



Universidade Federal de Alagoas
Instituto de Física

**Processo alternativo de polarização termo-elétrica de
indução e caracterização de não-linearidade de segunda
ordem em vidros *soda-lime***

André de Lima Moura

André de Lima Moura

**Processo alternativo de polarização termo-elétrica de
indução e caracterização de não-linearidade de segunda
ordem em vidros *soda-lime***

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas como parte dos requisitos para a obtenção do título de mestre em Ciências.

Orientador:
Prof. Marcos Vinícius Dias Vermelho

Maceió - Brasil
Fevereiro – 2009

Catálogo na fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central
Divisão de Tratamento Técnico

Bibliotecária Responsável: Helena Cristina Pimentel do Vale

M929p Moura, André de Lima.

Processo alternativo de polarização termo-elétrica de indução e caracterização de não-linearidade de segunda ordem em vidros soda-line / André de Lima Moura. – Maceió, 2009.

109 f. : il. tabs., grafs.

Orientador: Marcos Vinícius Dias Vermelho.

Dissertação (mestrado em Física da Matéria Condensada) – Universidade Federal de Alagoas. Instituto de Física. Maceió, 2009.

Bibliografia: f. 77-83.

Apêndices: f. [84]-92.

Anexos: f. [93]-109

1. Poling. 2. Geração de segundo harmônico. 3. Vidros. 4. Polarização termo-elétrica. I. Título.

CDU: 538.9



Universidade Federal de Alagoas
Instituto de Física
Programa de Pós Graduação em Física

BR 104 km 14. Campus A.C. Simões
Cidade Universitária
Tabuleiro dos Martins
57072-970 Maceió - AL, Brasil
FONE : (82) 3214-1423/FAX 3214-1645

**PARECER DA BANCA EXAMINADORA DE DEFESA DE
DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

*"Processo alternativo de polarização termo-elétrica de indução e de não-linearidade
de segunda ordem estável em vidros soda-lime"*

por

Andre de Lima Moura

A Banca Examinadora composta pelos professores Marcos Vinicius Dias Vermelho (orientador), do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas, Pedro Valentim dos Santos, da Universidade Federal de Alagoas/Campus de Arapiraca e Isabel Cristina dos Santos Carvalho, do Departamento de Física da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, consideram o candidato aprovado com grau "A" com louvor.

Maceió, 10 de fevereiro de 2009

Prof. Marcos Vinicius Dias Vermelho

Prof. Pedro Valentim dos Santos

Prof. Isabel Cristina dos Santos Carvalho

Agradecimentos

Agradeço aos professores Carlos Jacinto, Evandro e Tereza;

ao Prof. Marcos pela orientação desta dissertação e minha formação;

aos meus amigos e colegas do IF que contribuíram de forma construtiva na realização deste trabalho. Em especial agradeço ao Francisco, Nuccia, Caio, Manoel, Socorro e Wanderley, Willamys e Askery;

e ao Elton Malta pela realização das simulações numéricas que, embora não façam parte desta dissertação, foram úteis para compreensão de alguns resultados.

Sou extremamente grato a minha namorada Emanuelle, mas infelizmente faltam palavras para descrever a minha gratidão. Obrigado!

Resumo

Materiais amorfos apresentam simetria de inversão macroscópica e, como consequência, as não-linearidades ópticas de ordem par são nulas. A necessidade tecnológica de que meios vítreos apresentem não-linearidade de segunda ordem ($\chi^{(2)}$), visando principalmente o desenvolvimento de dispositivos fotônicos, fortalece a busca por técnicas para a sua indução. Dentre estas, o processo termo-elétrico de polarização tem sido muito investigado devido, principalmente a sua simplicidade experimental e a reprodutibilidade dos resultados.

