

4

Montagens experimentais para polarização e caracterização de sílica

4.1.

Introdução

O presente capítulo descreve os procedimentos e as montagens experimentais utilizados para as experiências feitas com amostras volumétricas de sílica. Inicialmente, faz-se uma descrição das amostras usadas, depois discute-se a montagem de polarização eletrotérmica, e, finalmente, discute-se as técnicas de caracterização.

4.2.

Descrição das amostras usadas

As amostras utilizadas para as experiências realizadas foram discos de sílica fundida (SiO_2) de Herasil 102 vidro de quartzo (modelo QUARZGLASS®), fabricado pela Heraeus. A espessura dos discos é $(2,0 \pm 0,02)$ mm e o diâmetro é $(25 \pm 0,02)$ mm. A concentração nominal de impurezas destas amostras é de 1 $\mu\text{g/g}$ de sódio (Na), cálcio (Ca) e lítio (Li); 0,8 $\mu\text{g/g}$ de potássio (K); 20 $\mu\text{g/g}$ de alumínio (Al) e 150 $\mu\text{g/g}$ de hidroxila (OH). Neste trabalho, foram polarizadas e investigadas quase 200 amostras.

Nas experiências de apagamento feitas em colaboração com o grupo da universidade de Lille, França (Capítulo 6), além das amostras de sílica de Herasil, foram também utilizadas amostras de Infrasil 301 windows, também fabricadas pela Heraeus. A concentração típica de impurezas destas amostras é 20 ppm de alumínio (Al); 1 ppm de cálcio (Ca), lítio (Li), sódio (Na) e titânio (Ti); 1 ppm de cromo (Cr), cobre (Cu) e magnésio (Mg); 0,8 ppm de ferro (F) e potássio (K); e ≤ 8 ppm de hidroxila (OH). A espessura de cada amostra Infrasil é de $(1 \pm 0,065)$ mm.

O vidro de quartzo puro consiste de dióxido do silício (SiO_2). Além de ser amorfo, o quartzo apresenta as seguintes propriedades. Mantém as propriedades à alta temperatura, até aproximadamente 1200°C . Seu coeficiente de expansão térmica, de aproximadamente $0,5 \times 10^{-6} / \text{K}$, é 20 vezes menor que o de vidro comum (não quartzo), e comparado ao aço inoxidável, é 30 vezes menor durante o aquecimento. Por este motivo, o vidro de quartzo possui alta resistência para choque térmico. Mesmo uma amostra a 1000°C pode ser exposta à água fria sem sofrer dano algum. O coeficiente de expansão para a sílica fundida é $5,8 \times 10^{-7}$ entre 0 e 200°C .

O vidro de quartzo é quase inerte para a maioria dos compostos químicos. Somente o ácido fluorídrico HF e o ácido fosfórico (H_3PO_4) atacam quimicamente o vidro de quartzo. Os metais puros não reagem com o vidro de quartzo, com exceção dos metais alcalinos e alcalino-terreos, cujos compostos afetam o material a temperaturas altas, devido à difusão. É importante remover as impressões digitais do vidro de quartzo com o álcool antes de aquecê-lo, porque elas contêm quantidades pequenas de sais de alcalóide que podem difundir para dentro da amostra durante o aquecimento (Alemanha. Heraeus. Propriedades do Quartzo. Disponível em: <http://www.heraeus-quarzglas.com>)

A banda de transmissão do vidro de quartzo é mais larga que a do vidro comum (não quartzo). O quartzo é um excelente isolante elétrico, devido ao grande espaçamento entre os elétrons ligados da liga Si-O (silício-oxigênio) e a banda de condução. A condutividade elétrica do vidro de quartzo é restringida ao movimento das impurezas. A resistência do vidro de quartzo diminui com o aumento da temperatura. A resistividade elétrica da sílica fundida em 20°C é $1 \times 10^{16} \Omega \cdot \text{m}$ e em 400°C é $1 \times 10^8 \Omega \cdot \text{m}$ (Alemanha. Heraeus. Propriedades do Quartzo. Disponível em: <http://www.heraeus-quarzglas.com>)

4.3. Montagem da Polarização eletrotérmica

A seguir, discute-se o método de polarização de amostras volumétricas de sílica utilizadas neste trabalho. Discute-se, inicialmente, os tipos de eletrodos utilizados, e depois descreve-se a montagem de polarização.

4.3.1. Eletrodos

Nos experimentos iniciais deste trabalho (Capítulo 5), amostras de Herasil e Infrasil foram polarizadas eletrotérmicamente utilizando eletrodos de contato. Utilizou-se dois tamanhos diferentes de anodos de contato (figura 3). Numa fase posterior (Capítulo 5 e 6), amostras Herasil foram polarizadas com eletrodos depositados de ouro e alumínio (figura 3). A seguir, descreve-se estes diferentes tipos de eletrodos.

4.3.1.1. Eletrodos de contato (Pressão)

Os eletrodos de contato disponíveis para as experiências realizadas foram: um único catodo de diâmetro ($41,9 \pm 0,02$) mm e dois anodos de tamanhos diferentes, um maior de ($19,9 \pm 0,02$) mm e um menor de ($8,4 \pm 0,02$) mm (figura 3). O material usado para sua construção foi aço inoxidável. A superfície de contato destes eletrodos foi polida, utilizando-se uma politriz mecânica Struers, modelo DP-10, com pasta de diamante de 1 μm e de 3 μm , e um filme de Au foi evaporado em sua superfície.

O anodo maior não possibilitou polarizações com tensões acima de 2,7 kV, devido ao efeito de ruptura dielétrica do ar próximo às bordas dos eletrodos. Para polarizações em que foi necessário usar tensões maiores que este valor, ou onde o tamanho da área polarizada não era importante, usou-se o anodo de contato menor. Para as experiências com este eletrodo foi usada uma voltagem de 3,5 kV.

Com o anodo menor é possível polarizar uma região menor da amostra permitindo que uma parte da amostra possa ser usada como referência nas medidas interferométricas. Por outro lado, o anodo maior gera uma região polarizada maior, o que possibilitou o estudo de vários pontos na mesma amostra.

Vale a pena comentar que uma outra solução para o problema do efeito de ruptura dielétrica do ar quando o anodo de contato maior foi utilizado teria sido usar um “espaçador” entre a amostra e o catodo, o que teria evitado a corrente de superfície.

