1) \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ ,  $(-4,4 \pm 0,1) \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  e  $(-3,5 \pm 0,1) \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ ,

respectivamente. Para LAHCl:Fe os valores para  $\vec{E}$  nas direções b e c são (T~300K):  $(-5,0 \pm 0,1) \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  e  $(-4,1 \pm 0,1) \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ , respectivamente. Não foi possível realizar medidas na direção  $\langle 100 \rangle$  da amostra dopada pela falta de material. Comparando as curvas de  $dS/dT$  com o campo elétrico  $\vec{E} // b$  e  $\vec{E} // c$  ( $\vec{S} \perp bc$ ) da LAHCl em relação aos mesmos eixos da LAHCl:Fe, vemos um aumento nos valores (módulo) por volta de ~15%, semelhantes para ambos os eixos.

Na Tabela 3 reproduzimos os resultados obtidos por Almeida *et al* [50,51] para os coeficientes piezelétricos, na qual podemos observar a redução destes parâmetros para a amostra dopada com  $\text{Fe}^{3+}$ . Considerando que o coeficiente piezelétrico está relacionado à polarização e esta por sua vez, à polarizabilidade do material, a diminuição dos coeficientes piezelétricos é um indicativo da redução do coeficiente térmico da polarizabilidade ( $\phi$ ). Deste modo, a contribuição deste termo ao  $dn/dT$  para a amostra dopada é menor que a do material puro, ou seja, a contribuição da expansão térmica para a amostra dopada é mais significativa fazendo com que o  $dn/dT$  se torne mais negativo. Como  $dS/dT$  depende diretamente do  $dn/dT$ , este parâmetro assume valores mais negativos, explicando o aumento (em módulo) de  $dS/dT$  para a amostra LAHCl:Fe<sup>3+</sup> quando comparada a amostra sem dopagem.

Tabela 3: Coeficientes Piezelétricos da L-arginina HCl H<sub>2</sub>O [ALMEIDA *et al.*, 2003, ALMEIDA *et al.*, 2006] e L-arginina -HCl. H<sub>2</sub>O: Fe.

Coeficientes Piezelétricos (C <sup>N-1</sup> )	DMRX LAHCL.H <sub>2</sub> O	Curva de "Rocking" LAHCL.H <sub>2</sub> O	DMRX LAHCL.H <sub>2</sub> O: Fe (5%)	Curva de "Rocking" LAHCL.H <sub>2</sub> O: Fe (5%)
$ d_{14} $	$4,0(2) \times 10^{-11}$	-	-	-
$ d_{16} $	$2,3(4) \times 10^{-9}$	-	-	-
$ d_{21} $	$5,1(5) \times 10^{-9}$	$6,5(8) \times 10^{-9}$	$3,7(1) \times 10^{-10}$	$2,3(4) \times 10^{-10}$
$ d_{22} $	$2,2(3) \times 10^{-9}$	-	$6,2(7) \times 10^{-10}$	-
$ d_{23} $	$6,2(8) \times 10^{-10}$	-	$8,8(2) \times 10^{-10}$	-
$ d_{25} $	$1,4(1) \times 10^{-10}$	-	$3,7(3) \times 10^{-11}$	-
$ d_{34} $	$1,1(2) \times 10^{-9}$	-	-	-
$ d_{36} $	$2,2(4) \times 10^{-9}$	-	-	-

A técnica de interferometria óptica para medidas do  $dS/dT$  também nos permite determinar este parâmetro em função do comprimento de onda da radiação. Para tanto, usamos a mesma montagem descrita anteriormente e substituímos o laser de He-Ne ( $\lambda=632,8$  nm) pelo de Argônio ( $\lambda=350$  nm) e Nd:YAG ( $\lambda=532$  nm). Os resultados obtidos para  $\vec{E}$  nas direções b e c da LAHCl:Fe são mostrados na Figura 4.13.

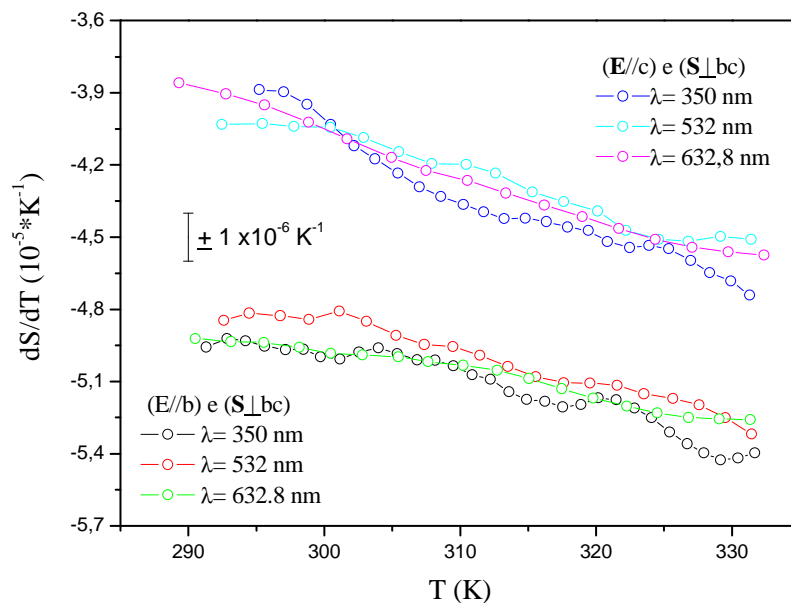


Figura 4.13 Valores de  $dS/dT$  em função da temperatura para diferentes comprimentos de onda e para as direções  $\vec{E} // b$  e  $\vec{E} // c$  ( $\vec{S} \perp bc$ ) do cristal LAHCl: Fe.

Dentro da nossa precisão, podemos considerar que os valores de  $dS/dT$  em função da temperatura são independentes do comprimento de onda para o intervalo estudado. Se na amostra dopada não houve dependência de  $dS/dT$  em relação ao comprimento de onda, provavelmente na amostra pura isso também não acontece. Para confirmar isso, decidimos fazer as medidas num único eixo (b) e somente com dois comprimentos de onda no visível ( $\lambda = 532 \text{ nm}$  e  $632,8 \text{ nm}$ ). A Figura 4.14 mostra os resultados obtidos para  $dS/dT$  em função da temperatura, nos diferentes comprimentos de onda com ( $\vec{E} // b$ ) e ( $\vec{S} \perp bc$ ) da LAHCl.

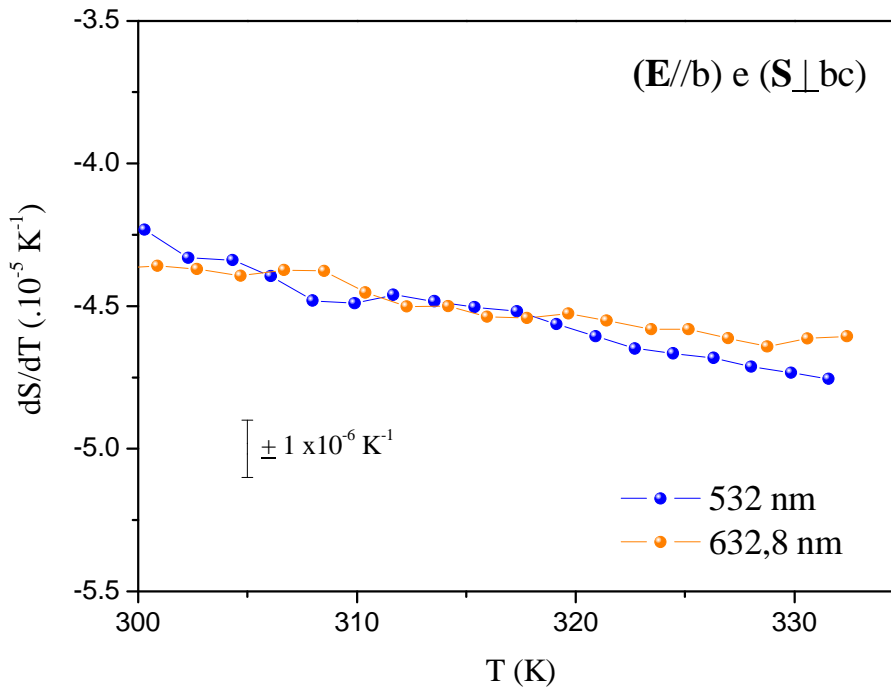


Figura 4.14 Valores de  $dS/dT$ , em função da temperatura, para LAHCl pura em dois comprimentos de onda no visível.

A independência do parâmetro  $dS/dT$  da frequência para a região visível do espectro eletromagnético pode ser explicada por estarmos trabalhando em uma região na qual a absorção óptica pode ser desprezada (que é desejável no caso de cristais com aplicações em óptica não linear). Valores significativos para a absorção óptica nesta amostra foram observados apenas para comprimentos de onda menores que  $250 \text{ nm}$  [105].

Consequentemente, o fenômeno de dispersão no índice de refração é muito pequeno e não ocorre variação nos valores dos coeficientes térmicos do caminho óptico.

Para analisarmos melhor o comportamento de  $dS/dT$  em função da temperatura precisamos examinar  $\alpha$  e  $dn/dT$ . Assim medimos o coeficiente de expansão térmica  $\alpha_{\perp bc}$  em função da temperatura para a amostra LAHCl pura, o qual é mostrado na Figura 4.15.

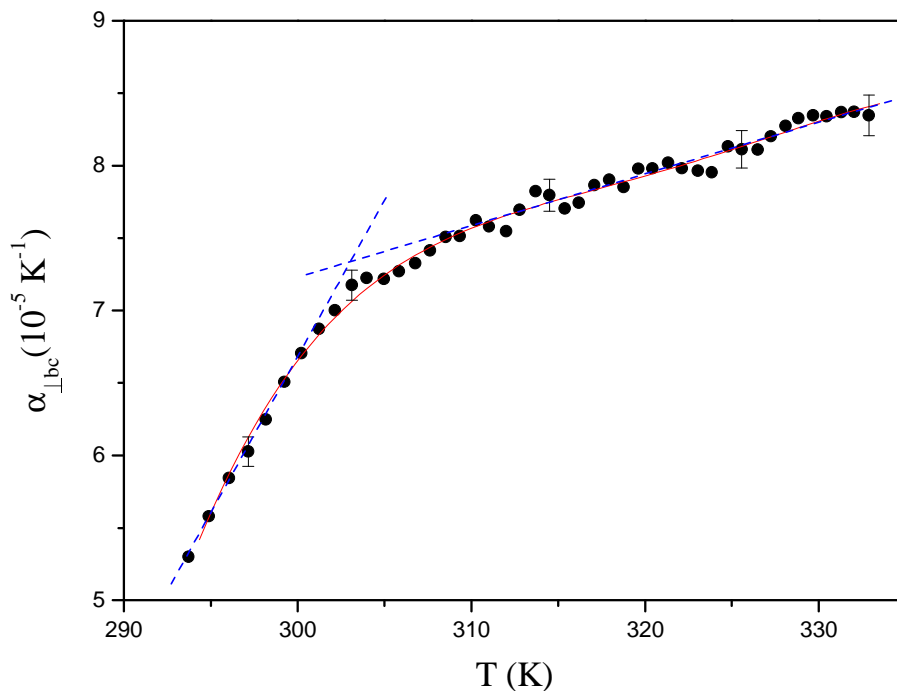


Figura 4.15 Coeficiente de expansão  $\alpha_{\perp bc}$  em função da temperatura do monocristal LAHCl. As linhas tracejada (azuis) correspondem a regressões lineares para  $T < 300K$  e  $T > 310 K$ . A linha vermelha é apenas um guia visual.

O resultado demonstra que o coeficiente de expansão aumenta com a temperatura. Podemos notar também que para temperaturas abaixo de 300K,  $\alpha$  apresenta uma grande variação ( $d\alpha/dT \sim 2,10 \times 10^{-6} K^{-2}$ ) enquanto que para temperaturas  $T > 300K$  sua variação é bem mais suave ( $d\alpha/dT \sim 0,37 \times 10^{-6} K^{-2}$ ). Esta mudança de comportamento é compatível com o resultado observado para  $dS/dT$  com a propagação do laser perpendicular ao plano bc (ver Figura 4.12).

Para  $T = 293 \text{ K}$ , o valor medido para  $\alpha_{\perp bc} = 5,3 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  concorda bem com o resultado obtido por Haussuhl e colaboradores para  $\alpha_{11} = 4,48 (10) \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  [49], e tem valor parecido com o cristal L-Arg. HBr  $\alpha_{11} = 5,94 (10) \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  [49].

Conhecendo o coeficiente de expansão  $\alpha_{\perp bc}$ , os índices de refração  $n_b = 1,621$  e  $n_c = 1,642$  [106] e os coeficientes térmicos do caminho óptico  $(dS/dT)_{E//b}$  e  $(dS/dT)_{E//c}$  podemos estimar finalmente, através das Equações (3.2a) e (3.2b), os valores dos coeficientes térmicos do índice de refração  $(dn/dT)_{E//b}$  e  $(dn/dT)_{E//c}$  em função da temperatura. A Figura 4.16 mostra os resultados dos coeficientes térmicos do índice de refração, em função da temperatura, para as direções b e c.

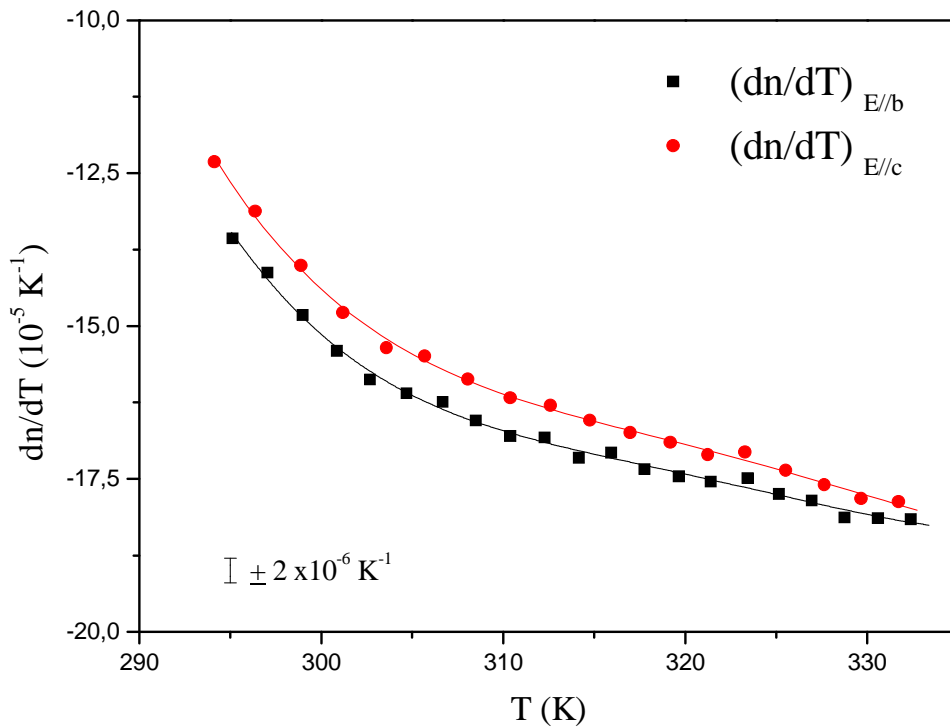


Figura 4.16 Coeficiente térmico do índice de refração para  $\vec{E} // b$  e  $\vec{E} // c$  em função da temperatura para a amostra de LAHCl.

À medida que a temperatura cresce, os valores (módulo) de  $dn/dT$  aumentam para ambos os eixos cristalográficos. Os valores de  $(dn/dT)_{E//b}$  e  $(dn/dT)_{E//c}$  para  $T=294\text{K}$  são, respectivamente:  $-13,6 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  e  $-12,3 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ . Para  $T=332\text{K}$  os valores são:

$(dn/dT)_{E//b} = -18,2 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  e  $(dn/dT)_{E//c} = -17,9 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ . Para o campo elétrico paralelo ao eixo b o valor aumenta 33,8% enquanto que para  $\vec{E}$  paralelo ao eixo c a variação é bem maior (~45%).

Infelizmente não foi possível determinar o coeficiente de expansão para a amostra na configuração A, ou seja,  $\alpha_{\perp ab}$ , pois a amostra quebrou quando tentávamos perfurá-la. Para estimar o valor de  $(dn/dT)_{E//c}$  em temperatura ambiente, utilizamos o valor de  $\alpha_{33} = (0,4 \pm 0,1) \times 10^5 \text{ K}^{-1}$  obtidos por Haussuhl e colaboradores [49]. Utilizando  $n_a = 1,547$  [106] e  $(dS/dT)_{E//a} = (-5,3 \pm 0,1) \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  na Equação 3.1, obtemos  $(dn/dT)_{E//a} = (-5,9 \pm 0,2) \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ , o qual é muito menor (~50%) que os obtidos para o campo elétrico nas outras direções.

Os valores de  $dn/dT$  para a LAHCl são da mesma ordem de grandeza dos obtidos para outros monocristais orgânicos como a L-alanina [ $(dn/dT)_{E//a} = -11,0 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ ,  $(dn/dT)_{E//b} = -5,55 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  e  $(dn/dT)_{E//c} = -5,17 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ ] [107] e LAP (L-arginine Phosphate) [ $(dn/dT)_{E//\alpha} = -4,21 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ ,  $(dn/dT)_{E//\beta} = -2,21 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  e  $(dn/dT)_{E//\gamma} = -7,22 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ ] [105], e da mesma ordem dos obtidos para polímeros.