Neste trabalho as investigações são dedicadas à dinâmica do processo termo-elétrico em vidros *soda-lime* visando identificar as principais contribuições para a estabilidade da não-linearidade induzida. Inicialmente foram verificadas as principais contribuições à corrente elétrica induzida. Durante as polarizações observou-se emissão de eletroluminescência. Mostrou-se que esta é devido ao deslocamento dos íons de cálcio e possíveis ionizações do ar fora da amostra. Usando um modelo simplificado de condução iônica determinou-se duas energias de ativação: $\sim 0,60$ e $\sim 3,8$ eV. A primeira, determinada a partir da corrente elétrica induzida, foi atribuída à condução dos íons de sódio; enquanto a segunda, determinada pela eletroluminescência, aos íons de cálcio. Apesar de pequena contribuição na corrente elétrica induzida, os íons de cálcio, devido ao baixo coeficiente de difusão, foram identificados como os responsáveis pela possibilidade de indução de $\chi^{(2)}$ estável em vidros *soda-lime*. Baseado nessas evidências foi utilizado um procedimento alternativo de polarização controlando do fluxo de corrente induzida que permitiu a indução de $\chi^{(2)}$ estável. Este efeito pôde ser comprovado existir 12 meses após o processo de polarização, mesmo com redução de $\sim 50\%$ do valor inicial. Observou-se que a eficiência na geração de segundo harmônico pôde ser aumentada em até 3 vezes quando as amostras polarizadas foram bombeadas continuamente com laser Nd-YAG operando no regime QSML. Através de procedimento com tensão elétrica aplicada modulada foi identificada a origem da tensão elétrica de limiar como sendo devido à diferença de mobilidade entre os íons de sódio e cálcio.

Palavras-chave: 1. poling; 2. geração de segundo harmônico; 3. vidros; 4. polarização termo-elétrica.

Abstract

Amorphous materials present macroscopic inversion symmetry. As a consequence, their even order nonlinearities are null. The technological interest in vitreous medium with second order nonlinearity ($\chi^{(2)}$) to make photonic devices has stimulated the development of techniques to induce this property. Among them, the thermal-electric field poling is one of the most investigated due its experimental simplicity and results reproducibility.

In this work the investigations were directed to the thermal-electric field poling dynamics in soda-lime glasses in view of identify the mainly contributions to the induced nonlinearity stability. Initially were identified the mainly contributions to the induced electrical current. It was observed during the polarizations electroluminescence emission which was shown to be due to ionic displacement and air ionization outside the sample. By using a simplified ionic conduction model was determined two activation energies: $\sim 0,60$ and $\sim 3,8\text{eV}$. The first one, determined from the induced electrical current, was attributed to the sodium conduction; while the second ones, determined by the electroluminescence, attributed to the calcium displacement. Besides the small contribution to the electrical current, the calcium ions, due their small diffusion coefficient, were identified as responsible to the possibility of induce stable second order nonlinearity in soda-lime glasses. Based on these evidences it was used an alternative procedure in which the electrical current flux is controlled. This procedure enabled induce stable $\chi^{(2)}$. This effect was demonstrated to exist 12 months after the polarization procedure, even with a $\sim 50\%$ decrease. The second harmonic generation efficiency was increased in until three times by pumping continuously the polarized samples with infrared radiation from an Nd-YAG laser operating at QSML regime. The threshold applied voltage to observe $\chi^{(2)}$ was determined through a modulated applied voltage procedure to be due to the mobility difference between sodium and calcium.

Key-words: 1. poling; 2. second harmonic generation; 3. glasses; 4. thermal electric field poling.