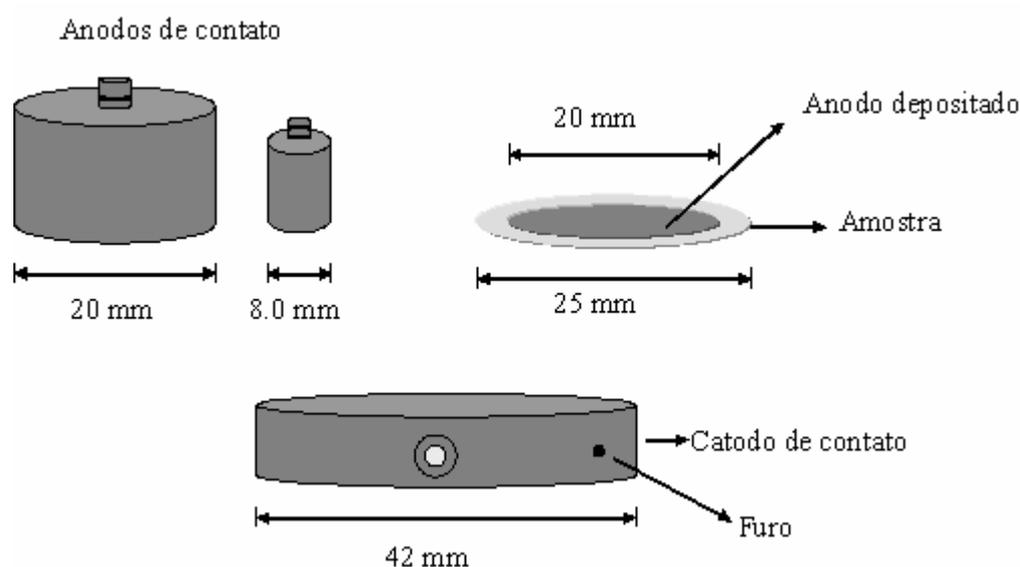


Figura 3 - Dimensões de: anodos de contato de dois tamanhos diferentes, anodo depositado diretamente na amostra, amostra, e catodo de contato

4.3.1.2. Eletrodo depositado de ouro (Au)

Para a deposição de eletrodos, as amostras foram posicionadas em máscaras feitas de alumínio (figura 4). As dimensões da amostra e do eletrodo depositado são mostradas na figura 3. Foram feitas deposições de ouro por “*sputtering*” e por evaporação. A deposição de ouro sobre as amostras feita por “*sputtering*” de 90 segundos foi realizada no laboratório do Departamento de Ciências dos Materiais e Metalurgia da PUC-Rio (DCMM/PUC-Rio). A deposição foi feita formando um círculo de 20 mm de raio a partir do centro da amostra.

A deposição de ouro por evaporação foi feita no Laboratório de Semicondutores da PUC-Rio (Labsem PUC-Rio). Para a deposição, as amostras foram limpas com Trietoretileno ($\text{CHCl}_2\text{CCl}_2$), acetona ($\text{CH}_3)_2\text{CO}$ e álcool Isopropílico ($\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$). Foram secas com ar comprimido e coladas sobre um suporte metálico colocando uma gota de fotoresist (*photoresist*) no catodo de cada amostra. O conjunto foi aquecido até 130°C durante 60 segundos. Após o aquecimento, as amostras foram colocadas em HCL durante 45 segundos para

evitar oxidação (HCL diluído 1:1), e imediatamente depois colocadas na água deionizada. A camada de 50 nm foi depositada durante 250 s em uma taxa de 0,2 nm/s. Depois da deposição, foi retirado o fotoresist utilizando acetona previamente aquecida.

Após as polarizações, o filme de ouro de cada amostra, era facilmente removido com a ajuda de um lenço de papel (tipo Klin[®]) com álcool isopropílico.

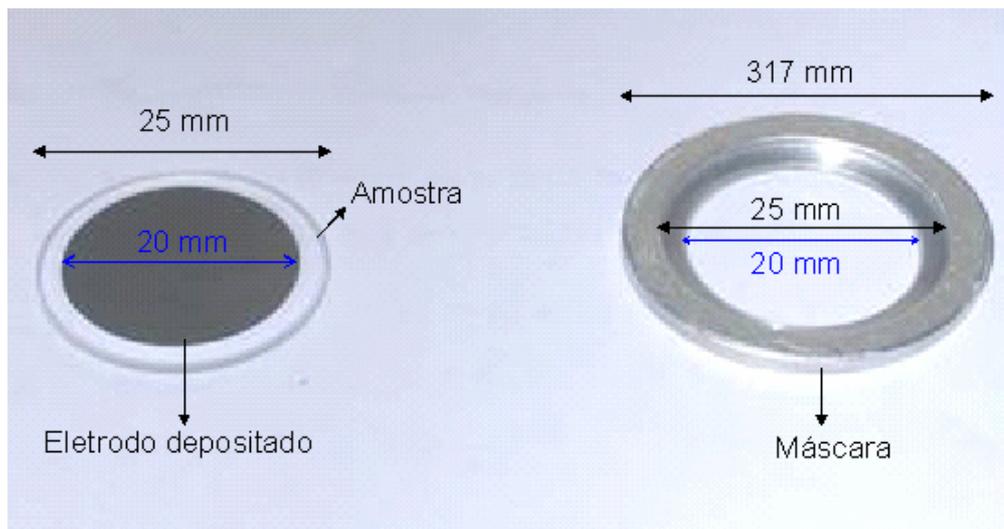


Figura 4 - Amostra com eletrodo de alumínio (esquerda) depositado e máscara de alumínio (direita)

4.3.1.3. Eletrodo depositado de alumínio (Al)

As deposições de alumínio foram realizadas no laboratório de Filmes Finos do Departamento de Física da PUC-Rio. Para realizar as deposições sobre as amostras de alumínio, foi utilizado um sistema Leibold UNIVEX 300. A técnica utilizada foi a termo-evaporação resistiva flash. A corrente é aumentada gradativamente até o limiar da temperatura de evaporação do alumínio, ponto em que, subitamente, a corrente é aumentada. Esse procedimento evita que o alumínio se oxide.

Para delimitar a área dos filmes, as amostras foram acondicionadas nas máscaras de alumínio e posicionadas a 27 cm do filamento de alumínio (filamento

de W e Al 99,99% de pureza, fornecido pela Kurt Lesker). O processo de deposição do alumínio pode ser descrito da seguinte forma: após a montagem, o sistema é fechado e bombeado por um sistema de vácuo próprio do equipamento. No momento em que a pressão do sistema chega a 8×10^{-6} torr, inicia-se o processo de deposição.

Após as polarizações, os filmes de alumínio eram removidos com um banho de ácido clorídrico (HCl - 37%) de 5 horas, e depois as amostras eram enxaguadas e limpas com álcool isopropílico.

4.3.2. Equipamento, montagem e procedimento

O equipamento utilizado para a polarização eletrotérmica consistiu de:

- uma fonte de alta voltagem de marca Bertan, modelo 915, equipada com limitadores de corrente e tensão, que pode atingir tensões e correntes até de 20 kV e 2 mA respectivamente. Durante os experimentos utilizou-se o limitador de corrente que impede que a corrente possa divergir e que o experimento seja prejudicado.

- um forno elétrico marca Temco utilizado para aquecer as amostras de sílica volumétricas durante a polarização. Um controlador de temperatura acompanhava as variações de temperatura do forno.

- um multímetro marca Hewlett Packard utilizado para monitorar a corrente do circuito durante a polarização, medindo a tensão nos terminais de um resistor de 47 k Ω ligado em série com o catodo da montagem.

- uma ponta de prova de alta tensão adicionada ao circuito para possibilitar um monitoramento do valor da alta tensão (redução de 1/1000).

- um termômetro tipo termopar (K), conectado a um multímetro digital marca Minipa, modelo ET- (2040), utilizado para monitorar a temperatura durante o processo de polarização. O sensor era colocado dentro de um furo localizado no catodo (ver figura 3).

- uma resistência de 47 K Ω em série com o catodo.

- um suporte de teflon para fixar a amostra a ser polarizada, além de servir de guia para o anodo (figuras 5 e 6).