Um fato importante a se notar é que os valores de  $dn/dT$  obtidos para todos estes materiais são negativos. Se considerarmos o modelo para meios anisotrópicos obtidos a partir da Equação de Vuks [36], seção 2.5, verificamos que o  $dn/dT$  para cada direção é proporcional à diferença entre o coeficiente térmico da polarizabilidade eletrônica (respeitando a direção considerada) e o coeficiente de expansão térmico volumétrico (Equação 2.61). Portanto,  $dn/dT < 0$  sugere que a expansão térmica é o efeito dominante nas propriedades termo-ópticas destes cristais.

Se utilizarmos os valores dos coeficientes de expansão obtidos por Haussuhl e colaboradores [49] para a LAHCl ( $\alpha_{11} = 4,5 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ ,  $\alpha_{22} = 3,7 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  e  $\alpha_{33} = 0,4 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ ) e considerando que  $\beta \cong \alpha_{11} + \alpha_{22} + \alpha_{33} = 8,6 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ , que é da ordem dos valores



obtidos para  $dn/dT$ , confirmamos a hipótese de que a expansão térmica é o efeito dominante nas propriedades termo-ópticas do LAHCl no intervalo de temperatura estudado. No entanto, verificamos que para diferentes direções, os valores de  $dn/dT$  são significativamente diferentes, o que reflete a influência dos coeficientes térmicos da polarizabilidade eletrônica. Notamos ainda que o  $(dn/dT)_{E//b}$  apresenta o maior valor (em módulo), comparando aos demais eixos cristalográficos, além de coincidir com o eixo de polarização do cristal.

Cabe ressaltar que, até onde sabemos, estes são os primeiros resultados de  $dS/dT$  e  $dn/dT$  em função da temperatura reportados para este monocristal orgânico.

Foram realizados também medidas de calor específico entre temperatura ambiente e 460 K, cujo resultado é mostrado na Figura 4.17, na qual o pico em 343K (70°C) está associado à perda da água de cristalização, em acordo com o resultado de DTA mostrado anteriormente.

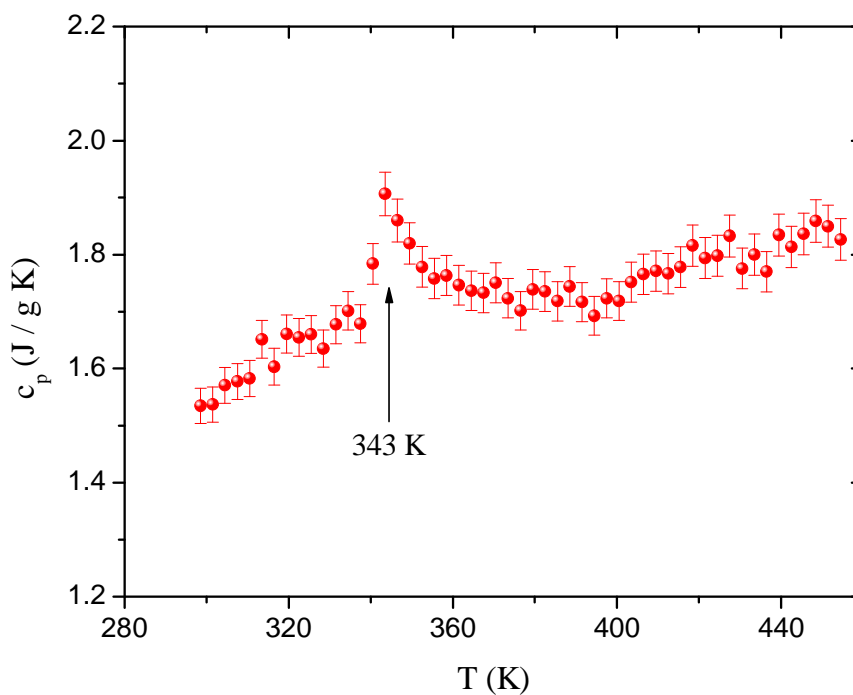


Figura 4.17 Valores de  $C_p$  em função da temperatura para a LAHCl: Fe.

A Figura 4.17 mostra também que o calor específico aumenta suavemente com a temperatura. Analisando o valor de  $C_p$  na temperatura  $T=325\text{K}$  notamos que é da ordem de  $(1,66\pm 0,02)$  J/gK muito semelhante aos cristais orgânicos LAHClBr (1,6 J/gK) [108] e LAA (1,8 J/gK) [109] na mesma temperatura. Porém, é muito maior do que o cristal KDP (1,2 J/gK) [110].

Os dados do calor específico de sólidos cristalinos em geral podem ser explicados com a ajuda da teoria de rede de Debye em termos do espectro de frequência harmônica de fônons. Porém, no caso da LAHCl, devido à complexidade de sua estrutura, é difícil correlacionar as medidas de calor específico com as previsões da teoria de Debye.

Na Tabela 4 listamos os resultados para as propriedades termo-ópticas obtidas para os cristais LAHCl e LAHCl:Fe.

Tabela 4 Propriedades termo-ópticas, na temperatura ambiente, obtidas para a L-arg. HCL H<sub>2</sub>O pura e dopada com Fe<sup>3+</sup> (LAHCl:Fe) nas diferentes direções cristalográficas.

Amostra	Direções	n *	C # (J/g K) (±0,02)	α # (10 <sup>-5</sup> /K) (±0,1)	dS/dT # (10 <sup>-5</sup> /K) (± 0,1)	dn/dT # (10 <sup>-5</sup> /K) (± 0,2)
LAHCl	a	1,547	1,53	5,3	-5,3	-5,9 <sup>‡</sup>
	b	1,621			-4,4	-13,6
	c	1,642			-3,5	-12,3
LAHCl:Fe <sup>3+</sup>	a		1,53			
	b				-5,0	
	c				-4,1	

\* [106],  $\lambda = 647.6$  nm

# T= 300 K

‡Utilizando  $\alpha_{33}$  da referência [49].

---

### 4.3 Resultados para o Sal de Rochelle

Como mencionado anteriormente, a técnica de interferometria óptica de múltiplas reflexões não nos fornece informação sobre o sinal de  $dS/dT$ . Assim, utilizamos a técnica de espectroscopia de lente térmica (ELT) [104] para determinar este sinal para o cristal Sal de Rochelle (SR).

A formação da lente térmica (divergente ou convergente) está relacionada à absorção do feixe laser pelo material e, como que o coeficiente de absorção óptica do SR na região visível do espectro eletromagnético é muito pequeno, observamos uma variação máxima do sinal de lente térmica de apenas 0,5%, mesmo utilizando a potência máxima (1,5W) de nosso laser de Argônio em 514,5 nm.

A Figura 4.18 mostra o transiente de lente térmica obtido para a direção de propagação do laser de excitação perpendicular ao plano ab ( $\vec{S} \perp ab$ ) e campo elétrico  $\vec{E} // a$ . A curva observada é convergente, confirmando  $dS/dT > 0$  para o SR, independente da orientação cristalográfica. Este sinal é oposto ao sinal observado para a LAHCl.

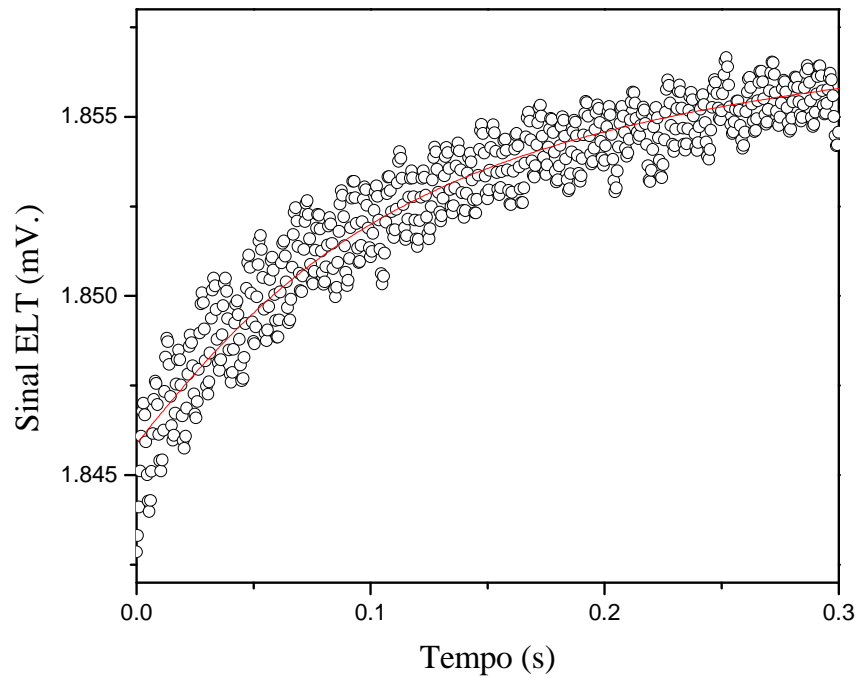


Figura 4.18. Transiente de lente térmica para o SR. Sinal de lente térmica convergente.

Sabendo que o sinal de lente térmica é convergente, partimos para as medidas de  $dS/dT$  em função da temperatura para os diferentes eixos cristalográficos do SR. A Figura 4.19 mostra as curvas de  $dS/dT$  para as amostras A e B do SR (Figura 3.8) em função da  $T - T_c^S$ , com  $T_c^S \sim 294$  K para  $\vec{E} // a$  e  $\vec{E} // b$  e  $T_c^S \sim 297$  K para  $\vec{E} // c$  sendo as temperaturas de Curie superior.

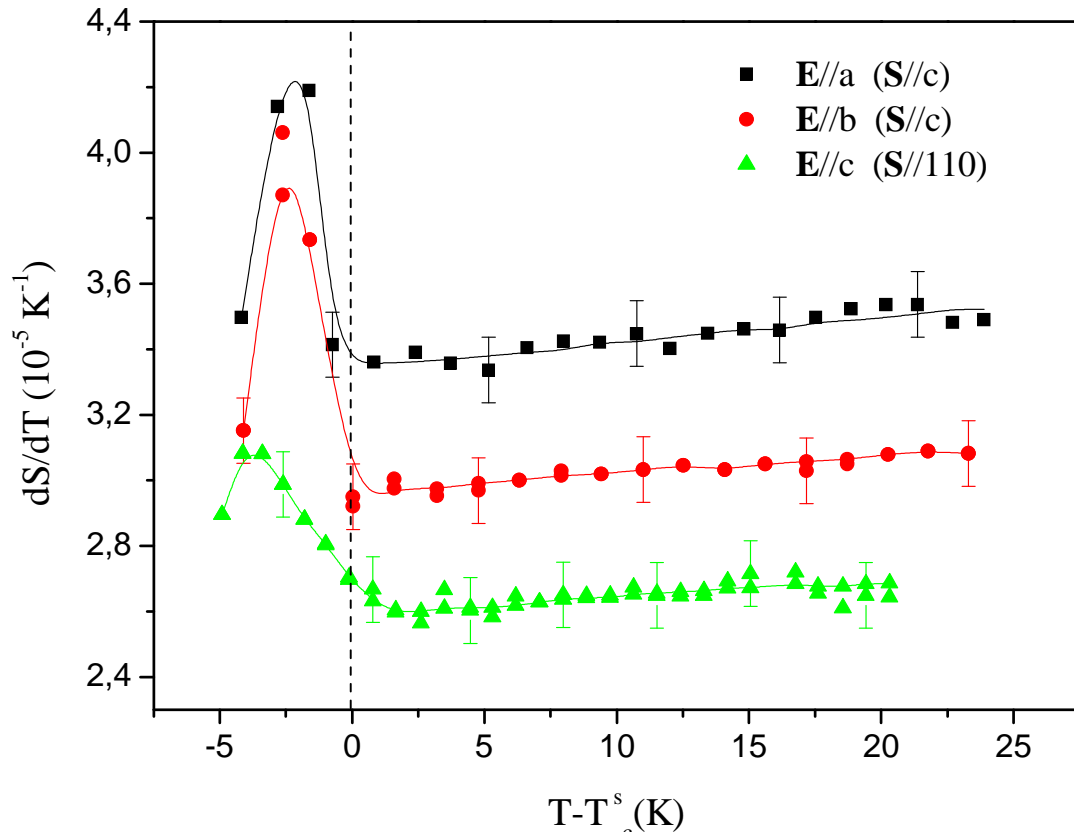


Figura 4.19 Valores de  $dS/dT$  em função da  $T-T_c^s$  para os diferentes eixos do Sal de Rochelle.

À primeira vista temos valores distintos de  $dS/dT$  devido à anisotropia do SR. Porém, o comportamento de  $dS/dT$  para cada eixo cristalográfico é semelhante, ou seja, ocorre uma anomalia próximo da temperatura ambiente e depois, na estrutura ortorrômbica, o valor se torna praticamente constante (variação de  $\sim 3\%$  entre 299 – 317,4K para os três eixos cristalográficos). Essas anomalias foram observadas nas temperaturas  $T \sim 294$  K para  $\vec{E} // a$  e  $\vec{E} // b$  e  $T \sim 297$  K para  $\vec{E} // c$  e são devido à transição do estado ferroelétrico para o paraelétrico. Acreditamos que as temperaturas de Curie superior ( $T_c^s$ ) diferem uma das outras por estarmos trabalhando com amostras de lotes diferentes (preparações diferentes). Para podermos comparar os resultados, o gráfico de  $dS/dT$  foi feito em função de  $T-T_c^s$ . Xolans *et al* [111] realizaram medidas de parâmetro de rede durante o aquecimento e o resfriamento do SR e não verificaram histerese térmica.

Baseados neste resultado, eles concluem que esse tipo de transição que observamos no parâmetro  $dS/dT$  é uma transição de segunda ordem.

Observamos também que o maior valor encontrado para  $dS/dT$  está no eixo de polarização espontânea **a**. Comparando os valores de  $dS/dT$  dos diferentes eixos cristalográficos do SR em  $T = 307$  K, temos que  $\vec{E} // a$  ( $\vec{S} // c$ ) é 12,1% maior em relação ao  $\vec{E} // b$  ( $\vec{S} // c$ ). Já no eixo  $\vec{E} // b$  ( $\vec{S} // c$ ), seu valor é 11,9 % maior em relação no seu valor no eixo  $\vec{E} // c$  ( $\vec{S} // 110$ ). A maior diferença encontrada para  $dS/dT$  foi entre  $\vec{E} // a$  e  $\vec{E} // c$ , que foi de aproximadamente 22,6%. Apesar do SR ser bastante conhecido, até onde sabemos, estas são as primeiras medidas do coeficiente térmico do caminho óptico em função da temperatura.

Para analisarmos melhor o comportamento de  $dS/dT$  em função da temperatura precisamos conhecer seu coeficiente de expansão térmico linear. Para isto, realizamos medidas do  $\alpha$  em função da temperatura nas direções (001) ( $\alpha_c$ ) e (110) ( $\alpha_{110}$ ), cujos resultados estão mostrados na Figura 4.20.

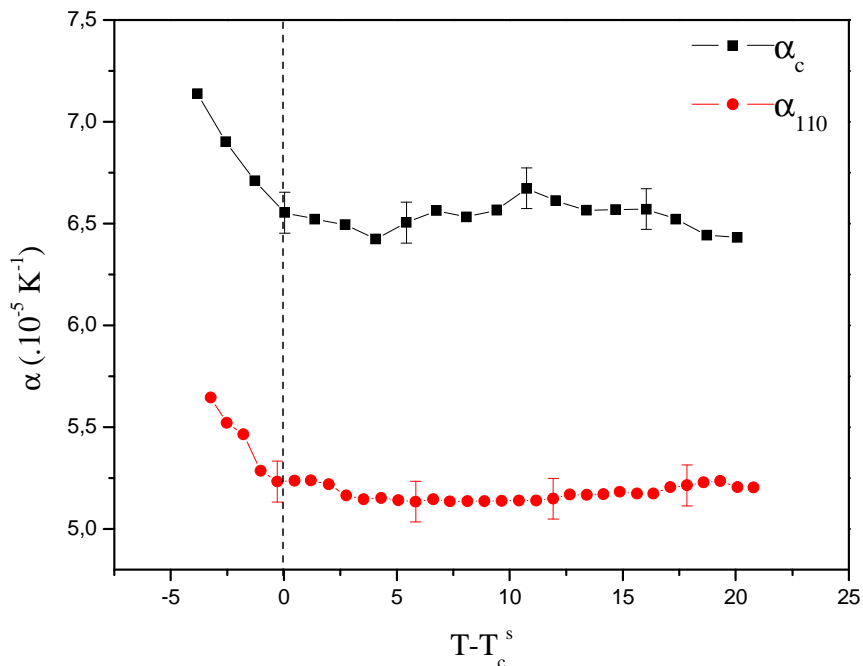


Figura 4.20 Coeficiente de expansão térmico  $\alpha$  em função da temperatura nas direções c e (110) para a amostra de SR.