Índice

<i>Agradecimentos</i>	<i>iii</i>
<i>Resumo</i>	<i>iv</i>
<i>Abstract</i>	<i>v</i>
Capítulo 1	1
1.1 Introdução	1
1.2 Introdução teórica	3
1.3 Indução de não-linearidade de segunda ordem em meios amorfos	8
1.3.1 Algumas técnicas de indução de $\chi^{(2)}$ em meios amorfos.....	9
1.3.2 Implantação de cargas	11
1.3.3 Processo corona.....	11
1.3.4 UV-poling.....	12
1.4 O processo termo-elétrico de polarização	12
1.4.1 Estrutura vítrea	16
1.4.2 Modelos para condução iônica	18
1.4.3 Polarização termo-elétrica em vidros soda-lime.....	24
Capítulo 2	28
2.1 Introdução	28
2.2 Procedimentos Experimentais	30
2.2.1 Procedimentos de polarização termo-elétrica.....	31
2.2.2 Determinação da não-linearidade induzida – franjas de Maker.....	33
2.3 Caracterização da corrente elétrica induzida	35
2.4 Caracterização espectroscópica da eletroluminescência	38
2.4.1 Dependência com a temperatura.....	41
2.4.2 Dependência com o campo elétrico aplicado	42

2.5	Determinação das energias de ativação da eletrolumin. e corrente induzida	43
2.6	Limiares de energia térmica e elétrica para a corrente induzida e eletroluminescência	46
2.7	Investigação entre a eletroluminescência e a corrente iônica na indução de $\chi^{(2)}$	47
2.8	Conclusões	49
Capítulo 3.....		50
3.1	Introdução	50
3.2	Procedimento de polarização termo-elétrica modificado – vidros <i>soda-lime</i>	51
3.2.1	Dependência de $\chi_{Ind}^{(2)}$ com o campo elétrico aplicado	58
3.2.2	Dependência de $\chi_{Ind}^{(2)}$ com a temperatura	61
3.2.3	Estabilidade de $\chi_{Ind}^{(2)}$	63
3.3	Limiar da estabilidade da não-linearidade induzida ($\chi_{Ind}^{(2)}$)	64
3.3.1	Procedimentos de polarização	64
3.4	Conclusões	71
Capítulo 4: conclusões gerais e trabalhos futuros		73
Referências		77
Apêndices		84
I.	<i>Propriedades do tensor $\chi_{Ind}^{(2)}$</i>	85
II.	<i>Determinação experimental das componentes de $\chi_{Ind}^{(2)}$</i>	87
III.	<i>Análise da função exponencial deformada</i>	92
Anexos.....		93

Capítulo 1

1.1 Introdução

A crescente demanda por redes de telecomunicações tem exigido constantes avanços em seu desenvolvimento. Sistemas de telecomunicações com arquitetura totalmente óptica, visando aprimorar as redes atuais com regime óptico-eletrônico [1], é uma das buscas a serem atingida. Devido a uma demanda cada vez maior desses sistemas, ocasionada pela popularização dos meios de comunicações, principalmente com o uso da *internet*, existe uma necessidade em aumentar a eficiência de transmissão de dados. Entre as alternativas para esse aprimoramento está a busca por novos materiais com compatibilidade óptica com as redes de fibras ópticas atuais para o desenvolvimento de dispositivos fotônicos como chaveadores ópticos, multiplexadores de comprimentos de onda, moduladores, etc [2]. Isto aumentaria consideravelmente a velocidade de transmissão de dados, além de reduzir os custos. Materiais a base de sílica, que apresentam maior compatibilidade com as redes existentes [3], são materiais amorfos os quais apresentam simetria de inversão macroscópica, e, portanto, ausência de não-linearidade de segunda ordem ($\chi^{(2)}$) [4]. Como a confecção de uma vasta quantidade de dispositivos fotônicos está baseada em $\chi^{(2)}$, por

exemplo os chaveadores ópticos, é necessário o desenvolvimento de novos materiais compatíveis com essas redes e que apresentem esta propriedade.