- um computador para o registro da corrente em função do tempo durante a polarização, utilizando o programa LabView programado para a gravação de dados a cada 5 minutos. A aquisição de dados era feita cada segundo.

A montagem do circuito utilizada nos experimentos de polarização com os componentes e equipamentos descritos é mostrada na figura 5.

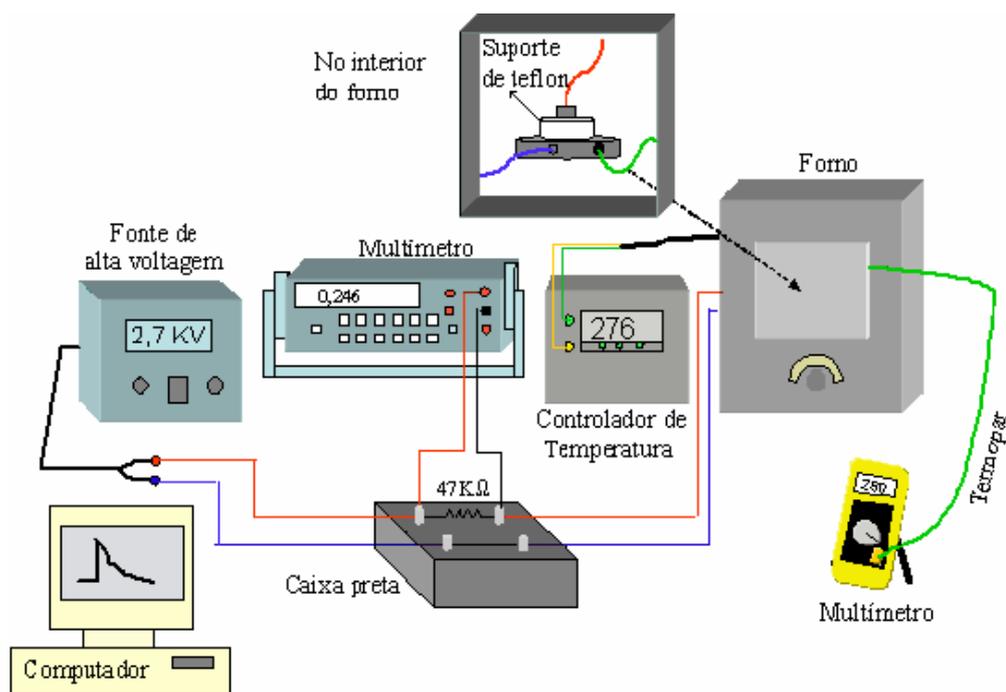


Figura 5 - Montagem do circuito para a polarização de amostras de sílica

Nas experiências iniciais, as polarizações das amostras de sílica foram feitas utilizando eletrodos de contato ou de pressão. Antes de começar o processo, a amostra a ser polarizada e os eletrodos eram limpos com álcool isopropílico. Depois, a amostra era posicionada em um suporte de teflon que permitia também que o anodo introduzido no suporte estivesse fazendo pressão sobre ela. Para reconhecer o lado da amostra que fazia contato com o catodo durante a polarização, era gravada a letra C na borda da superfície desse lado da amostra utilizando uma caneta de ponta de diamante. O conjunto formado pelo suporte de teflon, o anodo e a amostra eram fixados utilizando-se fita teflon (figura 6), de modo a evitar deslocamentos do conjunto amostra/eletrodo.

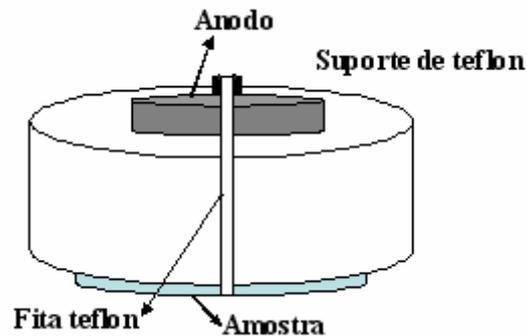


Figura 6 - Amostra e anodo encaixados dentro do suporte de teflon

Após a montagem da amostra sobre o eletrodo, o sensor do termopar era introduzido em um pequeno furo do catodo feito para esse propósito (figura 3), e então o forno era fechado. A seguir, o controlador de temperatura era ligado e programado para atingir uma temperatura de 280°C. Quando a temperatura dentro do forno estabilizava-se, após aproximadamente 40 minutos, a fonte de alta tensão era ligada em 3,5 kV no caso do anodo de raio menor (8,4 mm), e em 2,7 kV para o anodo de raio 20 mm. A razão desta diminuição na tensão foi o efeito da ruptura dielétrica do ar próximo às bordas dos eletrodos, mencionado anteriormente neste capítulo.

No início do trabalho, a curva característica da polarização corrente versus tempo para cada amostra era obtida depois de fazer-se manualmente uma tabela com os valores da tensão, temperatura e tempo de polarização registrados nos multímetros e cronômetro respectivamente. O acompanhamento automatizado e em tempo real da variação da corrente ao longo do tempo foi feito através da aquisição de dados com o programa LabView®. Desta forma, foi possível ver se a polarização que se estava realizando transcorria com ou sem dificuldades. Uma polarização na qual havia muito ruído no gráfico da corrente era considerada uma polarização com dificuldade. Os dados adquiridos de tempo e tensão foram tratados com o programa Origin®. Tendo em conta que $I R = V$, era possível obter a intensidade da corrente para cada instante de tempo.

Inicialmente, se pré-estabelecia para cada experiência um intervalo de tempo de polarização, depois do qual o controlador de temperatura era desligado e a amostra era resfriada mantendo-se ligada a fonte de alta tensão. O forno era aberto e um ventilador colocado a sua frente ajudava a resfriar mais rapidamente o

conjunto. A alta tensão era desligada quando a temperatura registrada pelo termopar diminuía até um valor de 45°C.

Todas as amostras foram polarizadas em ar e sem controle de atmosfera. A maioria foi polarizada no laboratório de Optoeletrônica do Departamento de Física da PUC-Rio, mas algumas foram polarizadas no Laboratório da Universidade de Lille, França. As polarizações feitas com anodos depositados foram realizadas da mesma forma descrita acima, mas, neste caso, o anodo de contato era posicionado sobre o anodo depositado.