---

O comportamento do coeficiente de expansão é semelhante para as duas direções e similar ao  $dS/dT$  estudado, ou seja, observamos uma anomalia ao redor de  $T_c^s$  e para temperaturas maiores o valor se torna constante. O  $\alpha_{110}$  é um valor médio da direção do plano a b. Se fizermos uma comparação de valores entre as direções  $\alpha_c$  e  $\alpha_{110}$  em  $T=306$  K, temos uma diferença de 28,6%. Ao fazermos uma comparação com os dados da literatura sobre o  $\alpha_{(001)}$  em  $T > T_c^s$  (região paraelétrica) descobrimos que eles são bastante controversos:  $2,5 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  de acordo com Bronowska [112],  $4,5 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  de acordo com Imai [113] e  $5,4 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  de acordo com Ubbelohde & Woodward [114]. O mesmo ocorre na direção de  $\alpha_{(010)}$ :  $6,0 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  (Bronowska [112]),  $4,1 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  (Imai [113]) e  $5,4 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  (Ubbelohde & Woodward [114]). Por último, temos a direção de  $\alpha_{(100)}$  onde os valores encontrados são:  $5,0 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  (Bronowska [112]),  $6,2 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  (Imai [113]) e  $6,0 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  (Ubbelohde & Woodward [114]). Uma das explicações para essa discrepância se deve às pequenas mudanças de ambos nos parâmetros atômicos de rede que acompanham as transições de fase.

Usando as expressões (3.3a, 3.3b e 3.4), o índice de refração da literatura, que praticamente não sofre mudança com a temperatura [57, 115], e os resultados determinados até agora para o SR, calculamos o coeficiente térmico do índice de refração,  $dn/dT$ , para os diferentes eixos cristalográficos. Os resultados são mostrados na Figura 4.21.

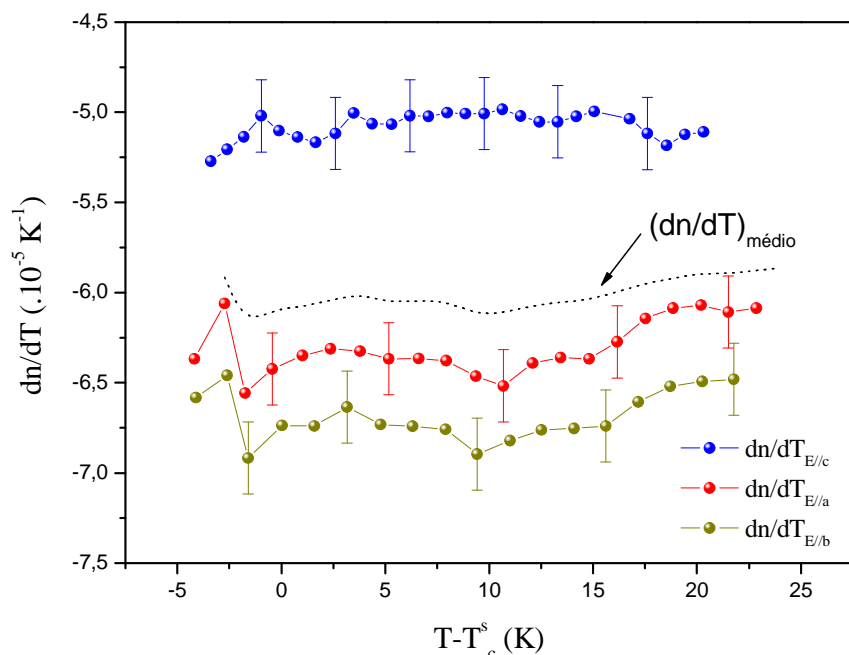


Figura 4.21 Curvas do  $dn/dT$  em função da temperatura para o campo elétrico orientado nos eixos do cristal SR.

Assim como no caso da LAHCl, verificamos que  $dn/dT$  apresenta valores negativos, mostrando que seu comportamento é dominado pela expansão térmica. Como discutido anteriormente, valores de  $dn/dT$  negativos são encontrados em vários cristais orgânicos (e semi-orgânicos) devido a seu grande coeficiente de expansão térmico volumétrico, que é da ordem dos valores para materiais poliméricos ( $10^{-4} \text{ K}^{-1}$ ).

Apesar de muito estudado, na literatura encontramos apenas um trabalho [116] que apresenta uma estimativa do coeficiente térmico do índice de refração para o Sal de Rochelle ( $dn/dT_{\text{literatura}} = -5,9 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ ), o qual concorda bem com nosso valor médio para  $dn/dT$  (linha pontilhada da Figura 4.21). No entanto, devido à incerteza nas medidas (foram determinados os valores dos índices de refração em diferentes temperatura e através de sua variação foi estimado  $dn/dT$ ) o autor não concluiu nada sobre a anisotropia deste parâmetro termo-óptico. Portanto, até onde sabemos, estes são os primeiros resultados para  $dn/dT$  em função da temperatura para o SR.

Retomando agora aos resultados de  $dS/dT$  para o SR (Figura 4.19) verificamos que o mesmo, ao contrário da LAHCl, apresenta valores positivos, apesar de ambos os



materiais apresentarem  $dn/dT$  negativos. Isto pode ser entendido analisando as expressões para  $dS/dT$  dadas pelas Equações de (3.3a) a (3.4), onde temos que este parâmetro depende da soma do termo  $n_i\alpha_j$  e  $(dn/dT)_{E//i}$ . Grandes valores dos coeficientes de expansão térmico resultam em  $dn/dT$  negativo. No entanto, o grande valor de  $\alpha_j$  aumenta a contribuição do termo  $n_i\alpha_j$ , o qual é positivo. Deste modo, o sinal de  $dS/dT$  é determinado pela competição entre estes dois termos.

Outro fato importante a se notar na Figura 4.19 é que  $dS/dT$  apresenta uma variação bastante significativa na transição de fase (ferro-paraelétrica). O valor de  $dS/dT$  no pico é aproximadamente 25% maior que o valor na região paraelétrica, para todas as direções. Este fato sugere que as medidas de  $dS/dT$ , com a interferometria óptica pode ser uma importante ferramenta para determinação e estudo de transições de fase nestes cristais ferroelétricos. Isto será mais bem discutido nas próximas secções, nas quais apresentaremos os resultados para dois cristais ferroelétricos (TGS e SBN) que apresentam transições de fase em temperaturas mais elevadas, o que possibilitou as medidas de  $dS/dT$  tanto na região ferroelétrica quanto na paraelétrica.

Para finalizar esta secção, na Tabela 5 apresentamos as propriedades físicas determinadas para o cristal SR na temperatura  $T= 307$  K

Tabela 5 Quantidades físicas determinadas e calculadas para o Sal de Rochelle nas diferentes direções cristalográficas.

Direções	$n^*$	$\alpha^{\#}$ ( $10^{-5}/K$ ) ( $\pm 0,1$ )	$dS/dT^{\#}$ ( $10^{-5}/K$ ) ( $\pm 0,1$ )	$dn/dT^{\#}$ ( $10^{-5}/K$ ) ( $\pm 0,2$ )
a	1,4954		3,4	-6,3
b	1,4920		3,0	-6,7
c	1,4900	6,6	2,7	-5,0
(110)		5,2		

\* [59]

$\# T= 307$  K

## 4.4 Resultados para o TGS

As medidas anteriores de  $dS/dT$  para as amostras de Telureto e Sal de Rochelle mostraram que a técnica de interferometria óptica de múltiplas reflexões pode ser uma poderosa técnica para estudo de transições de fase. Assim, utilizamo-la para estudar a transição de fase ferroelétrica-paraelétrica do TGS. A direção de propagação do feixe laser ( $\lambda = 632,8$  nm) foi colocada na direção  $(-1\ 0\ 1)$  do cristal e o campo elétrico da radiação foi alinhado com o eixo  $b$  para determinarmos  $(dS/dT)_{E//b}$ . O feixe também foi polarizado perpendicular ao eixo  $b$  para determinarmos  $(dS/dT)_{E\perp b}$ . O intervalo de temperatura estudado foi de 293 a 353K e os resultados obtidos são mostrados na Figura 4.22.

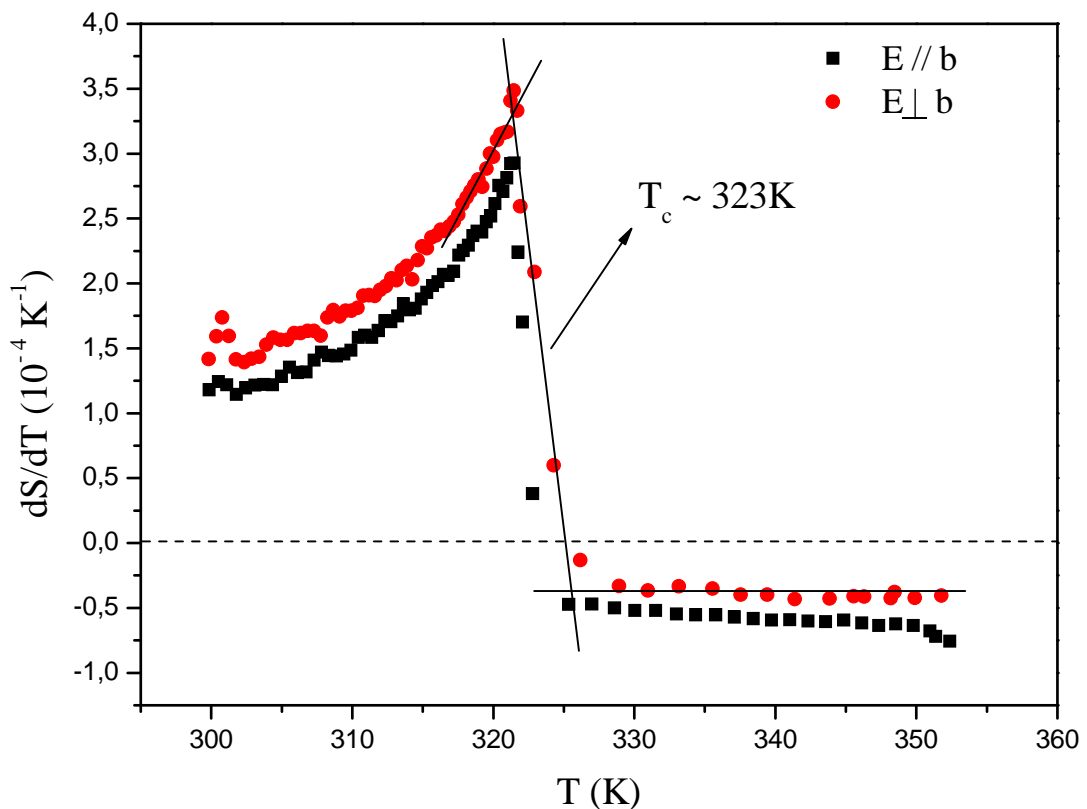


Figura 4.22  $dS/dT$  em função da temperatura para a amostra de TGS puro nas direções  $\vec{E} // b$  e  $\vec{E} \perp b$ .

---

Analisando qualitativamente as curvas tanto para  $\vec{E} // b$  quanto  $\vec{E} \perp b$  vemos que o  $dS/dT$  é positivo em temperatura ambiente e depois há um abrupto aumento do valor de  $dS/dT$  máximo de 320 K. Em seguida, ele cai a zero e inverte de sinal. Esta descontinuidade está associada à transição de fase ferro-paraelétrica deste material, e o  $T_c$  encontrado é próximo de 323 K. Esse valor concorda com o  $T_c$  da constante dielétrica da literatura [117, 118] para este material.

Considerando que a propagação do feixe é ao longo da direção (-101), a contribuição da expansão térmica no  $dS/dT$  depende dos coeficientes de expansão  $\alpha_a$  e  $\alpha_c$ . No Capítulo 2 (Figura 2.3) reproduzimos estes coeficientes em função da temperatura obtidos por Yamaguchi e colaboradores [25], na qual observamos que o coeficiente  $\alpha_c$ , na região próximo a transição de fase, apresenta um valor aproximadamente 6 vezes maior que  $\alpha_a$ , de modo que nesta região a expansão térmica ao longo do eixo c é a contribuição dominante em nossos resultados de  $dS/dT$ .

Na Figura 4.23 podemos observar também uma anisotropia entre os eixos analisados, com valores de  $(dS/dT)_{E//b}$  menores que os de  $(dS/dT)_{E \perp b}$ . Considerando que a contribuição da expansão térmica em ambos os  $dS/dT$ 's é a mesma, então a diferença entre eles é decorrente da diferença dos  $dn/dT$ , com  $\vec{E} // b$  e  $\vec{E} \perp b$ . A Figura 4.23 mostra esta diferença em função da temperatura.

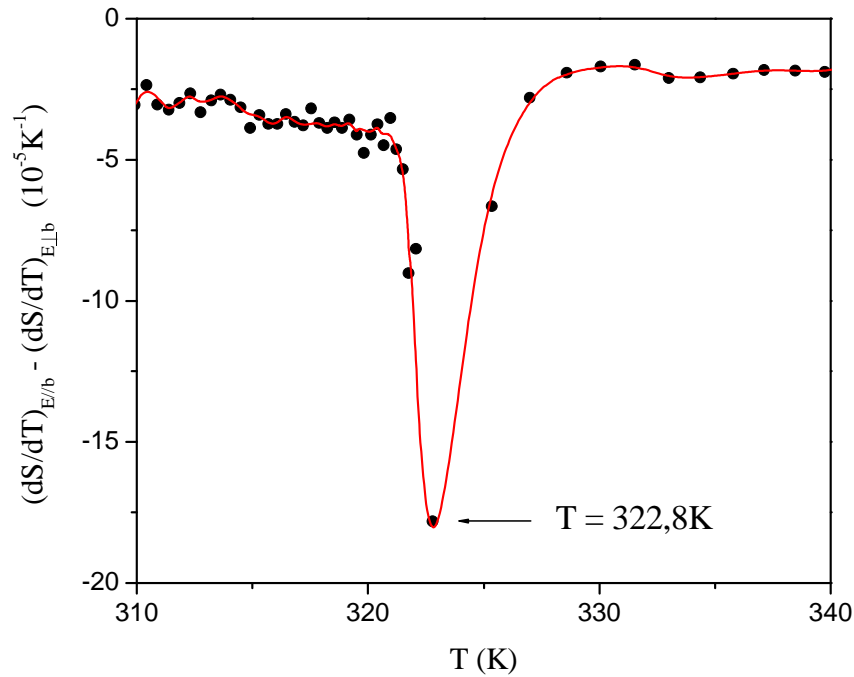


Figura 4.23 Diferença entre os  $dS/dT$  nas direções  $\vec{E} // \mathbf{b}$  e  $\vec{E} \perp \mathbf{b}$  em função da temperatura para a amostra de TGS.

Considerando a expressão para  $dn/dT$  em meios anisotrópicos obtida utilizando o modelo de Vuks [36] (Equação 2.61), vemos que a diferença dos  $dn/dT$  para as diferentes orientações do campo elétrico nos fornece a diferença dos coeficientes térmicos da polarizabilidade eletrônica. Sabendo que o eixo de polarização espontânea neste material está ao longo do eixo  $\mathbf{b}$  e que há uma grande variação da polarização com a temperatura, para este eixo, podemos dizer que a diferença dos coeficientes térmicos do índice de refração possuirá também valores grandes (em módulo) próximos de  $T_c$ . Assim, tal comportamento explica o pico da Figura 4.23.

Para comparação dos nossos resultados da diferença de  $dS/dT$  ( $\vec{E} // \mathbf{b} - \vec{E} \perp \mathbf{b}$ ) vamos utilizar a calorimetria para determinar o calor específico do material, que é uma das técnicas mais utilizadas para o estudo das mudanças nas propriedades físicas dos materiais nas transições de fase. Na Figura 4.24 temos as medidas de calor específico ( $C_p$ ) em função

da temperatura para o TGS. As medidas foram realizadas aquecendo e resfriando o cristal no intervalo de 297 a 338K, e a massa utilizada foi de 32 mg.

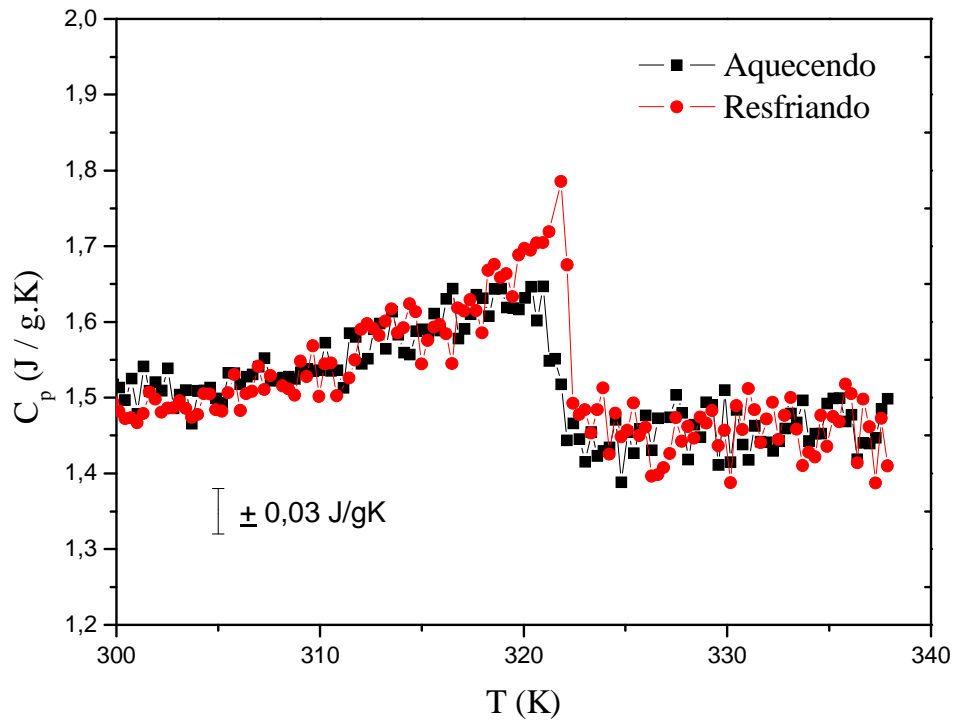


Figura 4.24 Medida de  $C_p$  em função da temperatura para a amostra de TGS.