Diversas técnicas têm sido empregadas para induzir não-linearidade de segunda ordem em meios amorfos. Dentre estas, tem-se o processo corona [5], a geração de segundo harmônico foto-induzida [6], a implantação de cargas [7, 8] e o processo termo-elétrico de polarização [9]. Este último vem demonstrando ser um dos mais promissores devido principalmente à simplicidade experimental e a reprodutibilidade dos resultados. A indução de não-linearidade de segunda ordem em vidros pelo processo termo-elétrico de polarização consiste em quebrar a simetria de inversão macroscópica desses materiais com a criação de um campo elétrico estático no interior do meio [9]. A formação da não-linearidade induzida é atribuída ao deslocamento de íons modificadores de rede, chamados de impurezas, como íons de sódio, presentes nos mais puros vidros de sílica [10] e/ou a orientação de dipolos [10, 11], pela ação de campo elétrico aplicado e temperatura. A não-linearidade de segunda ordem induzida é definida como: $\chi_{Ind}^{(2)} = 3\chi^{(3)}E_{DC} + NL(E)\beta_{eff}$ [10]; onde o primeiro termo desta expressão está relacionado com a criação do campo elétrico interno pelo deslocamento de impurezas, e o segundo é a contribuição da orientação de dipolos. Este procedimento de polarização, denominado na literatura de *poling*, tem sido aplicado a diversas matrizes vítreas [9, 12-21], além das fibras ópticas [22] e polímeros [23]. Já é conhecido da literatura valores de $\chi_{Ind}^{(2)}$ comparáveis [9, 24, 25] e até maiores [12, 19] que o coeficiente $\chi_{22}^{(2)}$ (6,0pm/V) do cristal Niobato de Lítio (LiNbO₃) amplamente usado no desenvolvimento de dispositivos fotônicos [26], demonstrando assim que o procedimento de polarização é adequado para a finalidade proposta. É conhecido da literatura que as propriedades da não-linearidade induzida dependem não só da constituição dos íons formadores de rede, sendo fortemente dependente da concentração de impurezas [21, 27, 28].

Dentre os vidros silicatos investigados pelos processos de polarização, os vidros *soda-lime* não são tão eficientes quanto os vidros de sílica fundida. Os trabalhos encontrados na literatura [13, 29] mostram que a indução de $\chi^{(2)}$ em vidros *soda-lime* não é estável, apresentando relaxação temporal rápida. Além disso, a alta concentração de impurezas e a grande mobilidade destas provocavam altas correntes elétricas no material [13] impossibilitando a aplicação de processos convencionais de polarização termo-elétrica.

Neste trabalho buscou-se entender os mecanismos relacionados com o processo termo-elétrico de indução de não-linearidade de segunda ordem em vidros *soda-lime*. Para

apresentação desta dissertação é dada, ainda neste capítulo, uma breve introdução a conceitos fundamentais de óptica não-linear relevantes à compreensão destes trabalhos, onde é discutida a ausência da não-linearidade de segunda ordem em meios que possuem simetria de inversão macroscópica. Seguindo, é mostrada teoricamente a possibilidade de induzir esta não-linearidade. São discutidas algumas técnicas que permitem a sua realização. Logo após é realizada uma breve revisão bibliográfica da indução de não-linearidade pelo processo termo-elétrico de polarização. Seguindo, são discutidos os modelos teóricos propostos na literatura. Depois são levantados alguns problemas encontrados nos processos de polarização termo-elétrica em vidros *soda-lime*. Os capítulos seguintes relatam os resultados e discussões.

No capítulo 2 é investigada a caracterização da polarização termo-elétrica de vidros *soda-lime* observando as dinâmicas dos processos. A caracterização é feita através da corrente elétrica induzida e da eletroluminescência observada, sob certo regime de campo elétrico aplicado e temperatura, durante processos de polarização. No capítulo 3 serão utilizados procedimentos alternativos de polarização termo-elétrica. O controle da corrente elétrica induzida permite, além de evitar a indução de corrente elétrica intensa, induzir não-linearidade de segunda ordem estável, apresentando uma tensão elétrica de limiar.

No capítulo 4 são dadas as conclusões gerais e uma breve discussão de propostas para trabalhos futuros. Esta dissertação é finalizada com os apêndices, onde são dadas informações suplementares.