Para a comparação da caracterização das amostras polarizadas através de várias técnicas, foram utilizados diferentes intervalos de tempo de polarização (Capítulo 5). Para os outros experimentos, o intervalo de polarização utilizado foi fixado em 10 min. A figura 7 mostra o circuito utilizado para a polarização das amostras:

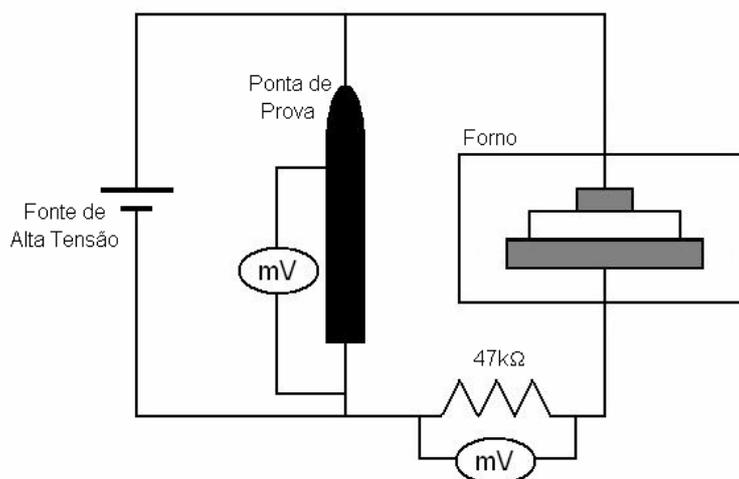


Figura 7 - Circuito de polarização das amostras de sílica

Durante o processo de polarização, ocorre a formação de uma camada de depleção, que possui uma resistência elétrica consideravelmente aumentada. Como conseqüência, a tensão diminui nesta região e, portanto, a corrente decresce com o tempo. Uma figura típica da evolução da corrente durante a polarização com o tempo é mostrada na figura 8. O ajuste dos dados experimentais foi feito utilizando-se o programa Origin®, e a função corrente com respeito ao tempo

segue um decaimento exponencial de segunda ordem. A equação obtida para a descrição desta curva em particular é :

$$I (\mu\text{A}) = 0,03 + 0,9 \exp [-(t - 4) / 0,8] + 0,3 \exp [-(t - 4) / 2,09] \quad (82)$$

onde I é a corrente e t é o tempo.

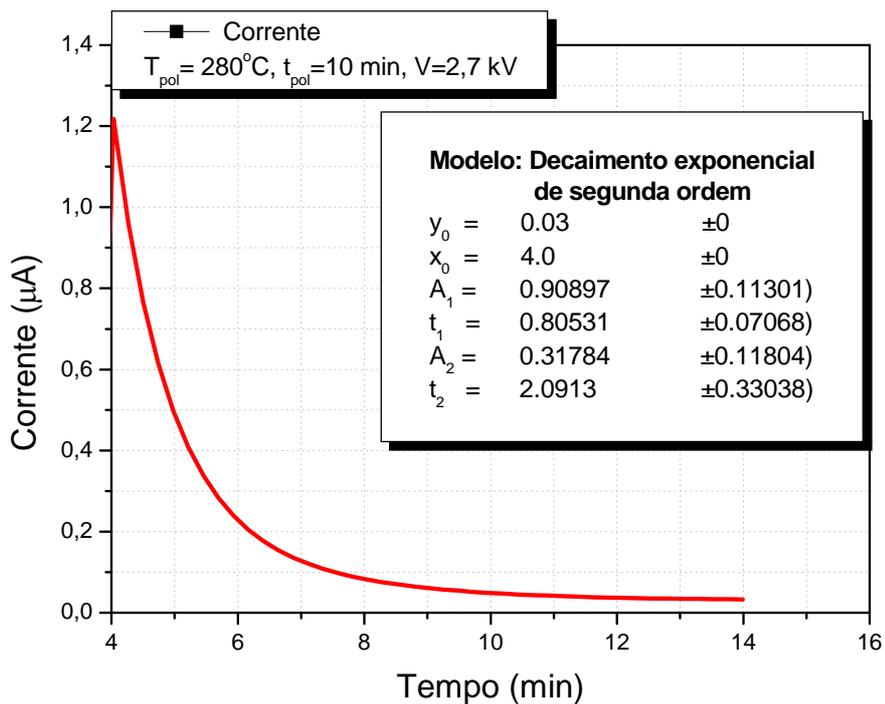


Figura 8 - Curva de polarização de uma amostra de sílica polarizada durante 10 min a uma temperatura média de 280°C e uma tensão aplicada de 2,7 kV. O ajuste da curva obedece à equação: $I(\mu\text{A}) = 0,03 + 0,9 \exp [-(t - 4) / 0,8] + 0,3 \exp [-(t - 4) / 2,09]$

4.4. Montagens para caracterização de sílica polarizada

4.4.1. Medição do segundo harmônico gerado

Para obter-se informação sobre a não-linearidade induzida nas amostras de sílica polarizada, foi medido o sinal de segundo harmônico gerado utilizando os seguintes equipamentos (figura 9):

- um laser de alta potência Nd:YAG modelo 416 da Quantronix Corp., com comprimento de onda de emissão de 1064 nm, operando no regime Q-Switched e mode-locked para obter uma alta potência de pico (~800 kV). Foi utilizado no regime de pulsos mode-locked espaçados por 10 ns (100 MHz) e de 100 ps de duração, pulsos Q-switched de 200 ns de largura com uma taxa de repetição de 1,2 kHz, e corrente de alimentação do laser utilizada na faixa de 28 A a 30 A.

- um calorímetro Scientech 372 com detector modelo 360001 para medir a potência média do feixe infravermelho (IV) na saída do laser e na entrada da amostra.

- um fotodetector de silício Newport (modelo 818-UV) conectado a um medidor de potência óptica Newport (modelo 1830-C) configurado em 532 nm para medir a potência do segundo harmônico gerado na saída da amostra polarizada submetida à radiação infravermelha.

- um filtro BG18 colocado na entrada do detector do visível, para protegê-lo de algum feixe infravermelho transmitido.

- um sistema de translação XY para o alinhamento da amostra com o feixe.

- um suporte rotacional para mudar o ângulo da amostra submetida ao feixe infravermelho, e assim conhecer a que ângulo era obtido o valor mais alto da potência óptica do SHG.

- um visor de infravermelho PhotonView™ 33-7436 que opera entre 350 nm e 1550 nm, para controlar o alinhamento do feixe infravermelho.

- uma lente de distância focal 4,0 cm utilizada para fazer convergir o feixe na amostra.

- um espelho dicróico para refletir a radiação em 1064 nm e transmitir a radiação em 532 nm.

- espelhos 100% refletivos de Al para redirecionar a trajetória do feixe na bancada.

- um osciloscópio Hewlett Packard (54602B) 150 MHz como ferramenta para monitorar o laser.

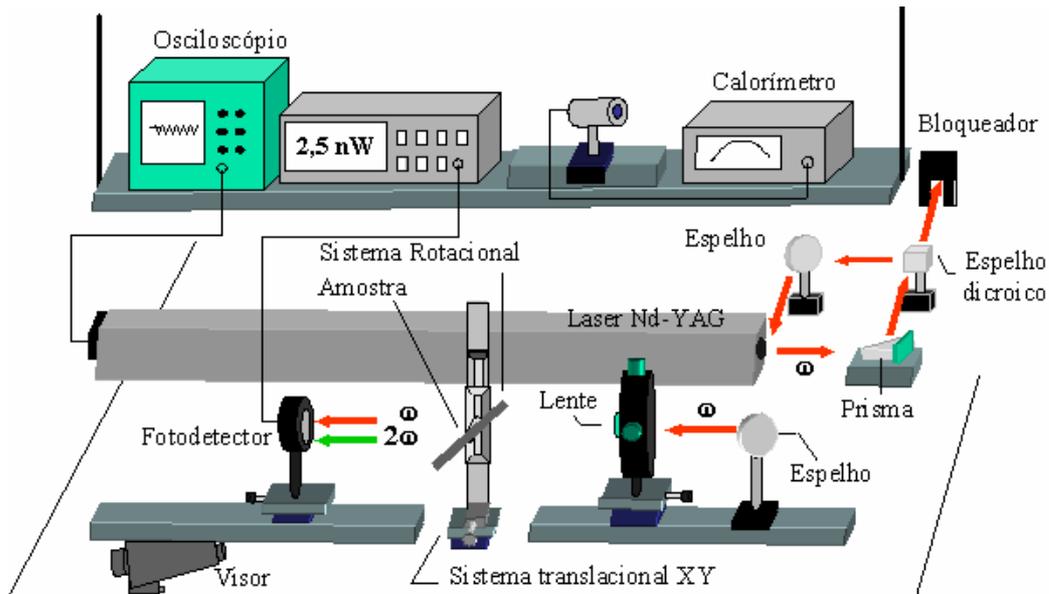


Figura 9 - Montagem para a medição do Segundo Harmônico Gerado em uma amostra de sílica polarizada: “sistema de translação”, “fotodetector” e “suporte rotacional”