No aquecimento observamos uma variação de  $C_p$  por volta de 13% com o máximo na temperatura 321K, e no resfriamento um máximo próximo de 321,8K. A pequena diferença na temperatura e no valor de  $C_p$  no ponto de máximo sugere uma histerese térmica, a qual lembra uma possível presença de calor latente, ou seja, uma transição de primeira ordem. No entanto, a técnica de relaxação térmica não é adequada para medidas de calor latente, e mais estudos são necessários para confirmar esta hipótese.

Em temperatura ambiente obtivemos o valor de  $C_p = 1,50 (\pm 0,03) \text{ J/g.K}$  e os valores encontrados na literatura variam de  $C_p = 1,9 \text{ J/g.K}$  [119] a  $C_p = 0,97 \text{ J/g.K}$  [120].

Voltando a analisar o comportamento da transição de fase vemos que a variação de  $C_p$  é relativamente pequena, em torno de 18% (no resfriamento), enquanto para o  $dS/dT$  a variação é de 800%. Essa diferença pode ser explicada se recordarmos que  $C_p$  está relacionado ao coeficiente de expansão térmico volumétrico como mencionado anteriormente no Capítulo 2. Além do  $dS/dT$  estar relacionado ao coeficiente de expansão térmico volumétrico, também está diretamente proporcional ao coeficiente térmico linear na direção de propagação do feixe laser e ao coeficiente térmico da polarizabilidade eletrônica na direção de polarização do campo elétrico. Assim, para materiais ferroelétricos, o efeito das alterações nas propriedades físicas devido à transição ferro-paraelétrico é mais pronunciado nas medidas de  $dS/dT$  que nas medidas de  $C_p$ , comprovando que a interferometria óptica de múltiplas reflexões é uma ótima ferramenta para estudo de transições de fase em materiais ferroelétricos.

#### ***4.5 Resultados para o SBN: $Nd^{3+}$***

A Figura 4.25 mostra o resultado da medida de  $dS/dT$  em função da temperatura com a propagação do laser  $\vec{S} \perp \text{lab}$  (amostra A, Figura 3.12). Neste plano, com o laser polarizado ( $\vec{E}$ ) nos eixos a e b, determinamos os  $(dS/dT)_{\vec{E} // a}$  e  $(dS/dT)_{\vec{E} // b}$ . A medida foi realizada aquecendo a amostra no intervalo de 293 a 453 K. Após estabilizar em 453 K realizamos o resfriamento da amostra até atingir a temperatura inicial de aquecimento. Tanto a subida como a descida da temperatura foram realizadas na taxa de aquecimento de 1 K/min.

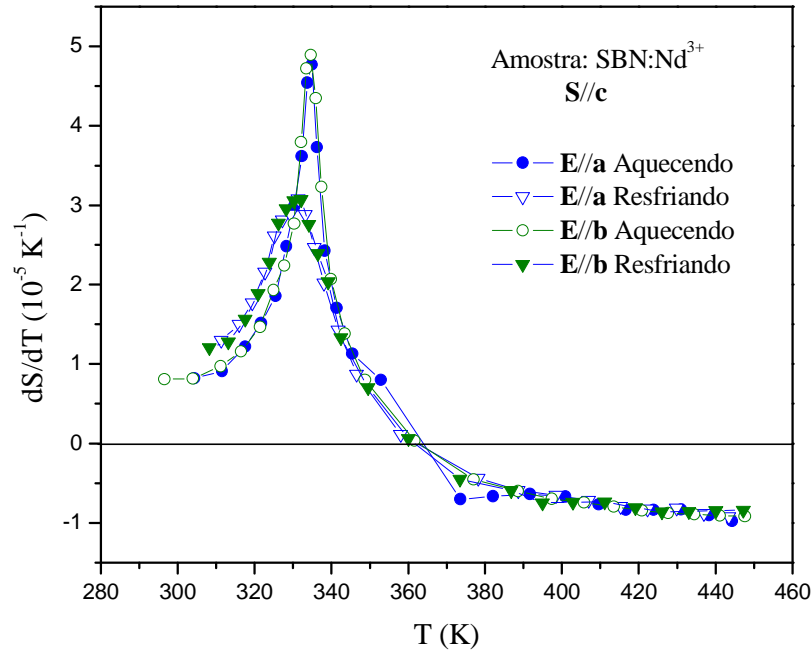


Figura 4.25. Coeficiente térmico do caminho óptico com a propagação do laser  $\vec{S} \perp \text{Lab}$  e o campo elétrico  $\vec{E} // a$  e  $\vec{E} // b$  para o SBN:Nd<sup>3+</sup>. As medidas foram realizadas “aquecendo” e “resfriando”

Como podemos observar neste plano do cristal, o  $dS/dT$  não apresenta anisotropia, comprovando o caráter uniaxial do material.

Em temperatura ambiente  $dS/dT$  tem um valor de  $0,82 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  (o sinal positivo foi confirmado por ELT[88]) e com o aquecimento sofre um abrupto aumento que quase sextuplica, próximo a temperatura de 335K, obtendo o valor de  $dS/dT = 4,8 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ . Após este máximo, ocorre uma forte diminuição do valor de  $dS/dT$  chegando a mudar de sinal próximo de 360 K. Por fim, o valor de  $dS/dT$  é  $-0,92 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  em  $T = 450 \text{ K}$ . Este enorme aumento no valor do  $dS/dT$  indica uma transição de fase reportada na literatura como sendo uma transição ferro-paraelétrica [121].

Quando resfriamos a amostra, ocorre uma inversão de sinal do  $dS/dT$ . Porém, desta vez, ele muda de sinal de negativo para positivo. Neste sentido, o aumento de  $dS/dT$  é menor do que observado no aquecimento, mas mesmo assim há um aumento de  $dS/dT$  da

ordem de 270 % quando analisamos no intervalo de temperatura de 447 a 331 K. Outro fato interessante foi o deslocamento da temperatura do máximo de  $dS/dT$  para temperatura menor do que a subida,  $T= 329$  K, o que talvez seja devido a histerese térmica do material.

A mudança de sinal de  $dS/dT$  mostrada na Figura 4.25, tanto no aquecimento como no resfriamento, pôde ser percebida pela técnica de interferometria óptica através da análise do interferograma. A Figura 4.26 mostra o interferograma obtido no aquecimento para o campo elétrico  $\vec{E} // a$  ( $\vec{S} \perp \text{Lab}$ ).

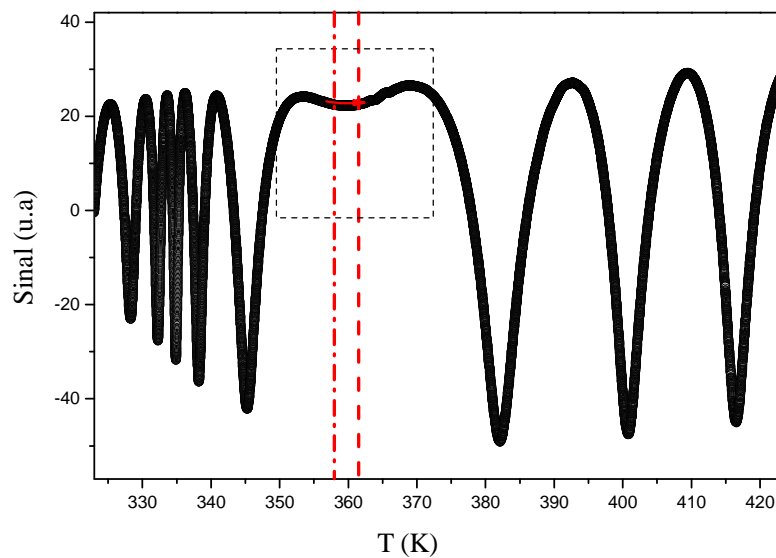


Figura 4.26 Interferograma do SBN:Nd<sup>3+</sup> para a direção  $\vec{E} // a$  ( $\vec{S} \perp \text{Lab}$ ).  
No detalhe: o intervalo de temperatura referente a inversão do sinal de  $dS/dT$

O interferograma da Figura 4.26 mostra que a amplitude e a diferença de temperatura entre os máximos e mínimos são diferentes ao longo do intervalo de temperatura estudado. Na região entre 345 e 373 K percebemos um pronunciado alargamento. E no intervalo de temperatura de 358 a ~363 K o padrão de franjas se mantém praticamente constante com a temperatura. Neste intervalo, ocorre uma inversão no “sentido” do deslocamento do padrão de franjas no fotodiodo, indicando a mudança no sinal de  $dS/dT$ .



A hipótese da inversão no “sentido” do movimento das franjas e, conseqüentemente, a inversão do sinal de  $dS/dT$ , foi confirmada filmando as franjas de interferência. O interferograma da Figura 4.26 é ajustado de modo semelhante ao caso da LAHCl:Fe apresentado anteriormente.

Visto a mudança de sinal de  $dS/dT$  perto de 360 K, observamos através de ELT [88] que o SBN:Nd<sup>3+</sup> possui um sinal de lente térmica convergente em temperatura ambiente, confirmando que o sinal de  $dS/dT$  muda de positivo para negativo. No caso do resfriamento ocorre também essa inversão, porém com sinais contrários ao do aquecimento.

No plano ab do SBN:Nd<sup>3+</sup> não há anisotropia no  $dS/dT$ . Por isso, no plano ac da amostra B (Figura 3.12) devemos observar a presença de anisotropia nos parâmetros físicos de  $dS/dT$ , pois tal cristal é uniaxial. A Figura 4.27 mostra  $(dS/dT)_{\vec{E} // a}$  e  $(dS/dT)_{\vec{E} // c}$  obtidos com a propagação do laser  $\vec{S} \perp ac$ .

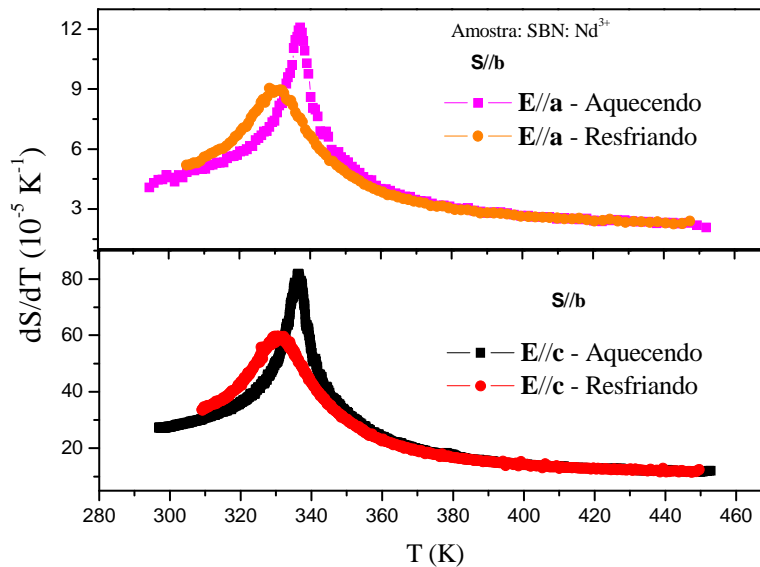


Figura 4.27 Curvas de  $(dS/dT)_{E//a}$  e  $(dS/dT)_{E//c}$  com o  $\vec{S} \perp ac$  no processo de aquecimento e resfriamento do SBN: Nd<sup>3+</sup>.

Novamente realizamos duas etapas de medidas: uma aquecendo amostra e a outra resfriando-a. Na curva de aquecimento com o campo elétrico  $\vec{E} // a$  ( $\vec{S} \perp ac$ ), o valor encontrado foi de  $4,3 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  para  $T = 296 \text{ K}$ , e no pico o valor foi de  $12 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  para  $T = 337 \text{ K}$ , um aumento de aproximadamente 179%. Na fase paraelétrica o valor cai para  $2,07 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  em  $T = 452 \text{ K}$ .

Analisando agora o resfriamento, o pico em  $dS/dT$  encontra-se na temperatura de  $331 \text{ K}$  e percebemos que este eixo não apresenta inversão de  $dS/dT$  como no caso do eixo  $\vec{E} // a$  com  $\vec{S} \perp ab$ .

Na Figura 4.27 apresentamos também o comportamento de  $dS/dT$  com  $\vec{E} // c$  e com  $\vec{S} \perp ac$ . Para esta configuração o valor de  $dS/dT$  é uma ordem de grandeza maior quando comparado com os outros eixos investigados. Isso acontece por estarmos no eixo de polarização espontânea  $\vec{P}$  deste cristal.

Ao fazermos a diferença  $[(dS/dT)_{\vec{E} // c} - (dS/dT)_{\vec{E} // a}]$ , em função da temperatura, no aquecimento e resfriamento, obtemos a Figura 4.28.

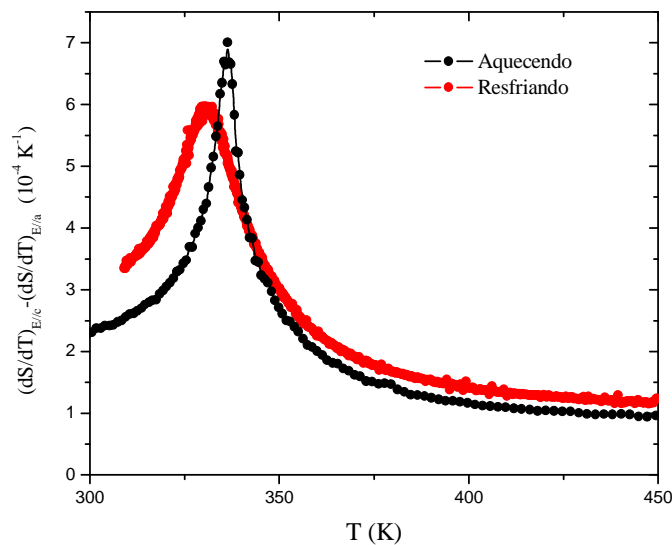


Figura 4.28 Diferença entre os  $dS/dT$  nas direções  $\vec{E} // c$  e  $\vec{E} // a$  com  $\vec{S} \perp ac$  em função da temperatura para o SBN:61.

Considerando as expressões de  $dS/dT$  com o campo elétrico  $\vec{E} // a$  e  $\vec{E} // c$  (3.7a e 3.7b, respectivamente) da amostra com  $\vec{S} \perp ac$ , observamos que a contribuição do coeficiente de expansão é o mesmo para os dois casos. Assim, ao realizamos a diferença entre  $(dS/dT)_{\vec{E} // c}$  e  $(dS/dT)_{\vec{E} // a}$  e sendo a birrefringência [122]  $\Delta n_{ca}(n_c - n_a) = 2,2817 - 2,3103 = -0,0286$  obtemos praticamente a diferença entre os  $(dn/dT)_{\vec{E} // c}$  e  $(dn/dT)_{\vec{E} // a}$ .

A estimativa do valor de  $dn/dT$  no eixo de polarização espontânea  $c$  é muito grande em relação à direção  $\vec{E} // a$  ( $\vec{S} \perp ac$ ). Então, a diferença que estamos observando no gráfico 4.28 é praticamente o  $(dn/dT)_{\vec{E} // c}$ . Observamos que o valor no pico é  $7,05 \times 10^{-4} K^{-1}$ , bem próximo ao  $(dn/dT)_{E // c} = 7,47 \times 10^{-4} K^{-1}$  [75] da amostra SBN:60.

Analisando a expressão para o  $dn/dT$  (Equação 2.61) notamos que a polarizabilidade eletrônica é o fator dominante no comportamento da diferença de  $dn/dT$ , principalmente para a direção do eixo de polarização espontânea deste material. Isso se reflete nos grandes valores próximos de  $T_c$ , explicando o pico da Figura 4.28.

Na Figura 4.29 mostramos os dados do calor específico para a região de temperatura próxima a transição de fase do SBN:  $Nd^{3+}$ .

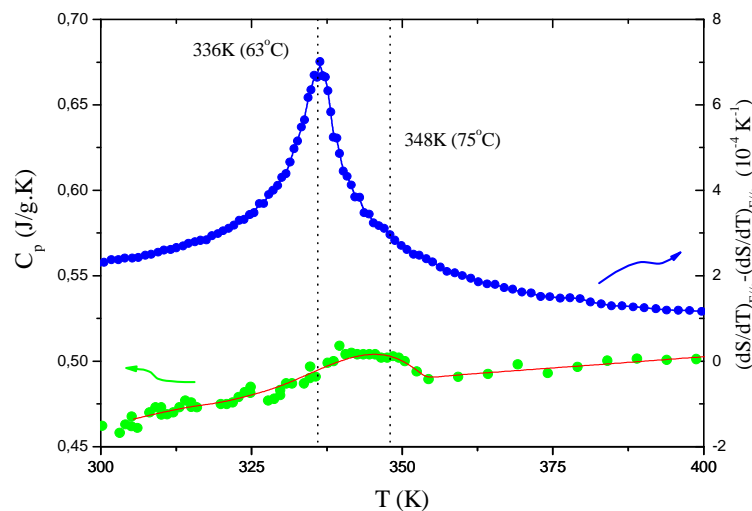


Figura 4.29 Comparação da diferença entre os  $dS/dT$  nas direções  $\vec{E} // c$  e  $\vec{E} // a$  ( $\vec{S} \perp ac$ ) com medidas de  $C_p$  em função da temperatura para o SBN:61.