1.2 Introdução teórica

A resposta de um meio dielétrico a radiação interagente é dada, com a aproximação dipolo elétrico, considerando o movimento dos elétrons das camadas de valência dos íons constituintes [30]. É assumido que esses elétrons são presos aos núcleos análogo ao sistema massa-mola clássico. Para campos ópticos incidentes de intensidade baixa as forças dessas molas obedecem a lei de Hooke e a resposta do meio é linear. Já para campos com intensidades comparáveis aos campos interatômicos que mantêm elétrons presos aos núcleos, essas molas respondem de forma não-linear, surgindo assim a óptica não-linear. Tais intensidades de campos podem ser obtidas com lasers, onde intensidades de pico chegam na ordem de $10^{14} Wcm^{-2}$. A seguir será apresentado de forma sucinta o formalismo para descrição da óptica não-linear.

A descrição das não-linearidades no domínio do tempo pode ser realizada através da polarização escrita como segue [30]:

$$\mathbf{P}(t) = \mathbf{P}^{(1)}(t) + \mathbf{P}^{(2)}(t) + \dots \mathbf{P}^{(n)}(t) + \dots, \quad (1.1)$$

onde $\mathbf{P}^{(1)}(t)$ é a polarização linear, $\mathbf{P}^{(2)}(t)$ é a polarização não-linear de segunda ordem, e assim sucessivamente. Estamos considerando que a resposta do meio é local, ou seja, a polarização num determinado ponto é dada apenas pelo campo elétrico que está atuando neste ponto. Porém, o meio pode responder não localmente, numa forma tal que a polarização é influenciada pelo campo elétrico que está atuando em outros pontos do material.

Como $\mathbf{P}^{(1)}(t)$ é linear em $\mathbf{E}(t)$, este termo do vetor polarização pode ser escrito de acordo com a equação abaixo:

$$\mathbf{P}^{(1)}(t) = \varepsilon_0 \int_{-\infty}^{+\infty} d\tau \vec{\mathbf{R}}^{(1)}(\tau) \cdot \mathbf{E}(t - \tau). \quad (1.2)$$

Nesta equação, $\vec{\mathbf{R}}^{(1)}(t; \tau)$ é um tensor de segunda ordem que considera a resposta do meio a radiação interagente. A introdução dos dois tempos, t e τ , leva em consideração que o meio pode não responder imediatamente a radiação interagente, e que a polarização num determinado instante de tempo em um dado ponto é uma soma sobre todos os tempos anteriores (Princípio da Causalidade). Este tensor está sujeito a duas restrições: a primeira é que deve ser nulo para tempos $\tau < 0$, caso contrário o meio responderia a radiação antes de haver interação, o que vai de encontro com o princípio da causalidade; a segunda é a condição de realidade, ou seja, o tensor deve ser real, pois $\mathbf{E}(t)$ e $\mathbf{P}^{(1)}(t)$ são reais. Com esta notação, pode-se ver que um campo elétrico aplicado na direção x , por exemplo, não necessariamente vai induzir polarização apenas nesta direção. Para deixar isto explícito, a equação (1.2) é reescrita abaixo em termos das coordenadas cartesianas x , y e z (na equação, μ e α assumem esses valores).

$$P_{\mu}^{(1)}(t) = \varepsilon_0 \int_{-\infty}^{+\infty} d\tau R_{\mu\alpha}^{(1)}(\tau) E_{\alpha}(t - \tau). \quad (1.3)$$

Na equação acima, a convenção de Einstein foi adotada. Com esta, tem-se que índices repetidos no lado direito da equação devem ser somados sobre as três coordenadas cartesianas [31].

Assim,

$$P_x^{(1)}(t) = \varepsilon_0 \int_{-\infty}^{+\infty} d\tau \left[R_{xx}^{(1)}(\tau) E_x(t - \tau) + R_{xy}^{(1)}(\tau) E_y(t - \tau) + R_{xz}^{(1)}(\tau) E_z(t - \tau) \right]. \quad (1.4)$$

Logo, um campo elétrico aplicado numa determinada direção pode induzir uma polarização em outras direções.