O valor da potência de radiação infravermelha na saída do laser era entre 1,0 e 2,5 W, e a incidente na amostra da ordem de 600 mW (potências maiores que esta danificam a amostra). A radiação laser incidiu sobre a amostra polarizada, no lado da posição do anodo, em um ângulo de aproximadamente 45° (figura 32 - Capítulo 6). A lâmina de meia onda do laser era ajustada de modo a obter um máximo de potência de sinal de segundo harmônico na saída da amostra. A lente (4,0 cm) era deslocada com o propósito de focalizar a radiação e obter a conversão de frequência através do ajuste da polarização dentro da amostra na região de depleção. Com o auxílio de um fotodetector, o valor mais alto da potência média óptica do sinal de SH era procurado inclinando-se em vários ângulos a amostra e deslocando-a nas direções permitidas pelo sistema de translação.

Nas experiências de apagamento, foi utilizado um Resistor de carga de $47\text{ M}\Omega$ formado por 10 resistores de $4,7\text{ M}\Omega$ e 5 W de dissipação cada uma. Sua função no processo de apagamento foi permitir o deslocamento das cargas do catodo para o anodo, obtendo-se, assim, a despolarização (Figura 34 - Capítulo 6).

4.4.2. Experimento do Maker Fringe

Maker Fringe é uma técnica usada para obter a espessura da camada de depleção. Esta técnica de caracterização consiste em medir a potência de pico do SHG dentro da amostra (na região não-linear), como uma função do ângulo de propagação interno do feixe de bombeio.

Os equipamentos utilizados para a medição do SHG utilizando a técnica de Maker Fringe (laser Nd:YAG, calorímetro, fotodetector, visor de infravermelho e um filtro BG18) foram utilizados nas mesmas condições descritas em 4.4.1. Adicionalmente, utilizou-se os seguintes componentes:

- o posicionamento da amostra foi sobre um goniômetro, com uma incerteza de 1/10 de grau (figura 10), utilizado para girar a amostra. Incorporado ao goniômetro, estava um suporte metálico para fixar a amostra e as lentes semicilíndricas.

- duas lentes semicilíndricas (figuras 10 e 12) pressionavam a amostra de sílica em ambos lados, possibilitando assim a propagação da luz em ângulos internos de valores maiores que o ângulo crítico da amostra nua e, portanto, a observação de franjas para a medição da espessura da região de depleção. Para esta configuração, usava-se um líquido casador de índice para evitar as reflexões nas faces dos prismas e da amostra e a conseqüente perda na transmissão dos feixes fundamental e SH.

- uma lente de 3,5 cm de distância focal, utilizada para fazer convergir o feixe fundamental do laser na amostra, a fim de se poder observar a dobra de frequência.

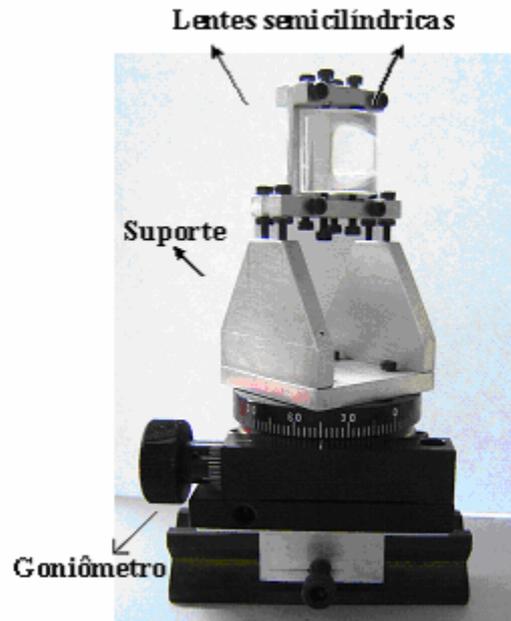


Figura 10 - Goniômetro com suporte para fixar a amostra e os dois prismas semicilíndricos a cada lado da amostra, para realizar a experiência de Maker Fringe

Para a realização do experimento, inicialmente a amostra era girada em intervalos de ângulo pequenos (de 3 em 3 graus), fazendo com que o ângulo de incidência com respeito à normal aumentasse, enquanto a potência do segundo harmônico gerado era medida para cada ângulo, no fotodetector. O valor da potência óptica de segundo harmônico aumentava desde a incidência normal à amostra até a incidência rasante, na qual caía abruptamente devido à reflexão total interna na face posterior da amostra (figura 11), impedindo a observação de franjas.

A ausência de franjas sugeriu que a espessura da região não-linear atravessada era menor que o comprimento de coerência ($L_c \sim 24\mu\text{m}$) em sílica para o feixe incidente de comprimento de onda 1064 nm. O comprimento de coerência, L_c , correspondente à propagação dentro da sílica amorfa, pode ser representado como uma função do comprimento de onda, λ , do feixe incidente na amostra (Quiquempois, 1999). Para um comprimento de onda de 1064 nm, o comprimento de coerência na sílica é de 24 μm aproximadamente. Isto significa que o feixe infravermelho deve atravessar 24 μm para que a intensidade do sinal do segundo harmônico gerado (em 532 nm) seja máxima.

A potência óptica do sinal do SHG era sempre medida fora da face posterior da amostra quando o feixe atravessava a interface sílica-ar. A montagem utilizada inicialmente não permitiu obter uma franja completa devido à reflexão total interna, ou seja, o sinal do segundo harmônico detectado só representava uma parte do Maker Fringe completo, a qual não era suficiente para determinar a espessura da região não-linear (seção 3.3.2).