Na temperatura ambiente o valor de  $C_p$  é  $0,47 (\pm 0,03)$  J/gK o qual é bem menor que o encontrado para o TGS. Analisando o comportamento de  $C_p$  em função da temperatura vemos que há uma pequena variação do valor de  $C_p$  (de ~8%) da temperatura ambiente ( $T=300\text{K}$ ) até a temperatura do pico, sugerindo ser a transição de fase ferroelétrica-paraelétrica ( $T_c= 348\text{K}$ ).

Ao compararmos as curvas de  $C_p$  e  $dS/dT$  vemos que a transição de fase é muito mais evidente no coeficiente térmico do caminho óptico do que em  $C_p$ , o que confirma que para este material a polarizabilidade eletrônica tem uma influência muito maior que a expansão térmica volumétrica. Assim, as medidas de  $dS/dT$  apresentam maior sensibilidade à transição de fase.

Com relação à temperatura dos máximos encontrados na Figura 4.29, vemos uma grande discrepância (mais de 10 K) do valor para  $dS/dT$  em relação ao  $C_p$ . Para podermos explicar a origem desta discrepância, primeiro vamos construir um gráfico da birrefringência em função da temperatura.

O gráfico é construído da seguinte maneira: a variação térmica da birrefringência ( $\Delta n_{ca} = n_c - n_a$ ) pode ser escrita como:

$$\frac{d(\Delta n_{ca})}{dT} = \frac{d(n_c - n_a)}{dT} = \left[ \frac{dn_c}{dT} - \frac{dn_a}{dT} \right] \quad (4.6)$$

Integrando no intervalo entre  $T_0$  e  $T$ , obtemos:

$$\int_{T_0}^T d\Delta n_{ca} = \int_{T_0}^T \left[ \frac{d(\Delta n_{ca})}{dT} \right] dT$$

$$\Delta n_{ca}(T) - \Delta n_{ca}(T_0) = \int_{T_0}^T \left( \frac{d(n_c - n_a)}{dT} \right) dT \quad (4.7)$$

Rearranjando os termos temos uma Equação para a birrefringência ( $\Delta n_{ca}$ ) em função da temperatura:

$$\Delta n_{ca}(T) = \Delta n_{ca}(T_0) + \int_{T_0}^T \left( \frac{dn_c}{dT} - \frac{dn_a}{dT} \right) dT \quad (4.8)$$

Conhecendo a birrefringência ( $\Delta n_{ca} = 2,2817 - 2,3103 = -0,0286$ ) [122] em temperatura ambiente ( $T_0$ ) e integrando a curva da diferença  $[(dS/dT)_{E//c} - (dS/dT)_{E//a}]$  do gráfico 4.28, podemos estimar a birrefringência em função da temperatura para o SBN:Nd<sup>3+</sup>.

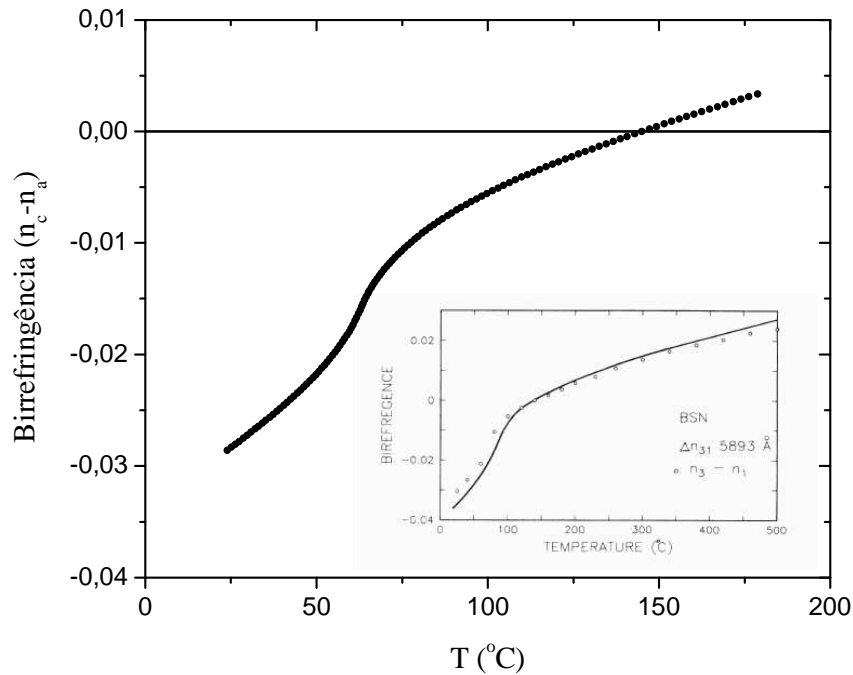


Figura 4.30 Birrefringência ( $n_c - n_a$ ) em função da temperatura para o SBN:Nd<sup>3+</sup> (SBN:61). No detalhe: dados da literatura para o Ba<sub>0,4</sub>Sr<sub>0,6</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (SBN:60) [75].

Observamos que a  $\Delta n_{ca}(T)$  do SBN:Nd<sup>3+</sup> é opticamente negativa, no intervalo de temperatura 25 a 141 °C, diminuindo a negatividade com a temperatura até se tornar zero próximo de 142 °C. Após ele é opticamente positivo.

Comparando nossos resultados com os da amostra bem parecida SBN:60 da literatura [75], vemos que o comportamento da curva da birrefringência ( $\Delta n_{ca}$ ) e os valores são semelhantes. Porém, através da técnica de interferometria óptica podemos obter

resultados mais precisos (mais pontos), uma vez que o autor do artigo (Bhalla *et al*) utiliza o microscópio de polarização [75] e faz medidas em função da temperatura na forma “step”.

Além dessas informações a birrefringência pode nos fornecer informações sobre a polarização remanescente  $P_r$  (magnitude da polarização quando o  $\vec{E}=0$ ).

Considerando que para um cristal centrosimétrico, por simetria, o índice de refração depende quadraticamente da polarização, e considerando que para o SBN a polarização é orientada ao longo do eixo  $c$ , podemos escrever uma aproximação para a birrefringência como [75]:

$$\delta(\Delta n_{ca}) \propto -P_c^2 \quad (4.9)$$

Analisando qualitativamente esta Equação verificamos que a polarização não vai a zero quando extrapolamos a curva de polarização, sobrando ainda uma polarização no material. Este comportamento já é bem conhecido em materiais ferroelétricos, pois há uma polarização remanescente.

Agora, se derivarmos a expressão acima em relação à temperatura, temos:

$$\frac{d}{dT}(\Delta n_{ca}) \propto -2P_c \frac{dP_c}{dT} \quad (4.10)$$

Ou seja, a derivada da birrefringência apresenta um máximo no ponto de inflexão da polarização e este, por sua vez, não coincide com o ponto da extrapolação a zero da curva da polarização, normalmente tomada como a temperatura de transição  $T_c$ . Esta diferença está relacionada à polarização remanescente do material ferroelétrico “*relaxor*”.

Como a diferença dos valores de  $dS/dT$  é explicitamente a diferença entre os valores de  $dn/dT$ , e praticamente o  $dn/dT$  no eixo de polarização ( $E//c$ ) é dominante sobre o  $(dn/dT)_{E//a}$ , vemos que a temperatura do pico encontrado nas medidas de  $dS/dT$  é diferente da extrapolação da curva da polarização. Logo, é diferente do  $T_c$  encontrado no  $C_p$ .

A expressão 4.10 acima mostra também a relação entre a variação da birrefringência e o coeficiente piroelétrico ( $dP/dT$ ). Na Figura 4.31 reproduzimos os resultados da constante dielétrica, polarização remanescente e coeficiente piroelétrico em função da temperatura para a amostra de SBN: 60 obtidos por Bhalla e colaboradores [75].

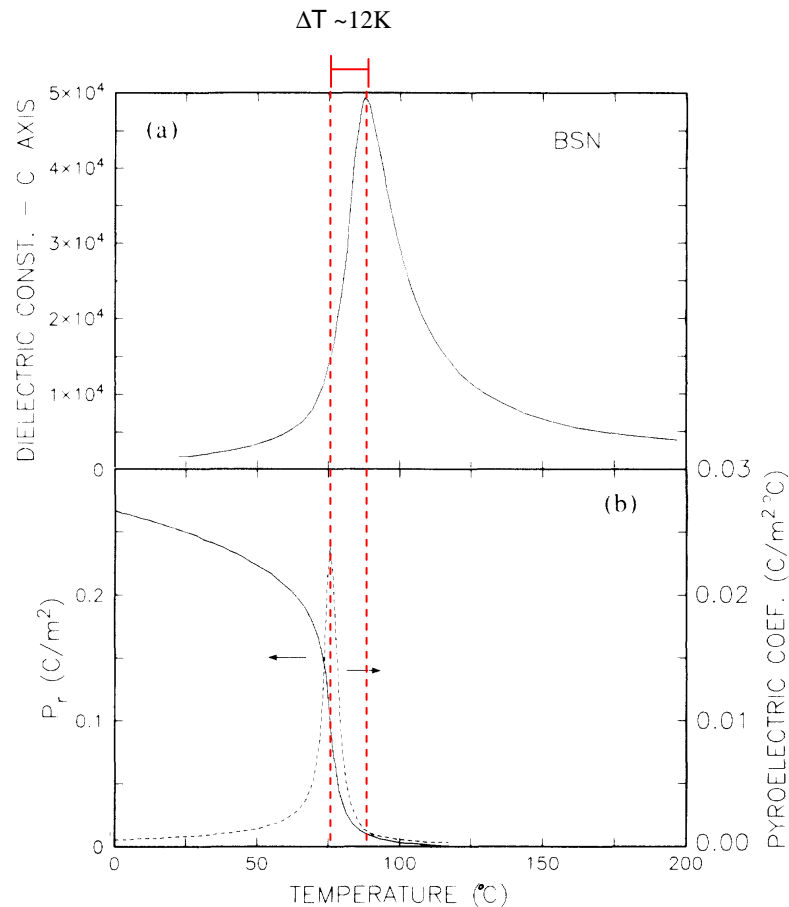


Figura 4.31 Constante dielétrica ( $\epsilon$ ), polarização espontânea reversível ( $P_r$ ) e coeficiente piroelétrico em função da temperatura [75].

Como podemos observar, a temperatura do máximo do coeficiente piroelétrico e a temperatura da transição ferro-paraelétrica ( $T_C$ ), obtido pela constante dielétrica para o SBN:60, possuem uma diferença de  $\Delta T \sim 12K$ . Isso corrobora com a explicação que vimos anteriormente.

## 5. Capítulo 5 – Conclusão

Neste trabalho utilizamos a interferometria óptica combinada com a espectroscopia de lente térmica, densimetria, calorimetria de relaxação térmica, e a calorimetria diferencial de varredura (DSC) para estudar as propriedades ópticas e térmicas de vidros teluretos e dos monocristais: LAHCl, LAHCl:Fe, Sal de Rochelle, TGS e SBN:Nd<sup>3+</sup>.

Em relação aos vidros teluretos, concluímos que o aumento da densidade e do índice de refração com a substituição do Li<sub>2</sub>O pelo TiO<sub>2</sub> é devido ao aumento da massa molar e da polarizabilidade eletrônica. O aumento desta última, por sua vez, foi associado à mudança estrutural de pirâmides trigonais (TeO<sub>3</sub>) para bipirâmides trigonais (TeO<sub>4</sub>). Dos resultados de C<sub>p</sub> e DSC, observou-se um aumento linear da temperatura de transição vítrea (T<sub>g</sub>) em função da quantidade de TiO<sub>2</sub>. Os resultados de dS/dT mostraram um máximo em T<sub>g</sub> e uma inversão de sinal para temperaturas maiores. A partir da determinação dos parâmetros termo-ópticos: dS/dT, α, dn/dT e φ para o TL00 verificamos que a inversão de sinal (de positivo para negativo) ocorrida no dS/dT reflete a competição entre o coeficiente térmico da polarizabilidade eletrônica, fator dominante para T < T<sub>g</sub>, e o coeficiente de expansão térmica, dominante para T > T<sub>g</sub>.

Os experimentos nos cristais LAHCl e LAHCl:Fe mostram uma forte anisotropia no dS/dT para os diferentes eixos analisados, sendo seus valores em temperatura ambiente de:  $(-5,3 \pm 0,1) \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ ,  $(-4,4 \pm 0,1) \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  e  $(-3,5 \pm 0,1) \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  para  $\vec{E}$  nas direções a, b e c da amostra LAHCl, respectivamente. E para LAHCl:Fe os valores para  $\vec{E}$  nas direções b e c são:  $(-5,0 \pm 0,1) \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  e  $(-4,1 \pm 0,1) \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ , respectivamente. Concluímos que o aumento (em módulo) de dS/dT para amostra LAHCl:Fe em relação a LAHCl está relacionado à diminuição da polarizabilidade quando a amostra é dopada com Fe<sup>3+</sup>.



A partir das medidas de  $\alpha$  e  $dS/dT$  em função da temperatura para o LAHCl foi possível determinar os  $dn/dT$  para as diferentes direções do campo elétrico em função da temperatura. Sendo que os valores encontrados, em temperatura ambiente foram  $(dn/dT) \vec{E} // a = (-5,9 \pm 0,2) \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ ,  $(dn/dT) \vec{E} // b = -13,6 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  e  $(dn/dT) \vec{E} // c = -12,3 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ . Considerando o modelo para  $dn/dT$  em meios anisotrópicos concluímos que para este material as propriedades termo-ópticas são dominadas pela expansão térmica.

Para o Sal de Rochelle a anisotropia em  $dS/dT$  foi verificada próximo a temperatura de transição ferro-paraelétrico ( $T_c^s$ ), e o maior valor foi encontrado para o campo elétrico da radiação laser no eixo de polarização do cristal, ou seja,  $\vec{E} // a$ . Utilizando estes dados e os valores de  $\alpha_c$  e  $\alpha_{110}$  em função da temperatura estimamos o  $dn/dT$  para diferentes eixos cristalográficos em função da temperatura. E assim, como para o LAHCl, concluir que o fator dominante, neste material, é a expansão térmica.

No cristal do TGS as medidas mostraram a temperatura de transição ferro-paraelétrica com  $T_c=323 \text{ K}$ . Sendo  $\alpha_c$  o fator dominante no comportamento de  $dS/dT$  na região próxima a transição de fase. Das medidas de  $dS/dT$  pudemos estimar a diferença dos  $dn/dT$  entre os eixos ( $\vec{E} // b$  e  $\vec{E} \perp b$ ) em função da temperatura.

A temperatura dos picos observados no  $C_p$  e no  $dS/dT$  foram iguais, mostrando que o termo dominante nas variações das propriedades termo-ópticas do TGS na transição de fase é a expansão térmica.

Por fim, para a amostra de SBN:Nd<sup>3+</sup> uma grande anisotropia em  $dS/dT$  com  $\vec{E} // c$  foi observada quando comparada à medida feita no plano basal ( $\vec{E} // a$  e  $\vec{E} // b$ ), comprovando o caráter uniaxial do cristal. Em relação à diferença de  $dS/dT$   $[(dS/dT) \vec{E} // c - (dS/dT) \vec{E} // a]$  da amostra com  $\vec{S} \perp ac$ , vimos que o fator que domina seu comportamento térmico é a polarizabilidade eletrônica, a qual é responsável pelos grandes valores para

temperaturas próximas a  $T_c$ . A partir destes dados estimamos a birrefringência em função da temperatura, a qual se apresentou negativa no intervalo de temperatura de 25 a 141 °C.

A discrepância entre a temperatura do máximo em  $dS/dT$  e  $T_c$ , obtida através do  $C_p$  ( $T_c=75$  °C), se deve ao comportamento da polarização remanescente ( $P_r$ ) do material. Assim, como no coeficiente piroelétrico, o máximo em  $dS/dT$  é obtido no ponto de inflexão da curva de  $P_r$  em função da temperatura ( $dP_r/dT$  máximo) o que resulta em uma temperatura para o máximo menor que  $T_c$ .

Concluindo, os resultados mostraram que as técnicas usadas neste trabalho são eficazes para investigar as propriedades termo-ópticas em função da temperatura tanto de materiais vítreos como monocristalinos. Em especial, observamos que a interferometria de múltiplas reflexões mostrou ser uma poderosa ferramenta para o estudo da anisotropia dos parâmetros termo-ópticos em monocristais ferroelétricos, e principalmente nas regiões de transição de fase, nas quais a determinação dos parâmetros físicos é difícil devido à possibilidade de coexistências de fases, efeito de histerese térmica e outros efeitos termodinâmicos.

## 5.1 *Perspectiva de trabalhos futuros*

Os métodos de caracterização óptica e térmica utilizados neste trabalho se mostraram ótimos para se estudar sistemas vítreos e monocristalinos. Podemos utilizá-los para investigar os efeitos da adição de outras percentagens de  $\text{TiO}_2$ , e outros íons como W e Nb no vidro telureto ( $\text{TeO}_2$ ).