A expressão vetorial da polarização não-linear de segunda ordem é

$$\mathbf{P}^{(2)}(t) = \varepsilon_0 \int_{-\infty}^{+\infty} d\tau_1 \int_{-\infty}^{+\infty} d\tau_2 \vec{\mathbf{R}}^{(2)}(\tau_1, \tau_2) : \mathbf{E}(t - \tau_1) \mathbf{E}(t - \tau_2), \quad (1.5)$$

onde $\vec{\mathbf{R}}^{(2)}(\tau_1, \tau_2)$ é um tensor de terceira ordem que é função de dois tempos, τ_1 e τ_2 . Este tensor satisfaz o princípio da causalidade, onde é nulo sempre que τ_1 e/ou τ_2 seja negativo; e a condição de realidade. De forma semelhante ao termo linear da polarização, esta equação pode ser escrita em termos das componentes x , y e z como segue.

$$P_\mu^{(2)}(t) = \varepsilon_0 \int_{-\infty}^{+\infty} d\tau_1 \int_{-\infty}^{+\infty} d\tau_2 R_{\mu\alpha\beta}^{(2)}(\tau_1, \tau_2) E_\alpha(t - \tau_1) E_\beta(t - \tau_2). \quad (1.6)$$

Além do mais, este tensor é invariante sob troca dos pares (α, τ_1) e (β, τ_2) , ou seja, $R_{\mu\alpha\beta}^{(2)}(\tau_1, \tau_2) = R_{\mu\beta\alpha}^{(2)}(\tau_2, \tau_1)$. Esta propriedade é conhecida como simetria intrínseca de permutação, e é válida também para tensores de mais alta ordem.

Generalizando, tem-se que a polarização de ordem n é dada pela expressão seguinte.

$$\mathbf{P}^{(n)}(t) = \varepsilon_0 \int_{-\infty}^{+\infty} d\tau_1 \cdots \int_{-\infty}^{+\infty} d\tau_n \vec{\mathbf{R}}^{(n)}(\tau_1, \dots, \tau_n) | \mathbf{E}(t - \tau_1) \cdots \mathbf{E}(t - \tau_n), \quad (1.7)$$

ou de forma escalar,

$$P_\mu^{(n)}(t) = \varepsilon_0 \int_{-\infty}^{+\infty} d\tau_1 \cdots \int_{-\infty}^{+\infty} d\tau_n R_{\mu\alpha_1 \dots \alpha_n}^{(n)}(\tau_1, \dots, \tau_n) E_{\alpha_1}(t - \tau_1) \cdots E_{\alpha_n}(t - \tau_n). \quad (1.8)$$

O tensor $\vec{\mathbf{R}}^{(n)}(\tau_1, \dots, \tau_n)$ é real, satisfaz a condição de causalidade, onde é nulo se pelo menos um dos τ_i for negativo, e é invariante sob qualquer permutação dos n pares (α_1, τ_1) , $(\alpha_2, \tau_2), \dots, (\alpha_n, \tau_n)$.

Estas expressões para a polarização são funções do tempo. Na prática, muitas vezes tratar a polarização no domínio da frequência é mais interessante, pois mesmo uma fonte de radiação como um laser não é totalmente monocromática. Existe sempre uma largura de linha com diversas componentes de frequência.

A mudança de domínio é realizada pela transformada de Fourier, onde se tem que o domínio temporal do campo elétrico é mudado para o da frequência pela seguinte relação:

$$\mathbf{E}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} d\tau \mathbf{E}(\tau) \exp(i\omega\tau). \quad (1.9)$$

A mudança contrária é:

$$\mathbf{E}(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \mathbf{E}(\omega) \exp(-i\omega t). \quad (1.10)$$

Trocando $E(\omega)$ por $P(\omega)$ e $E(t)$ por $P(t)$, tem-se que as expressões para a polarização são idênticas as equações (1.9) e (1.10).