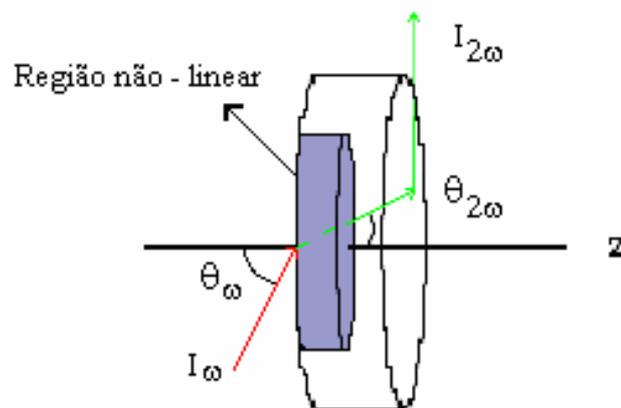


Figura 11 - Feixe infravermelho (I_{ω}) incidindo sobre a região não-linear da amostra. Quando o ângulo de incidência é igual ao ângulo crítico (θ_c), o Segundo Harmônico Gerado ($I_{2\omega}$) sai de forma rasante da amostra

A limitação devidos à reflexão total interna na face posterior da amostra foi superada colocando-se a amostra polarizada entre dois prismas de sílica semicilíndricos. Para fixar o sistema prisma-amostra-prisma, foi construído um suporte de aço, o qual foi posicionado sobre um goniômetro, cuja mínima divisão de avance angular era de 1/10 de grau. A posição dos prismas e da amostra foi ajustada com parafusos colocados na parte superior do suporte. Entre os prismas e a amostra, era colocada uma pequena quantidade de gel de casamento de índice. Na montagem foi colocada, também, uma amostra não polarizada junto à amostra polarizada para completar a geometria, de tal forma que o anodo da amostra

polarizada ficasse no centro do sistema. A Figura 12 mostra a montagem prisma - amostra sem polarizar - amostra polarizada - prisma.

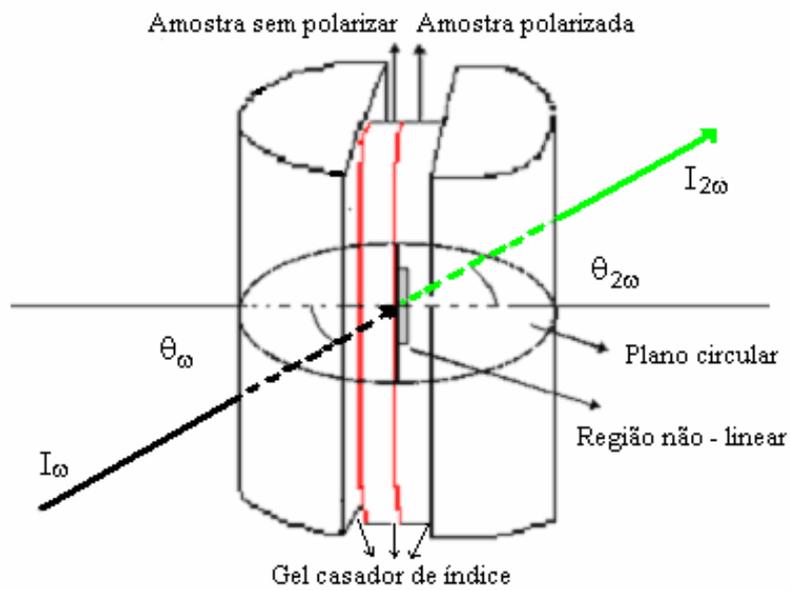


Figura 12 - Sistema: prisma - amostra sem polarizar - amostra polarizada - prisma. Este sistema possibilitou a realização da experiência de Maker Fringe e a obtenção da espessura da região não-linear

A montagem para realizar as medições da potência média do segundo harmônico gerado para o cálculo da eficiência na conversão da potência é mostrada na figura 13.

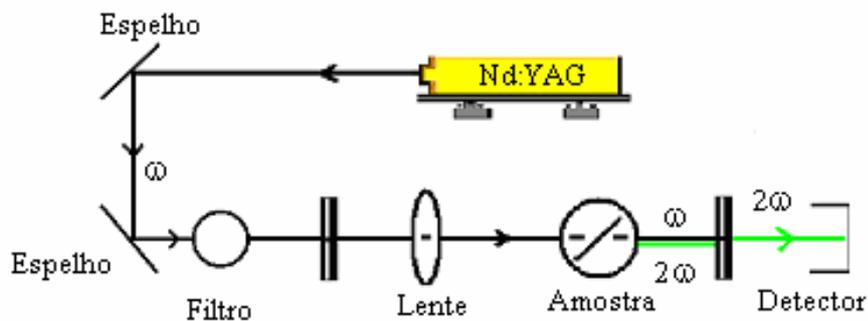


Figura 13 - Esquema da montagem para a experiência de Maker Fringe

A superfície externa circular do sistema prisma- amostra não polarizada- amostra polarizada- prisma permitia a incidência do feixe infravermelho (1064 nm) a grandes ângulos com respeito à normal das faces do sistema, aproximando-se à incidência rasante, e eliminava a reflexão total interna na saída do sistema. Desta forma, podiam ser realizadas medições da potência média do SHG para ângulos de propagação internos maiores que o ângulo crítico, θ_C , e assim a obtenção de pelo menos uma franja.

Devido a sua superfície externa circular, o prisma dianteiro eliminava a refração na face da entrada da amostra polarizada (anodo), e permitia a incidência do feixe infravermelho (1064 nm) a grandes ângulos com respeito à normal desta face, aproximando-se à incidência rasante. O prisma posterior à amostra polarizada eliminava a reflexão total interna na face associada com o catodo da amostra, o que permitia ângulos de propagação internos maiores que o ângulo crítico, θ_C , e assim a obtenção de pelo menos uma franja. O gel de casamento de índice era aplicado entre as faces das amostras postas em contato (polarizada e não polarizada), e entre as faces das amostras e os prismas, de forma a eliminar reflexões em todas as interfaces. As amostras caracterizadas com a técnica de Maker Fringe foram polarizadas utilizando-se eletrodos de contato.

O método usado para a medição da espessura da região não-linear consistiu em medir (com o medidor de potência óptica) a potência média óptica do SHG, para vários ângulos de incidência, θ_ω (com respeito à normal da face da

amostra), do feixe infravermelho incidente. Partindo da incidência normal ($\theta_\omega=0$), a cada incremento de ângulo, a espessura da região não-linear atravessada pelo feixe incidente aumentava. Assim, o ângulo de propagação do feixe infravermelho dentro do material também variava. O comprimento de interação com o meio não-linear, L , era multiplicado por um fator de $L/\cos\theta_\omega$ segundo a geometria do sistema. A figura 14 ilustra a geometria do sistema. A polarização do feixe incidente e do SHG estava na direção vertical. Considerando que d_{ef} (Capítulo 2) é independente de θ_ω , ou seja, que permanece constante quando a espessura da região não-linear atravessada é igual a um múltiplo ímpar do comprimento de coerência (L_C) relativo ao comprimento de onda do feixe de bombeio usado ($\lambda = 1064 \text{ nm}$), a intensidade do SHG chega a um valor máximo. A intensidade do SHG é nula quando esta espessura é um múltiplo par do comprimento de coerência, L_C . As franjas correspondentes a estas variações são as franjas de Maker Fringe.