As variações observadas nas propriedades dos vidros teluretos sugerem um aumento no índice de refração não linear. Para checar esta hipótese, fica como sugestão para trabalhos futuros a realização de experimentos como o de varredura-Z (Z-scan).

Em relação aos sistemas monocristalinos estudados podemos determinar os parâmetros termo-ópticos  $dS/dT$  e  $\alpha$  para outras direções cristalográficas das que foram medidas, no intuito de podermos caracterizar melhor essas propriedades físicas e também estimar o  $dn/dT$  e a polarizabilidade eletrônica em diferentes direções cristalográficas. Também podemos utilizar a interferometria óptica de múltiplas reflexões para analisar o efeito de outros dopantes nas propriedades termo-ópticas.

Outra possibilidade é medir, nos cristais monocristalinos, propriedades como índice de refração não linear, coeficientes piezelétrico, eletro-óptico, piroelétrico e constante dielétrica em diferentes orientações cristalográficas; e correlacionar estes parâmetros com o coeficiente térmico do caminho óptico obtido através da interferometria óptica.

## Apêndice A

### *Medidas de $dS/dT$ para os cristais LAHCl nos métodos comprimido e livre.*

Dois métodos experimentais foram empregados para a determinação de  $dS/dT$  nos cristais LAHCl. No primeiro (método 1) o cristal foi preso ao forno de aquecimento por ação de uma rosca, a qual exercia certa pressão sobre o material. No segundo (método 2) foi usado um suporte de alumínio no qual fixamos a amostra, e para prendê-la foram colocadas lâminas de aço. Por fim, colocou-se o conjunto no forno de aquecimento sem a ação da rosca. Isso garantiu que a amostra expandisse “livremente”.

Na Figura A1 temos as medidas de  $dS/dT$ , em função da temperatura, para a LAHCl: Fe com o campo elétrico  $\vec{E} // b$  e  $\vec{E} // c$  ( $\vec{S} \perp bc$ ).

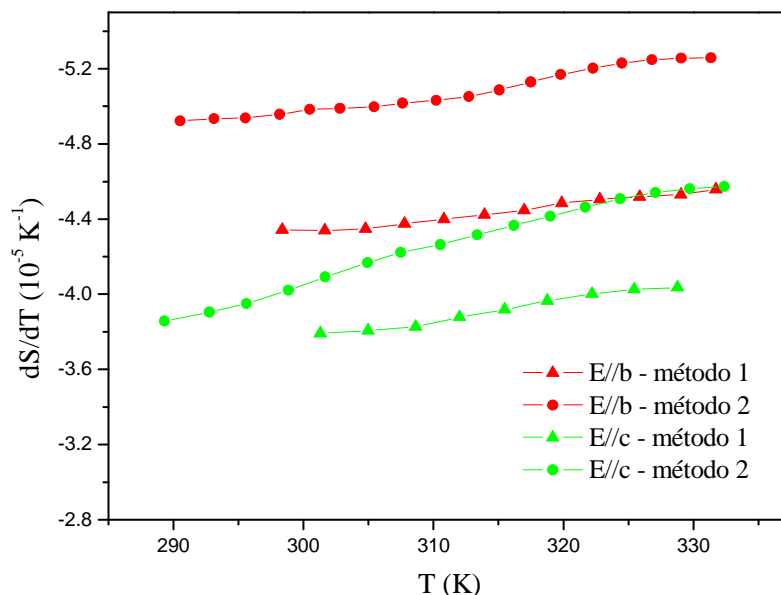


Figura A1 Curvas do  $dS/dT$  em função da temperatura com o campo elétrico nas direções  $\vec{E} // b$  e  $\vec{E} // c$  da LAHCl:Fe. Método 1 – amostra presa e método 2 – amostra livre. O erro é de  $\pm 1 \times 10^{-6} K^{-1}$ .

Percebemos que há um “shift” nos valores do método 1 em relação ao método 2. O comportamento de  $dS/dT$  em função da temperatura no intervalo estudado tem um aumento em torno de 5,5% para os eixos do método 1 e da direção  $\vec{E} // b$  do método 2. Já para a direção  $\vec{E} // c$  do método 2 há um aumento de 14%. Comparando as direções do método 1 em relação as do método 2, na  $T = 298K$ , vemos que  $\vec{E} // b$  para o método 1 é 14,3 % menor do que o  $\vec{E} // b$  do método 2. E a direção  $\vec{E} // c$  do método 1 é 6,1% menor do que o método 2. Uma possível explicação para esta mudança seria o fato de o cristal ser piezelétrico. Conseqüentemente, quando há uma pressão mecânica ocorrendo sobre ele estaríamos deslocando os íons das suas posições de equilíbrio, gerando um momento elétrico, ou seja, a polarização elétrica. Como já sabemos através da teoria descrita anteriormente, a polarização tem influência sobre o índice de refração e  $dn/dT$ . Conseqüentemente, influencia também o  $dS/dT$ .

Para confirmar essa explicação sobre o “shift”, decidimos realizar medidas na LAHCl. A Figura A2 mostra o resultado obtido de  $dS/dT$  com o campo elétrico  $\vec{E} // b$  e  $\vec{E} // c$  ( $\vec{S} // bc$ ).

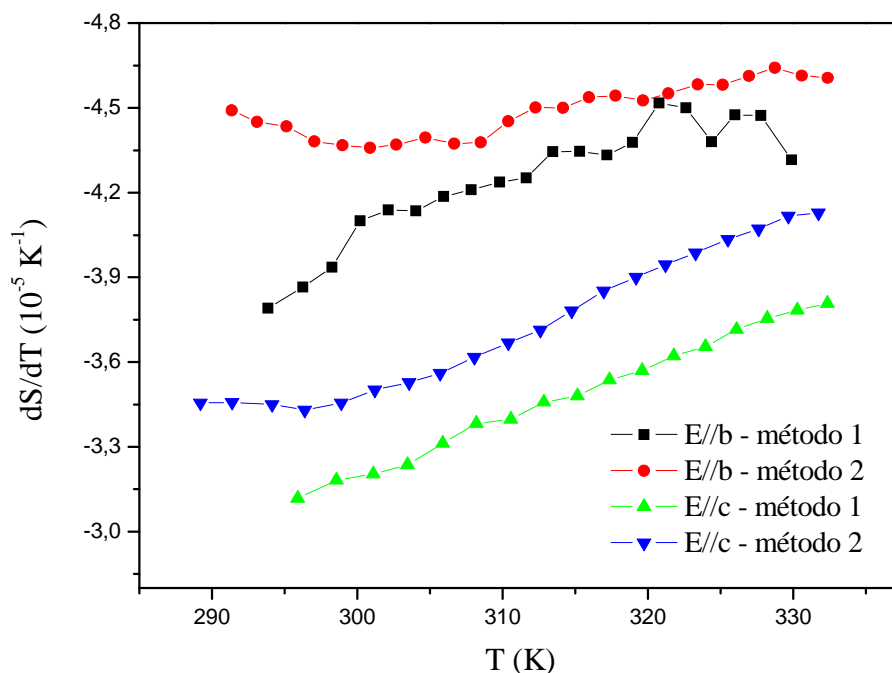


Figura A2 Valores de  $dS/dT$  em função da temperatura para os eixos  $\vec{E} // b$  e  $\vec{E} // c$  da amostra L-arg. HCl. Método 1 – amostra presa e Método 2 – amostra livre. O erro é de  $\pm 1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ .

O  $dS/dT$  para as direções b e c aumentam linearmente com a temperatura. O fato de estarmos aplicando pressão neste cristal produz variação nos valores do  $dS/dT$  tanto para a direção b quanto para c. Os resultados obtidos se assemelham aos da amostra dopada. Isso corrobora a explicação dada anteriormente, que relaciona os resultados ao efeito piezelétrico do material.

Os resultados obtidos pelos métodos 1 e 2 tiveram o mérito de somente ilustrar algumas das dificuldades técnicas da interferometria óptica. Como foi visto, a pressão exercida sobre um material ferroelétrico influencia somente os valores do  $dS/dT$ , não interferindo no seu comportamento. Deste modo, como o método 2 deixa o material expandir-se livremente, este foi adotado em todas as medidas de coeficiente térmico do caminho óptico em função da temperatura.

## ***Apêndice B***

### ***Calor Específico***

Na montagem do calorímetro de relaxação térmica, temos um reservatório térmico de cobre com uma abertura que permite a passagem dos fios do termopar (Figura B1). O substrato de prata é fixado ao reservatório térmico por meio de fios de cobre. E estes, por sua vez, são fixados com tinta prata. Para uma melhor homogeneidade de temperatura do conjunto substrato, fios e reservatório térmico são inseridos em uma blindagem térmica. Uma segunda blindagem, feita de aço inox, é inserida para evitar eventuais correntes de ar vindas do ambiente. Ao incidirmos um feixe laser de diodo (substrato + amostra) induzimos uma diferença de temperatura entre o substrato e o reservatório. Assim, essa diferença é medida pelo termopar, que está acoplado a um nanovoltímetro. Ao ocorrer à interrupção do feixe laser, o nanovoltímetro registra a queda de temperatura do sistema em função do tempo. Os dados são analisados por um microcomputador. O uso do controlador de temperatura é imprescindível neste experimento por causa da estabilidade ser da ordem de mK.

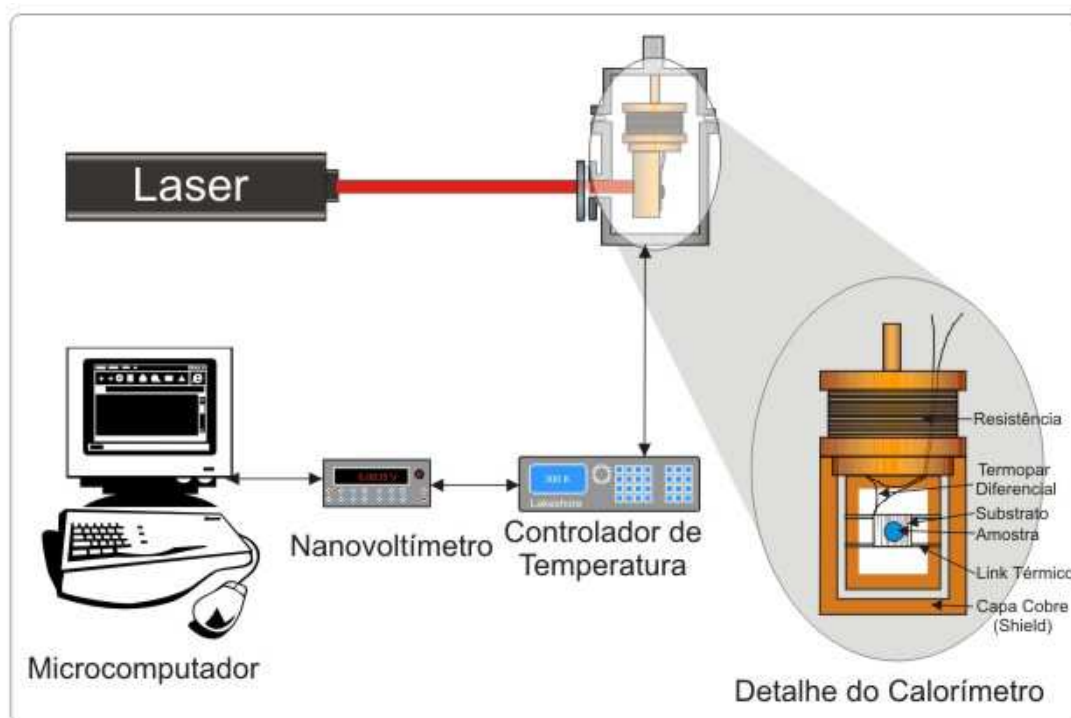


Figura B.1 Montagem experimental para as medidas de  $C_p$ . Em detalhe o calorímetro.

### ***Modelo teórico***

Quando o sistema (reservatório térmico + substrato) está a uma temperatura inicial  $T_0$ , e o calor é fornecido ao substrato como resultado da absorção da luz do laser, temos como resultado uma diferença de temperatura entre o substrato e o reservatório [85, 123-125]. Uma fração desta energia térmica é conduzida para o reservatório por meio dos fios que sustentam o substrato, assim como o ar e a radiação.

$$P_{abs} = C_s \frac{d\Delta T_{sr}}{dt} + k\Delta T_{sr} \quad (B1)$$

Na qual  $P_{abs}$  é a potência absorvida,  $C_s$  é a capacidade térmica do sistema,  $k$  condutância efetiva total do sistema (fios + ar + radiação) e  $\Delta T_{sr}$  é a diferença de temperatura entre o substrato e o reservatório térmico.

Quando há um aumento de absorção de energia pelo substrato,  $\Delta T_{sr}$  e a quantidade de energia conduzida até o reservatório também aumentam. Após um certo intervalo de



tempo, na ordem de 1 minuto, o conjunto entra em estado estacionário e toda a energia fornecida ao substrato é conduzida ao reservatório.

$$P_{\text{abs}} = k\Delta T_{\text{srmax}} \quad (\text{B2})$$

No instante em que o feixe laser é interrompido, a energia acumulada ( $C_s\Delta T_{\text{sr}}$ ) do substrato é transferida para o reservatório térmico.

$$C_s \frac{d\Delta T_{\text{sr}}}{dt} + k\Delta T_{\text{sr}} = 0 \quad (\text{B3})$$

Assim, à medida que o calor é transferido para o reservatório térmico, a diferença de temperatura diminui. A partir da solução da Equação anterior temos:

$$\Delta T_{\text{sr}} = \Delta T_{\text{srmax}} \exp\left(-\frac{t}{\tau_s}\right) \quad (\text{B4})$$

Onde:

$$\tau_s = \frac{C_s}{k} \quad (\text{B5})$$

A partir da potência absorvida pelo substrato e conhecendo  $\Delta T_{\text{sr}}$ , obtém-se a condutância térmica ( $k$ ), através da Equação (B2). Ajustando-se a curva de decaimento  $\Delta T_{\text{sr}}(t)$  versus  $t$ , determina-se o parâmetro  $\tau_s$ . Por fim, usando as Equações (B2) e (B5) determina-se a capacidade térmica do substrato. Logo:

$$C_s = \tau_s k = \frac{\tau_s P_{\text{abs}}}{\Delta T_{\text{srmax}} (\text{sr})} \quad (\text{B6})$$

A amostra fixada ao substrato aumenta tanto a capacidade térmica do sistema como o tempo de relaxação. Através do ajuste da curva de decréscimo da temperatura conhece-se  $\Delta T_s$  e  $\tau_s$ . Destarte, medindo o sistema primeiro sem amostra (só o substrato) e depois com a amostra (substrato + amostra), determinamos o calor específico do material estudado.

$$c_p = \frac{C_{\text{sistema}} - C_s}{m_{\text{amostra}}} = \frac{1}{m_{\text{amostra}}} \left( \frac{P\tau_{\text{sistema}}}{\Delta T_{\text{sistema}}} - \frac{P\tau_s}{\Delta T_s} \right) \quad (\text{B7})$$

A Figura B2 representa duas curvas de decaimento da temperatura para o substrato e com uma amostra de alumínio.

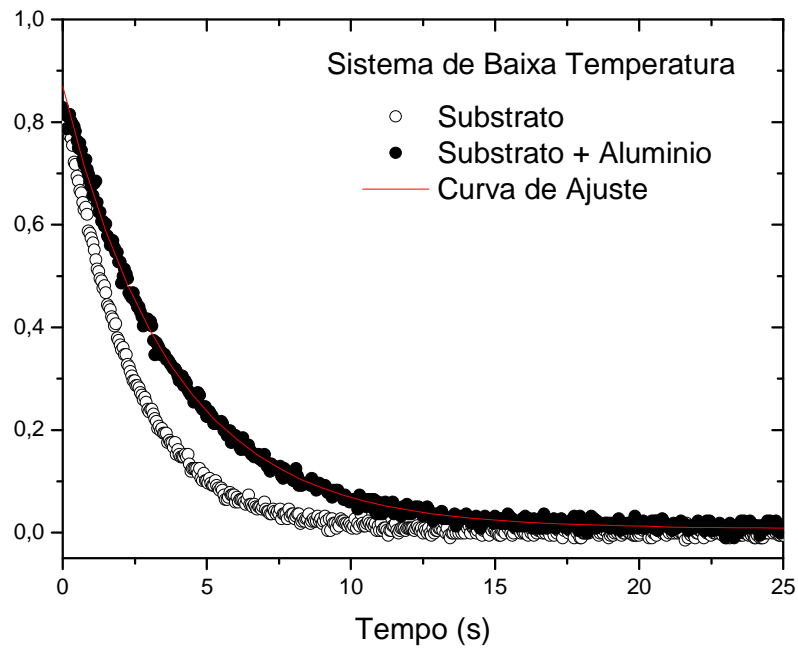


Figura B.2 Curvas características do decaimento térmico para o substrato e o sistema substrato + alumínio.

## *Apêndice C*

### *C1. Interferometria Óptica*

Christian Huygens demonstrou as leis de reflexão e refração por meio de uma teoria ondulatória em 1670. Porém, a teoria não explicava a origem das cores, sendo assim criticada por Newton [126].

No século XIX, as descobertas de Thomas Young (1773-1829) e Augustin Jean Fresnel (1774-1862) levaram à aceitação da teoria ondulatória da luz. E em 1801, Young enunciou o princípio de interferência e a explicação para as cores nos filmes finos. Entretanto, somente em 1827 as experiências de Young e Fresnel demonstraram a existência de fenômenos ópticos aos quais a teoria corpuscular não se adequava, estabelecendo definitivamente a natureza ondulatória da luz [126].