Com a mudança de domínio através da transformada de Fourier da polarização e do campo elétrico para o regime linear, tem-se:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \mathbf{P}^{(1)}(\omega) \exp(-i\omega t) = \varepsilon_0 \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \int_{-\infty}^{+\infty} d\tau \vec{\mathbf{R}}^{(1)}(\tau) \cdot \mathbf{E}(\omega) \exp[-i\omega(t - \tau)]. \quad (1.11)$$

Definindo $\vec{\chi}^{(1)}(-\omega_\sigma; \omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} d\tau \vec{\mathbf{R}}^{(1)}(\tau) \exp(i\omega\tau)$ como o tensor susceptibilidade linear do meio,

implica:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \mathbf{P}^{(1)}(\omega) \exp(-i\omega t) = \varepsilon_0 \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \vec{\chi}^{(1)}(-\omega_\sigma; \omega) \cdot \mathbf{E}(\omega) \exp(-i\omega_\sigma t). \quad (1.12)$$

De onde segue:

$$\mathbf{P}^{(1)}(\omega_\sigma) = \varepsilon_0 \vec{\chi}^{(1)}(-\omega_\sigma; \omega) \cdot \mathbf{E}(\omega). \quad (1.13)$$

Nesta equação, $-\omega_\sigma = \omega$. A justificativa para a inclusão desta notação $-\omega_\sigma$ será dada mais adiante quando os termos não-lineares da polarização forem analisados. Assim, tem-se que a susceptibilidade linear do material, $\vec{\chi}^{(1)}(-\omega_\sigma; \omega)$, é um termo de proporcionalidade entre o campo elétrico aplicado e a polarização linear do meio.

Realizando o mesmo procedimento para a polarização não-linear de segunda ordem, define-se o tensor susceptibilidade não-linear de segunda ordem com sendo:

$$\vec{\chi}^{(2)}(-\omega_\sigma; \omega_1, \omega_2) = \int_{-\infty}^{+\infty} d\tau_1 \int_{-\infty}^{+\infty} d\tau_2 \vec{\mathbf{R}}^{(2)}(\tau_1, \tau_2) \exp[i(\omega_1\tau_1 + \omega_2\tau_2)], \quad (1.14)$$

com $-\omega_\sigma = \omega_1 + \omega_2$. Desta forma, $-\omega_\sigma$ é a soma das frequências ópticas que estão interagindo com o meio. O sinal negativo é apenas uma questão de notação. Esta interpretação é válida para todas as outras não-linearidades. As susceptibilidades satisfazem à condição de simetria intrínseca de permutação dos tensores $\vec{\mathbf{R}}^{(i)}$.

Com esta definição, tem-se

$$\mathbf{P}^{(2)}(\omega_\sigma) = \varepsilon_0 \vec{\chi}^{(2)}(-\omega_\sigma; \omega_1, \omega_2) : \mathbf{E}(\omega_1) \mathbf{E}(\omega_2). \quad (1.15)$$

Ou seja, $\vec{\chi}^{(2)}(-\omega_\sigma; \omega_1, \omega_2)$ é um termo que descreve a reação do meio a interação de ondas eletromagnéticas com frequências ω_1 e ω_2 atuando sobre ele.