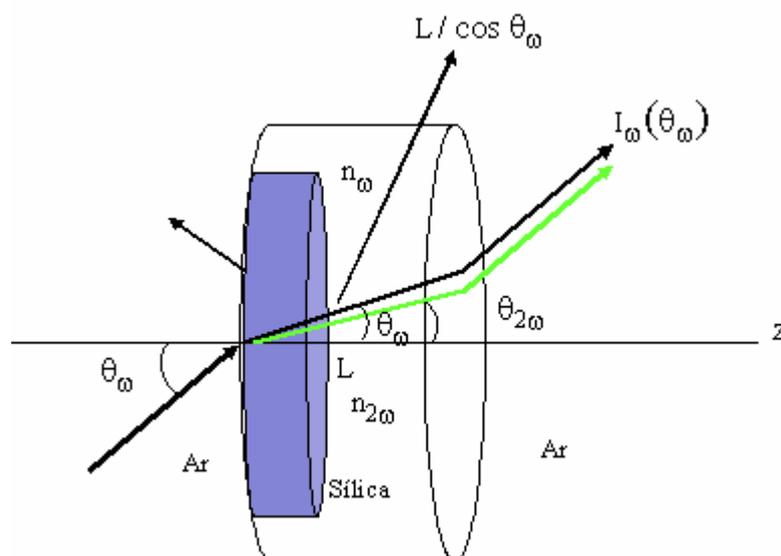


Figura 14 - A figura mostra a trajetória seguida pelos feixes infravermelho (1064 nm) e segundo harmônico (532 nm) dentro da amostra de sílica

Uma onda plana monocromática incide na face da amostra de sílica em um ângulo de incidência θ_ω . A figura 14 mostra as direções de propagação dos feixes fundamental refratado e do segundo harmônico gerado dentro da amostra na

região não-linear formada perto do anodo durante o processo de polarização. O meio é dispersivo, portanto, dentro da amostra, os ângulos com a normal à superfície da amostra para o feixe fundamental e de segundo harmônico são um pouco diferentes entre si. Pode se aproximar que ambos os feixes se propagam da mesma forma no material, devido à uma diferença muito pequena entre os ângulos θ_{ω} e $\theta_{2\omega}$ (é máxima quando $\theta_{\omega} = 90^{\circ}$ e aproxima-se de $0,4^{\circ}$ quando $\lambda = 1064$ nm) (Quiquempois, 1999). A eq. 49 descreve a intensidade do segundo harmônico gerado em função do comprimento de propagação z e da intensidade do feixe fundamental. Esta equação pode ser escrita como:

$$I_{2\omega}(z) = \frac{2\omega^2}{n_{\omega}^2 n_{2\omega} \epsilon_0 c^3} I_{\omega}^2 \frac{4}{(\Delta k)^2} d_{\text{ef}} \text{sen}^2\left(\frac{\Delta k z}{2}\right) \quad (83)$$

Se na eq. 83 $\Delta k \neq 0$ (não há casamento de fase), a intensidade do segundo harmônico gerado evolui de forma sinusoidal ao longo de seu eixo de propagação no meio não-linear. O comprimento de coerência, L_C pode ser definido como o comprimento de propagação no qual a magnitude da intensidade do segundo harmônico gerado muda de um mínimo a um máximo e, portanto, pode ser deduzido da equação

$$\frac{\Delta k L_C}{2} = \frac{\pi}{2} \quad (84)$$

onde

$$L_C = \frac{\pi}{\Delta k} = \frac{\lambda}{4(n_{2\omega} - n_{\omega})} \quad (85)$$

λ é o comprimento de onda do feixe de bombeio, e $\Delta k = 4\pi(n_{2\omega} - n_{\omega})/\lambda$ é o termo de casamento de fase.

O coeficiente não-linear efetivo d_{ef} , presente na eq. 83 para o cálculo da intensidade do segundo harmônico, é uma quantidade escalar que relaciona o campo elétrico fundamental do feixe incidente com a polarização não-linear

induzida (feixe em 1064 nm e $P_{2\omega}^{(2)}$ respectivamente, para este trabalho). Este coeficiente depende tanto da simetria do cristal (neste caso da simetria da região não-linear induzida) como da polarização óptica do campo elétrico do feixe fundamental, que é definida com relação ao plano de incidência da amostra (plano que contém a normal à superfície da amostra e o vetor de propagação do feixe incidente), veja figura 15. A polarização do campo elétrico do feixe fundamental pode ser, tipicamente, paralela ou perpendicular ao plano de incidência da amostra. No primeiro caso, o campo elétrico fundamental é polarizado magnético transversal (TM) e, no segundo caso, elétrico transversal (TE). O coeficiente efetivo não-linear para um campo elétrico de um feixe incidente polarizado TM e TE é respectivamente:

$$d_{ef}^{TM} = d_{33} \text{sen} \theta_{\omega} \quad (86)$$

$$d_{ef}^{TE} = \frac{1}{3} d_{ef}^{TM} \quad (87)$$

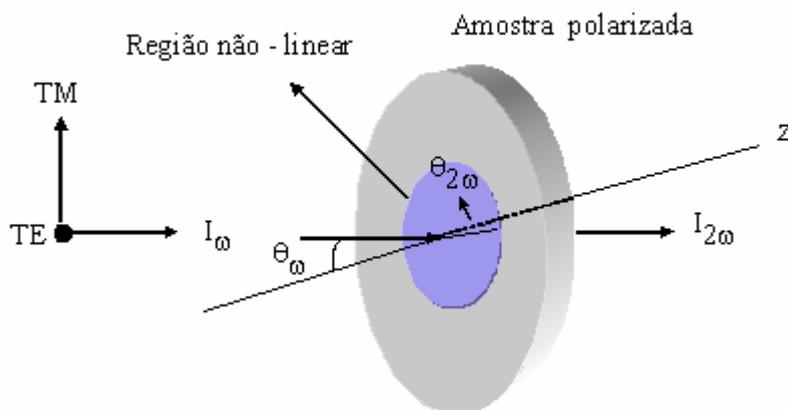


Figura 15 - Geometria experimental. I_{ω} é a intensidade do feixe incidente, TM e TE são as polarizações magnético transversal e elétrico transversal do feixe incidente, θ é o ângulo de incidência com respeito à normal à amostra, θ_{ω} é o ângulo de propagação no interior da amostra

onde θ_ω é o ângulo de propagação dentro da amostra e d_{33} é o coeficiente não-linear de segunda ordem induzido (na notação de índices contraídos). O perfil não-linear d_{33} esperado para uma região não-linear induzida pela polarização térmica depende da espessura desta região (Quiquempois, 1999).

A seguinte equação permite obter a intensidade do segundo harmônico gerado em termos do ângulo de propagação θ_ω dentro da amostra.

$$I_{2\omega} = \frac{2\omega^2}{n_\omega^2 n_{2\omega} \epsilon_0 c^3} I_\omega^2 L^2 \tan^2(\theta_\omega) d_{33}^2 \text{senc}^2\left(\frac{\pi L}{2L_C \cos \theta_\omega}\right) \quad (88)$$

Na eq. 88 é considerado o caso no qual a polarização linear do campo elétrico do feixe fundamental é *TM*. A eq. (88) foi utilizada neste trabalho para o cálculo da espessura da região não-linear.

4.4.3. Ataque Químico Interferométrico

Para as experiências de ataque químico interferométrico em tempo real das amostras de sílica, foi usado ácido fluorídrico (HF) em uma concentração de 20 %. A amostra era posicionada horizontalmente em cima de um copo contendo o HF, com o lado da amostra relacionado com o anodo (superfície polarizada) voltado para baixo. Para fixar a amostra, eram utilizados suportes metálicos presos a um suporte de teflon. A amostra era colada com borracha de silicone acético incolor no suporte de teflon com, pelo menos, um dia de antecedência, que era o tempo mínimo para a secagem da cola.