No século XIX, surgiram os primeiros interferômetros que foram utilizados para medidas de índice de refração de sólidos, líquidos e gases. Desde então, a interferometria óptica se mostrou uma ferramenta muito útil em diversas áreas da pesquisa científica, da astronomia à própria óptica. Atualmente, as técnicas de interferometria possuem várias aplicações. Entre elas, a determinação de propriedades físicas de cristais, vidros e polímeros transparentes como o coeficiente térmico do índice de refração ( $dn/dT$ ), coeficiente de expansão linear ( $\alpha$ ) e o índice de refração linear ( $n$ ). Estes parâmetros físicos são importantes no estudo deste trabalho e motivam a aplicação desta técnica.

### ***C.1.2 Princípio da superposição***

A interferometria óptica é baseada no princípio da superposição de dois ou mais feixes ópticos numa determinada região do espaço. Esta superposição proporciona uma intensidade de radiação eletromagnética cujas características dependem das polarizações, intensidades, frequências e fases dos feixes que geram a interferência. No caso de ondas eletromagnéticas, como a luz, o deslocamento se refere à intensidade de campo elétrico ou magnético [127].

### ***C.1.3 Interferência de duas ondas monocromáticas***

A intensidade  $I$  de uma onda monocromática pode ser definida como uma quantidade de energia que cruza, em uma unidade de tempo, uma unidade de área perpendicular à direção do fluxo de energia. Para uma onda plana, temos:

$$I = \frac{c}{4\pi} \sqrt{\frac{\mu}{\varepsilon}} \langle \vec{E}^2 \rangle \quad (\text{C1})$$

Se duas monocromáticas  $\vec{E}_1$  e  $\vec{E}_2$  são superpostas no mesmo ponto P, o campo elétrico total em P é:

$$\vec{E} = \vec{E}_1 + \vec{E}_2, \quad (\text{C2})$$

tal que

$$\vec{E}^2 = \vec{E}_1^2 + \vec{E}_2^2 + 2\vec{E}_1 \cdot \vec{E}_2 \quad (\text{C3})$$

Assim, a intensidade total no ponto P é:

$$I = I_1 + I_2 + 2\sqrt{I_1 \cdot I_2} \cos \delta \quad (\text{C4})$$

onde

$$I_1 = \langle \vec{E}_1^2 \rangle, \quad I_2 = \langle \vec{E}_2^2 \rangle \quad (C5)$$

Podemos definir a diferença de fase  $\delta$  como:

$$\delta = \frac{2\pi}{\lambda_0} \Delta s \quad (C6)$$

Onde  $\Delta s$  é a diferença entre o caminho óptico para as duas ondas de suas fontes até o ponto P, e  $\lambda_0$  é o comprimento de onda no vácuo.

Temos, então, que a intensidade apresenta máximos quando:

$$\left\{ \begin{array}{l} I_{\max} = I_1 + I_2 + 2\sqrt{I_1 \cdot I_2} \cos \delta \\ |\delta| = 0, 2\pi, 4\pi, \dots \end{array} \right. \quad (C7)$$

e mínimos

$$\left\{ \begin{array}{l} I_{\min} = I_1 + I_2 - 2\sqrt{I_1 \cdot I_2} \cos \delta \\ |\delta| = \pi, 3\pi, \dots \end{array} \right. \quad (C8)$$

No caso particular, quando  $I_1 = I_2$ , a Equação (C4) se reduz a:

$$I = 2I_1(1 + \cos \delta) = 4I_1 \cos^2 \frac{\delta}{2} \quad (C9)$$

#### ***C.1.4 Interferência de dois feixes numa placa paralela***

Considerando que uma placa paralela de material transparente, isotrópica e com índice de refração homogêneo seja iluminada por um feixe de luz monocromático S (Figura C1).

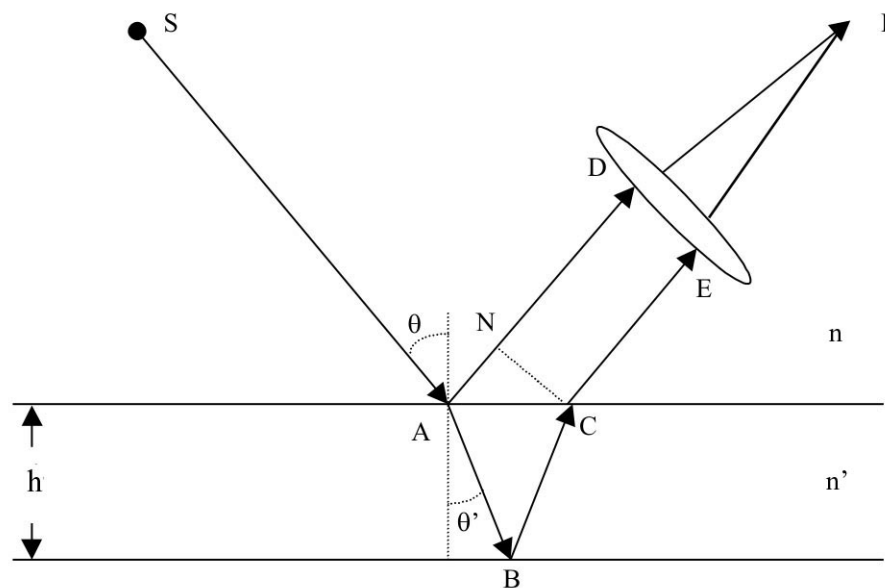


Figura C.1– Placa plano paralela iluminada por um feixe de luz ilustrando a reflexão e a formação de franjas de interferência num ponto P.

A diferença de caminho óptico da Figura C1 é expressa por:

$$\Delta\delta = n'(AB + BC) - nAN \quad (C10)$$

Onde  $n'$  e  $n$  são os índices de refração da placa e da vizinhança (do meio), respectivamente. Sendo  $h$  a espessura da placa,  $\theta$  o ângulo de incidência e  $\theta'$  o de refração, temos:

$$AB = BC = \frac{h}{\cos\theta'} \quad (C11)$$

$$AN = AC\text{sen}\theta = 2h \tan\theta' \text{sen}\theta, \quad (C12)$$

Usando a lei de Snell.

$$n' \text{sen}\theta' = n \text{sen}\theta \quad (C13)$$

A diferença de caminho óptico é dada por:

$$\Delta\delta = 2n' h \cos\theta' \quad (C14)$$

e a correspondente diferença de fase é:

$$\delta = \frac{4\pi}{\lambda_0} n' h \cos \theta' \quad (\text{C15})$$

A intensidade no padrão das franjas varia de acordo com a Equação (C4), ou seja, para as franjas claras, temos:

$$2n'h \cos \theta' \pm \frac{\lambda_0}{2} = m\lambda_0, \quad m = 0, 1, 2, \dots, \quad (\text{C16})$$

e para as franjas escuras

$$2n'h \cos \theta' \pm \frac{\lambda_0}{2} = m\lambda_0, \quad m = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \dots, \quad (\text{C17})$$

No qual o termo  $\lambda_0/2$  representa a mudança de fase na reflexão da primeira superfície.

### ***C.1.5 Interferência de múltiplos feixes***

Considerando um feixe de luz monocromático que incide em uma placa transparente com um ângulo  $\theta$ , observamos múltiplas reflexões nas superfícies da placa. O resultado é, então, uma série de feixes com amplitudes diminuindo. Caso estes feixes, que emergem de cada superfície da placa, apresentem diferença de fase num ponto P, teremos interferência.

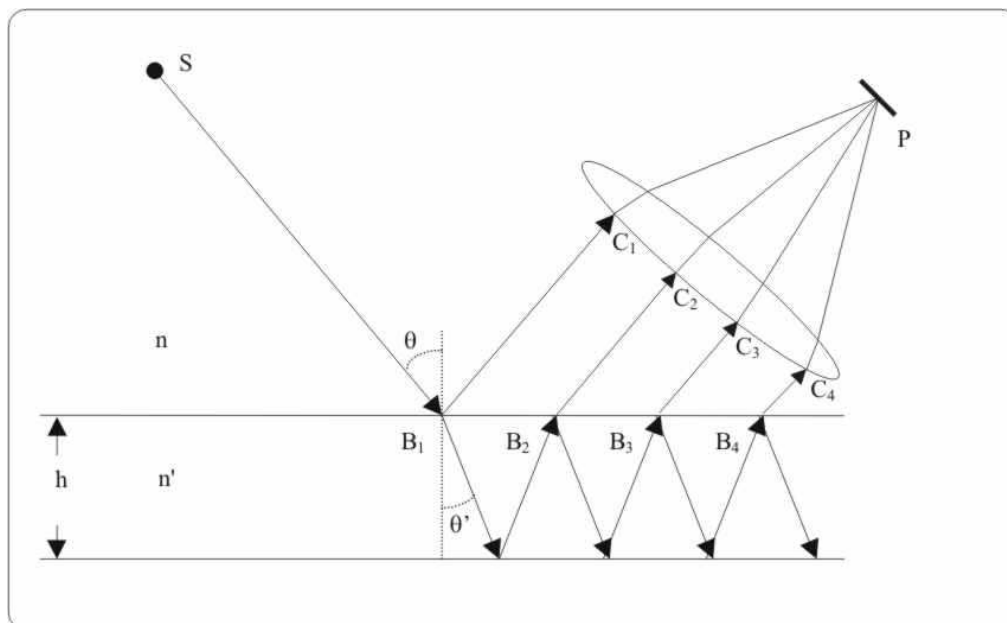


Figura C.2 – Placa plana paralela iluminada por um feixe de luz ilustrando a reflexão de múltiplos feixes: as franjas de interferência são formadas no ponto P.

Considerando uma onda monocromática se propagando do ar para a placa, assumindo que  $r$  seja o coeficiente de reflexão (razão da amplitude refletida e incidente),  $t$  o coeficiente de transmissão (razão da amplitude transmitida e amplitude incidente) e,  $r'$  e  $t'$  os coeficientes correspondentes à onda se propagando da placa para o ar; podemos assumir que as amplitudes complexas das ondas refletidas da placa são:

$$rA^{(i)}, tt'r'A^{(i)}e^{i\delta}, tt'r'^3A^{(i)}e^{2i\delta}, \dots, tt'r'^{(2p-3)}A^{(i)}e^{i(p-1)\delta}, \dots \quad (C18)$$

onde  $p$  é o número de reflexões.

Similarmente, as amplitudes complexas das ondas transmitidas através da placa são:

$$tt'A^{(i)}, tt'r'^2A^{(i)}e^{i\delta}, tt'r'^4A^{(i)}e^{2i\delta}, \dots, tt'r'^{2(p-1)}A^{(i)}e^{i(p-1)\delta}, \dots \quad (C19)$$

Assim, para cada componente polarizado, temos:

$$tt' = T, \quad r^2 = r'^2 = R \quad (C20)$$

onde  $R$  e  $T$  são, respectivamente, a refletividade e a transmissividade das superfícies da placa, relacionadas por:

$$R + T = 1. \quad (C21)$$



Se as primeiras ondas  $p$  refletidas são superpostas, a amplitude  $A^{(r)}(p)$  do vetor campo elétrico da luz refletida é dada pela expressão:

$$\begin{aligned} A^{(r)}(p) &= \{r + tt' r' e^{i\delta} (1 + r'^2 e^{i\delta} + \dots + r'^{2(p-2)} e^{i(p-2)\delta})\} A^{(i)} \\ &= \left\{ r + \left( \frac{1 - r'^{2(p-1)} e^{i(p-1)\delta}}{1 - r'^2 e^{i\delta}} \right) tt' r' e^{i\delta} \right\} A^{(i)} \end{aligned} \quad (C22)$$

Se a placa for suficientemente longa, o número de ondas refletidas  $p$  é grande.

Tomando o limite  $p \rightarrow \infty$ , obtemos:

$$A^{(r)} \equiv A^{(r)}(\infty) = -\frac{r' \{1 - (r'^2 + tt') e^{i\delta}\}}{1 - r'^2 e^{i\delta}} A^{(i)}, \quad (C23)$$

Das Equações (C20) e (C21), temos:

$$A^{(r)} = \frac{(1 - e^{i\delta}) \sqrt{R}}{1 - R e^{i\delta}} A^{(i)}, \quad (C24)$$

Como a intensidade de luz refletida é dada por  $I^{(r)} = A^{(r)} \cdot A^{(r)*}$ , temos que

$$I^{(r)} = \frac{(2 - 2 \cos \delta) R}{1 + R^2 - 2R \cos \delta} I^{(i)} = \frac{4R \sin^2 \frac{\delta}{2}}{(1 - R)^2 + 4R \sin^2 \frac{\delta}{2}} I^{(i)} \quad (C25)$$

onde  $I^{(i)} = A^{(i)} \cdot A^{(i)*}$ . A Equação (C25) é conhecida como fórmula de Airy, e pode ser escrita como [18]:

$$I^{(r)} = \frac{F \sin^2 \frac{\delta}{2}}{1 + F \sin^2 \frac{\delta}{2}} I^{(i)}, \quad (C26)$$

onde o parâmetro  $F$ , chamado de coeficiente de Finesse, é dado por:

$$F = \frac{4R}{(1 - R)^2}. \quad (C27)$$

e ainda se define Finesse como:

$$\mathbb{F} = \frac{\pi}{2} \sqrt{F} \quad (C28)$$

onde R, para uma incidência perpendicular, pode ser escrito em termos de n e n' como:

$$R = \left( \frac{n' - n}{n' + n} \right)^2 \quad (\text{C29})$$

A Figura C4 mostra a simulação das Equações da interferência de dois feixes de intensidades diferentes (Equação C4), feixes de intensidades iguais (Equação C9) e múltiplos feixes (Equação C25). Observa-se que, embora as intensidades se apresentem de maneira diferente, a posição dos máximos e mínimos, com relação à fase, é constante.

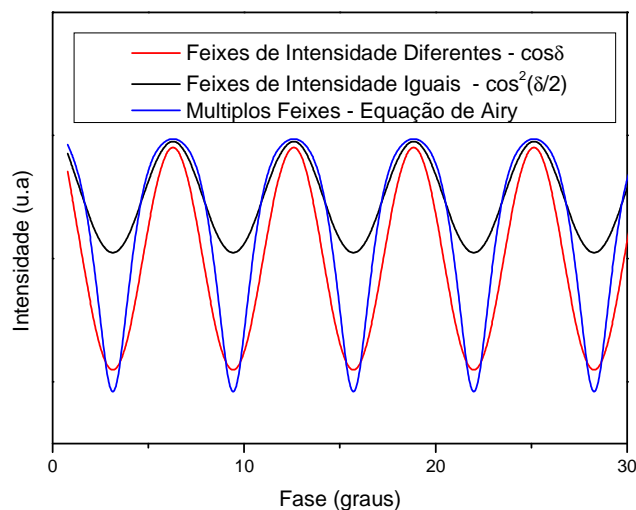


Figura C.3- Interferência de dois feixes de intensidades diferentes, feixes de intensidades iguais e múltiplos feixes.

## Referências Bibliográficas

1. L.S.D Glasser, *Symetry - International Union of Crystallography*, University College Cardiff Press (1984).
2. C.C. Shih and A. Yariv, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **15**, p. 825-846(1982).
3. M. L. Baesso, A. C. Bento, A. R. Duarte, A. M. Neto, L. C. M. Miranda, J. A. Sampaio, T. Catunda, S. Gama, and F. C. G. Gandra, *Journal of Applied Physics*, **85**, p. 8112-8118(1999).
4. S.K. Lee , M. Tatsumisago and T. Minami, *Phys. Chem. Glasses* **35**, p. 226(1994).
5. T. Komatsu and T. Noguchi, *J. Am. Ceram. Soc.*, **80**, p. 1327(1997).
6. T. Komatsu , T. Noguchi and Y. Benino, *J.Non-Cryst. Solids* **222**, p. 206(1997).
7. K. Putz and P.F. Green, *J. of Non-Cryst. Solids* **337**, p. 254(2004).
8. A. Steimacher, “*Determinação de propriedades termo-ópticas de vidros e cristais utilizados como meio ativo para lasers de estado sólido utilizando técnicas de interferometria óptica*”, Mestrado, Departamento de Física, Universidade Estadual de Maringá,2004.
9. D.W. Hewak R.C. Moore, T. Schweizer, J. Wang, B. Sanson, W.S. Brocklesby, D.N. Payne, E.J. Tarbox, , *Electron. Lett*, **32**, p. 384(1996).
10. M. Petrovich D.W. Hewak A.K. Mairaj in *Proceedings of International Congress on Glass*. Vol. 2, Extended Abstracts, 951, (2001).
11. T. Izumitani H. Toratani, *J. Non-Cryst. Solids* **40**, p. 611-619(1980).
12. T.Y. Fan J.L. Daneu, *Appl. Opt.*, **37**, p. 1635(1998).
13. C.Z. Tan J. Arndt, *Physica B* **229**, p. 217(1997).
14. R.M. Waxler G.W. Cleek, *J. Res.* , **77A**, p. 755(1973).
15. M. L. Baesso J. Shen R. D. Snook, *Journal. Appl. Phys.* , **75**, p. 3732-3737(1994).
16. A.A. Andrade , T. Catunda, I. Bodnar, J. Mura, M.L. Baesso *Rev. Sci. Instrum.*, **74**, p. 877(2003).
17. M.L. Baesso , J. Shen, R.D. Snook, *J. Appl. Phys.*, **75**, p. 3732(1994).
18. M. Born and E. Wolf, *Principles of Optics*. Cambridge, Pergamon Oxford (1984).
19. N. Yamada , R. Abe and M. Okaji, *Measurement Science & Technology*, **12**, p. 2121(2001).
20. M. J. Barbosa, *Desenvolvimento de um dilatômetro para medidas de coeficiente de expansão térmica em vidros*, Tese de Mestrado, Departamento de Física, Universidade Estadual de Maringá,2006.
21. C. Leite e R.C. Castro *Física do Estado Sólido*, Editora Edgard Blucher Ltda (1978).
22. C. Kittel, *Introduction to solid state physics*. New York John Wiley & Sons, Inc., (1996).
23. Y.S. Touloukian and E.H. Buyco, *Thermophysical Properties of Matter*. Vol. 4. New York IFI/Plenum (1970).
24. R.K. Kirby , T.A. Hahn and B.D. Rothrock, *American Institute of Physics Handbook*. Vol. 3<sup>o</sup> Ed., New York, Mc Graw Hill (1972).
25. T. Yamaguchi , N. Nakatani, T. Kikuta, T. Kurihama, T. Mitsui, Y. Seimiya, S. Yoshizawa, F. Shimizu and M. Takashige, *Ferroelectrics*, **337**, p. 59-69(2006).
26. G.D. Barrera , J.A.O. Bruno, T.H.K. Barron and N.L.Allan, *Journal of Physics - Condensed Matter*, **17**, p. R217(2005).
27. M.D. Peny , S.A. Payne, T. Ditmire, R. Beach, G.J. Quarles, W.Ignatuk, R.Olson and J.Weston, *Laser Focus World*, **29**, p. 85(1993).