Um feixe de um laser de He-Ne (632,8 nm) era dividido (por um divisor de feixes) em dois feixes, para que se pudesse medir a espessura da amostra em dois pontos adjacentes. Um dos feixes incidia na região polarizada e o outro na região não polarizada (região de referência). Ambos os feixes incidiam de forma quase perpendicular, uma vez que mesmo um pequeno ângulo de incidência com respeito à normal talvez faça diferença nas medições. Esta configuração experimental ocorria quando a amostra tinha sido polarizada utilizando-se o anodo

de 8,4 mm de diâmetro. No caso de ter-se utilizado um anodo de 20 cm de diâmetro, os dois feixes incidiam na região polarizada da amostra. Cada feixe que atravessava a amostra sofria duas reflexões: uma na superfície superior da amostra e outra na superfície inferior da amostra. Estas reflexões se sobreporiam espacialmente, como pode ser observado na figura 16.

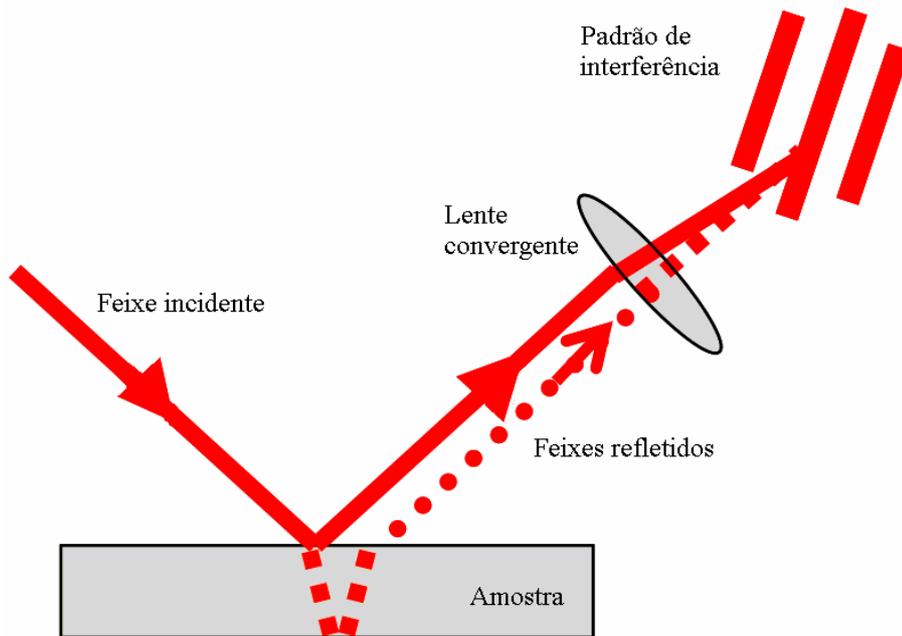


Figura 16 - Representação das duas reflexões causadas pelas duas superfícies de uma amostra

A superfície superior da amostra não era atacada, contribuindo então com uma reflexão óptica constante.

Para detectar os dois padrões de interferência formados pelos feixes refletidos pela superfície inferior e superior, eram usados dois fotodetectores e dois amplificadores Lock-in acoplados a um computador, como é mostrado na figura 17. Na frente dos fotodetectores, eram colocados diafragmas coincidindo com um dos máximos de interferência. O padrão de interferência resultante, em cada caso, era então detectado. Um *chopper* associado aos amplificadores lock-in fazia com que a medição fosse síncrona com a radiação do laser. Um programa desenvolvido em LabView foi utilizado para registrar a variação da intensidade

das franjas com relação ao tempo. As amplitudes dos valores coletados não foram consideradas, mas as variações delas. Todo o equipamento para o ataque químico estava localizada dentro de uma capela e o exaustor era ligado durante todo o experimento, por motivos de segurança. Para realizar o experimento, eram usados máscaras e óculos especiais (específicos para o vapor de HF), jalecos, aventais de borracha, luvas de látex e/ou borracha.

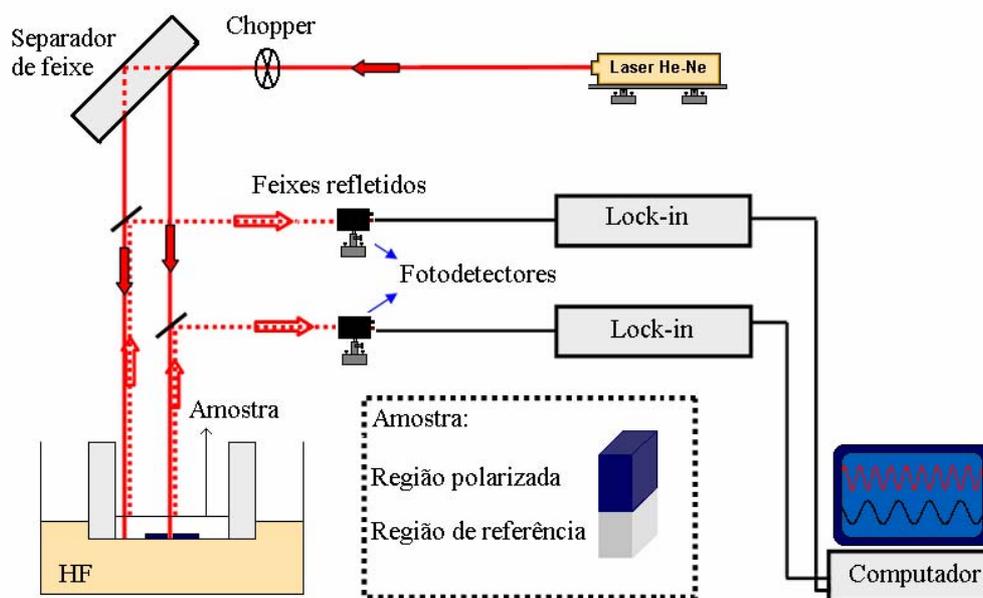


Figura 17 - Representação simplificada do Ataque Químico Interferométrico

É muito importante ter preparado um procedimento de emergência para o caso de algum acidente que envolva manipulação de ácido fluorídrico. A superfície do corpo que entrar em contato com o ácido deve ser lavada várias vezes, e existem vários produtos que podem ser utilizados para ajudar a aniquilar o efeito do ácido tais como: gluconato de cálcio, leite de magnésio e bicarbonato de sódio. De qualquer maneira, em caso de acidente na região do Rio de Janeiro, deve-se procurar imediatamente a emergência do Hospital Miguel Couto.

À medida que a amostra era atacada com o ácido, o feixe refletido pela superfície superior permanecia constante, e o caminho óptico do feixe refletido pela superfície inferior da região polarizada era alterado. A intensidade da luz medida oscilava com uma frequência proporcional à taxa de ataque.

Se a taxa de ataque na região polarizada da amostra era constante, conforme esperado em uma região não polarizada, o padrão interferométrico mudava periodicamente e um padrão harmônico era observado. O período desse sinal correspondia à metade do comprimento de onda da radiação no meio ($\lambda/2n$), sendo o comprimento de onda (λ) do laser utilizado de 632,8 nm, e o índice de refração da sílica para esse comprimento de onda de aproximadamente 1,46. Cada período estava associado à remoção de uma camada de 0,217 μm da amostra de sílica.

À medida que o ácido atacava mais profundamente a região polarizada da amostra, a taxa de ataque ia aproximando-se do valor obtido na região de referência, uma vez que a região não-linear terminava.