28. A.Grzechruk , Z.I.Azcona, P.Bereciartua, K.Friese and S.Doyle, *Materials Research Bulletin*, **40**, p. 1976(2005).
29. R.F.Cooper, *Physics Education*, **11**, p. 284(1976).
30. E.U. CONDON , H. ODISHAW, *Handbook of Physics*. NY, Oxford Univ. Press (1958).
31. J.D. JACKSON, *Eletrodinâmica Clássica*. Rio de Janeiro, Guanabara Dois (1983).
32. L. Prod'homme, *Physics and Chemistry of Glasses*, **1**, p. 119(1960).
33. J.M Jewell, *Journal of Non-Cryst. Solids* **146**, p. 146(1992).
34. J. Mura, "Fatores que afetam o coeficiente de temperatura do comprimento do caminho óptico de meios isotrópicos", Exame de qualificação, Departamento de Física, Estadual de Maringá,2002.
35. L. Misoguti, "Estudo das Propriedades Ópticas Lineares e Não - Lineares de Cristais de L-alanina, L-treonina e L-lisina", Doutorado Área Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais da EESC, IFSC e IQSC . Universidade de São Paulo,1999.
36. M.F.Vuks, *Optics and Spectroscopy*, **20**, p. 361-364(1966).
37. S. Neov et al. , *J. Physics C : Solid State Physics*, **12**, p. 2475-2485(1979).
38. T. Komatsu and T. Noguchi *J. Am. Ceram. Soc.*, **80** p. 1327(1997).
39. A.K. Yakhkind, *J. Am. Ceram. Soc.*, **49**, p. 670(1966).
40. R. El-Mallawany, *J.Appl. Phys*, **72**, p. 1774(1992).
41. C.Y. Zahra and A.M. Zahra *J. Non-Cryst. Solids* **190**, p. 251(1995).
42. S.H. Kim , T.Yoko and S. Sakka, *J. Am. Ceram. Soc.* , **76**, p. 2486(1993).
43. P.N. Kumta and S.H. Risbud, *J. Mater. Sci.* , **29**, p. 1135(1994).
44. J.S. Wang , E.M. Vogel and E. Snitzer, **3**, p. 187(1994).
45. M. Yamada , A. Mori, K. Kobayashi, H. Ono, T. Kanamori, K. Oikawa, Y. Nishida and Y. Ohishi, *IEEE Phonon. Technol. Lett.* , **10**, p. 1244(1998).
46. W. A.J.Capanema, *Um estudo do efeito da composição dos vidros teluretos sobre os índices de refração linear e não linear*, Mestrado, Departamento de Física e Química UNESP,2007.
47. S.B. Monaco , L.E. Davis, S.P. Velsko, F.T. Wang and D. Eimerl, *J. Crystal Growth* **85** p. 252(1989).
48. A.M. Petrosyan , R.P. Sukiasyan, H.A. Karapetyan, S.S. Terzyan, *J. Crystal Growth* **213**, p. 103(2000).
49. S. Haussuehl , J. Chrosch, F. Gnamam, E. Fiorentini, K. Recker and F. Wallrafen, *Cryst. Res. Technol*, **25**, p. 617-623(1990).
50. J.M.Almeida , M.A.R. Miranda, C.M.R. Remédios, F.E.A. Melo, P.T.C. Freire, J.M.Sasaki, L.P. Cardoso, A.O. Santos and S. Kycia, *Journal of Applied Crystallography*, **36**, p. 1348-1351(2003).
51. J.M.Almeida, *Propriedades estruturais de L-arginina.HCl.H2O pura e dopada com Fe usando difração de raios-X de n-feixes*, Doutorado, Departamento de Física, UFC,2007.
52. J.M.A. Almeida, *Determinação dos coeficientes piezelétricos do cristal L-arginina hidrocloreídrica monohidratada por difração múltipla de raios-X usando uma fonte de radiação Síncrontron*, Mestrado, Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará,2003.
53. J. R. Nye, *Physical Properties of Crystals*, Ed. Clarendon Press. Oxford (1985).
54. P. Curie & J. Curie, *Bulletin 4 de la Société Minéralogique de France*, **3**, p. 90(1880).
55. [http://www.natureduca.com/med\\_sustanc\\_acidosorgan.php](http://www.natureduca.com/med_sustanc_acidosorgan.php) (2008),
56. [http://pt.wikipedia.org/wiki/Solu%C3%A7%C3%A3o\\_de\\_Fehling](http://pt.wikipedia.org/wiki/Solu%C3%A7%C3%A3o_de_Fehling)

57. W.G. Cady, *Piezoelectricity*. New York, Dover Pub. Inc (1946).
58. B.C. Frazer , M. McKeown and R. Perpinsk, *Phys. Rev.*, **94**, p. 1435(1954).
59. F. Jona and G. Shirane *Ferroelectric Crystals*, Pergamon Press, Oxford (1962).
60. A.O. Santos, *Difração de raios-X de n-feixes na caracterização estrutural de monocristais sob a ação de temperatura e campo elétrico externo*, Doutorado, IFGW, Unicamp,2006.
61. R.B. Lal and A.K. Batra *Ferroelectrics*, **51**, p. 142(1993).
62. D. Panosova and S. Panos *Ferroelectrics*, **59**, p. 320(2005).
63. A. M. Glass, *J. Appl. Phys.*, **40**, p. 4699(1969).
64. R. R. Neurgoankar, M. H. Kalisher, T. C. Lim, E. J. Staples, K. L. Keester, *Mater. Res. Bull.*, **15**, p. 1235(1980).
65. R.R. Neurgoankar , W.K. Cory and J.R. Oliver *Ferroelectrics*, **51**, p. 3(1983).
66. B. Fisher, M. Cronin-Golomb, J. O. White, A. Yariv, R. R Neurgoankar, *Appl. Phys. Letters*, **40**, p. 863 (1982).
67. G. Salamon , M. J. Miller, W. W. Clark III, G. L. Wood and E. J. Sharp, *Opt. Commun.* , **59** p. 417 (1986).
68. R. R. Neurgoankar and W. K. Cory *J. Opt. Soc. Am. B* **3**, p. 274 (1986).
69. S.C. Abrahams , P.B. Jamieson and J.L. Bernstein *J. Chem. Phys.*, **54**, p. 2355(1971).
70. Y.Y. Zhu , J.S. Fu, R.F. Xiao and G.K.L. Wong *Appl. Phys. Letters*, **73**, p. 768(1997).
71. S.C. Abrahams P.B. Jamieson, J.L. Bernstein, *J. Chem. Phys.*, **48**, p. 5048(1968).
72. T. Woike , V. Petricek, M. Dusek, N.K. Hansen, P. Fertey, C. Lecomte, A.Arakcheeva, G. Chapuis, M. Imlau and R. Pankrath, *Acta Cryst. B* **59** p. 28(2003).
73. E. L. Venturini , E. G. Spencer, P. V. Lenzo and A. A. Ballman *J. Appl. Phys.* , **39** p. 343 (1968).
74. M. D. Ewbank , R. R. Neurgaonkar and W. K. Cory, *J. Appl. Phys.*, **62** p. 374 (1987).
75. A. S. Bhalla , R. Guo, L. E. Cross, G. Burns, F. H. Dacol and R. R. Neurgoankar, *Phys. Rev. B*, **36**, p. 2030(1987).
76. G. Abbate , A. Attanasio, U. Bernine, E. Ragozzino and F. Somma *J. Phys. D: Appl. Phys.* , **9**, p. 1945(1976).
77. R. L. Aggarwal; D. J. Ripin , J. R. Ochoa and T. Y. Fan, *J. Appl. Phys.* , **98**, p. 103514(2005).
78. J. M. Jewell and I. D. Aggarwal *J. Non-Cryst. Solids* **142**, p. 260 (1992).
79. S. B. Qadri , J. A. Bellotti, A. Ganzarella and D. H. Wu, *Appl. Phys. Lett.*, **86**, p. 251914(2005).
80. S. B. Qadri , J. A. Bellotti, A. Ganzarella, T. Wieting and D. H. Wu, *Appl. Phys. Lett.* , **89**, p. 222911(2006).
81. M. O. Ramirez , J. J. Romero, P. Molina and L. E. Bausa, *Appl. Phys. B* **81**, p. 827(2005).
82. [http:// www.kigre.com](http://www.kigre.com), (2007)
83. <http://www.ohara-inc.co.jp>,
84. K. C. Silva, O. A. Sakai, A. Steimacher, F. Pedrochi, M. L. Baesso, A. C. Bento, A. N. Medina, S. M. Lima, R. C. Oliveira, J. C. S. Moraes, K. Yukimitu, E. B. Araujo, M. Petrovich, and D. W. Hewak, *Journal of Applied Physics*, **102**, p. -(2007).
85. A. N. Medina, A. M. F. Caldeira, A. C. Bento, M. L. Baesso, J. A. Sampaio, T. Catunda, and F. G. Gandra, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **304**, p. 299-305(2002).

86. J.P. Gordon , R.C.C. Leite, R.S. Moore, S.P.S. Porto and J.R. Whinnery, *Bull. Am. Phys. Soc.* , **9** p. 501(1964).
87. J.P. Gordon , R.C.C. Leite, R.S. Moore, S.P.S. Porto and J.R. Whinnery, *J.Appl. Phys*, **36**, p. 3(1965).
88. Alcir Rosa Nunes, *Determinação das propriedades ópticas e térmicas dos monocristais TGS:Cr<sup>3+</sup>, SBN:Nd<sup>3+</sup> e YVO<sub>4</sub>:Nd<sup>3+</sup> em função da temperatura*, Doutorado, Departamento de Física, Universidade Estadual de Maringá,2007.
89. E.A. Falcão, *Determinação das propriedades ópticas e térmicas de vidros teluretos e da cerâmica ferroelétrica PLZT em função da temperatura e do campo elétrico externo.*, Doutorado, Departamento de Física, Universidade Estadual de Maringá,2006.
90. E.A. Moelwyn-Hughes, *Physical Chemistry*. London, Pergamon (1961).
91. S.Banerjee , M.W.J. Prins, K.P. Rajeev, A.K. Raychaudhuri, Pramana, *J. Phys.*, **39**, p. 391(1992).
92. M. Soulis A.P. Mirgorodsky, P. Thomas, T. Merle-Méjean and M. Smirnov, *Physical Review B*, **73**, p. 134206(2006).
93. H. Yao , K. Ema and C.W. Garland, *Rev. Sci. Instrum*, **69**, p. 172(1998).
94. A.N. Medina , A.M.F. Caldeira, A.C. Bento, M.L. Baesso, J.A. Sampaio, T. Catunda, and F.G. Gandra, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **304**, p. 299-305(2002).
95. T. Wagner , S.O. Kasap and M. Vlcek *Thin Solid Films*, **245**, p. 317(1998).
96. D.L. Gavin , K.H. Chung, A.J. Bruce, C.T. Moynihan, M.G. Drexhage and O.H. El Bayoumi *Commun. Am. Ceram. Soc.* , p. 1982C - 182(1982).
97. I.C. Lin and A. Navrotsky *J. Non-Cryst. Solids*, **125**, p. 215(1997).
98. P. Richet , M. Ali Bouhifd, P. Courtial and C. Téqui, *J. Non-Cryst. Solids*, **211**, p. 271(1997).
99. T. Komatsu , T. Noguchi and R. Sato, *J. Am. Ceram. Soc.*, **80**, p. 1327-32(1997).
100. A. Steimacher, A. N. Medina, A. C. Bento, J. H. Rohling, M. L. Baesso, V. C. S. Reynoso, S. M. Lima, M. N. Petrovich, and D. W. Hewak, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **348**, p. 240-244(2004).
101. T. Fukushima , Y.Benino, T. Fujiwara, V. Dimitrov and T. Komatsu, *Journal of Solid State Chemistry* **179**, p. 3949-3957(2006).
102. A. Steimacher, *Desenvolvimento e caracterização de vidros aluminossilicato de cálcio dopados com Nd<sup>3+</sup>*, Doutorado, Departamento de Física, Universidade Estadual de Maringá,2008.
103. S. Mukerji and T. Kar *Materials Chemistry and Physics* **57** p. 72-76(1998).
104. M.L. Baesso , A.C. Bento, A.A. Andrade, J.A. Sampaio, E. Pecoraro, L.A.O. Nunes, T. Catunda and S.Gama, *Phys. Rev.B*, **57**, p. 1-5(1998).
105. D. Eimerl , S. Velsko. L. Davis, F. Wang, G. Loiacono and G. Kennedy, *IEEE Journal of Quantum electronics* **25**, no. **2**,(1989).
106. Laura D. Deloach, *J. Opt. Soc. Am. B*, **11**, No. **7**,(1994).
107. L. Misoguti , A.T. Varela, F.D. Nunes, V.S. Bagnato, F.E.A. Melo, J. Mendes Filho and S.C. Zílio, *Optical Materials*, **6**, p. 147-152(1996).
108. T. Pal , T. Kar , G. Bocelli and L.Rigi *Crystal Growth & Design*, **4**, p. 743-747(2004).
109. T. Pal and T. Kar *Materials Chemistry and Physics*,, **91**, p. 343-347(2005).
110. G. Dhanaraj , M. R. Srinivasan , H.L. Bhat , H.S. Jayanna and S.V. Subramanyam *J.Appl. Phys.*, **72**, p. 3464(1992).
111. X. Xolans , C.G. Silgo and C.R. Pérez *J. of Solids State Chemistry*, **131**, p. 350-357(1997).

112. W. Bronowska, *J. Appl. Cryst.*, **14**, p. 203-207(1981).
113. K. Imai, *J. Phys. Soc. Jpn*, **41**, p. 1811-1812(1976).
114. A.R. Ubbelohde and J. Woodward, *Proc. R. Soc. London Ser. A.*, **185**, p. 448-265(1946).
115. W.G. CADY, *Piezoelectricity*, ed. McGraw-Hill. New York (1946).
116. J. Valasek, *Phys. Rev.*, **XIX**, p. 478(1922).
117. S. Triebwasser, *IBM. J. Res. Develop.*, **2**, p. 212(1958).
118. E. Fatuzzo, *Hel. Phys. Acta*, **31**, p. 309(1958).
119. B. A. Strukov , E. P. Ragula, S. V. Arkhangel'skaya and I. V. Shnuidshtein, *Phys. Solid State* **40**, p. 94(1998).
120. S. Hoshino , T. Mitsui, F. Jona and R. Pepinsky *Phys. Rev.* , **107**, p. 1255(1957).
121. C. Jacinto , D. Jaque, E. Matín Rodríguez and G. Solé, *Applied Physics Letters*, **88**, p. 161116(2006).
122. T.H. Woike , T. Granzow, U. Dorfler, Ch. Poetsch, M. Wohlecke and R. Pankrath, *Phys. Stat. Solid* **4**, p. 186(2001).
123. R. Bachmann , F. J. DiSalvo, T. H. Geballe , R. L. Greene, R. E. Howard , C. N. King, H. C. Kirsh, K. N. Lee , R. E. Schwall, H. U. Thomas and R. B. Zubek *Rev. Sci. Instrum*, **43**, p. 205(1972).
124. I. Hatta, *Rev. Sci. Instrum.*, **50**, p. 292(1979).
125. L. S. Azechi , R. F. da Costa , A. N. Medina, e F. C. G. Gandra, *Revista de Física Aplicada e Instrumentação*, **10** p. 70(1995).
126. F.W. Sears, *Óptica*. Vol. III. Rio de Janeiro, Editora Livro Técnico (1961).
127. C.Z. Tan and J. Arndt *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **61**, p. 1315(2000).