Generalizando, tem-se

$$\vec{\chi}^{(n)}(-\omega_\sigma; \omega_1, \dots, \omega_n) = \int_{-\infty}^{+\infty} d\tau_1 \dots \int_{-\infty}^{+\infty} d\tau_n \vec{\mathbf{R}}^{(n)}(\tau_1, \dots, \tau_n) \exp\left[i \sum_{j=1}^n \omega_j \tau_j\right]. \quad (1.16)$$

Com isso,

$$\mathbf{P}^{(n)}(\omega_\sigma) = \varepsilon_0 \sigma_n(\omega_1, \dots, \omega_n) \vec{\chi}^{(n)}(-\omega_\sigma; \omega_1, \dots, \omega_n) | \mathbf{E}(\omega_1) \dots \mathbf{E}(\omega_n). \quad (1.17)$$

De forma escalar,

$$[P^{(n)}(\omega_\sigma)]_\mu = \varepsilon_0 \sigma_n(\omega_1, \dots, \omega_n) \chi_{\mu\alpha_1 \dots \alpha_n}^{(n)}(-\omega_\sigma; \omega_1, \dots, \omega_n) E_{\alpha_1}(\omega_1) \dots E_{\alpha_n}(\omega_n). \quad (1.18)$$

Nesta equação, $\sigma_n(\omega_1, \dots, \omega_n) = 2^{l+m-n} p$ é um fator numérico que está relacionado com a simetria intrínseca de permutação dos tensores susceptibilidades. n é a ordem da não-linearidade, p o número de permutações distintas das frequências $\omega_1, \dots, \omega_n$, m é o número de frequências nulas nesse conjunto, e $l = 1$ se $\omega_\sigma \neq 0$, caso contrário $l = 0$.

Resumindo, a polarização no domínio da frequência pode ser escrita de forma escalar como:

$$P_i = \varepsilon_0 \left[\chi_{ij}^{(1)} E_j + \chi_{ijk}^{(2)} E_j E_k + \chi_{ijkl}^{(3)} E_j E_k E_l + \dots \right], \quad (1.19)$$

onde ε_0 é a permissividade elétrica do vácuo, e $\chi_{ij \dots z}^{(n)}$ são os tensores susceptibilidade linear ($n = 1$) e não-lineares ($n \geq 2$). Estas susceptibilidades são responsáveis por descrever efeitos, como exemplo, a $\chi_{ij}^{(1)}$ está relacionado a absorção linear, dispersão e índice de refração. $\chi_{ijk}^{(2)}$ descreve efeitos como geração de segundo harmônico (**GSH**), soma e diferença de frequências e o efeito eletro-óptico linear. Através deste último é possível desenvolver dispositivos fotônicos como os chaveadores ópticos. A tabela seguinte resume alguns efeitos relacionados às susceptibilidades, onde são mostrados os nomes que estes recebem, a ordem das susceptibilidades e as frequências dos campos envolvidos. $-\omega_\sigma$ denota a frequência gerada; $\omega_1, \omega_2, \dots, \omega_n$ são os campos interagentes para gerar $-\omega_\sigma$.

Processo	Ordem n	$-\omega_\sigma; \omega_1, \dots, \omega_n$
Absorção linear/emissão e índice de refração	1	$-\omega; \omega$
Retificação óptica (campo estático E_{es} induzido opticamente)	2	$-0; \omega, -\omega$
Geração de segundo harmônico	2	$-2\omega; \omega, \omega$
Soma e diferença de frequências	2	$-\omega_3; \omega_1, \pm\omega_2$
d.c. – geração de segundo harmônico induzida	3	$-2\omega; 0, \omega, \omega$
Geração de terceiro harmônico	3	$-3\omega; \omega, \omega, \omega$
Geração de harmônico de ordem n	n	$-n\omega; \omega, \dots, \omega$

Tabela 1 – alguns efeitos não-lineares relacionado com as respectivas susceptibilidades [30].

Meios que apresentam simetria de inversão, como os vidros, as susceptibilidades de ordem par são identicamente nulas, $\chi^{(2n)} \equiv 0 \forall n \in \mathbb{N}^*$. Conforme mostrado por A. Yariv

[32], devido à natureza amorfa dos vidros suas propriedades independem da direção e sentido em escalas maiores que as dimensões moleculares. Portanto, estes materiais apresentam simetria de inversão macroscópica. Desta forma, a inversão dos campos elétricos aplicados $E_j \rightarrow -E_j$; $E_k \rightarrow -E_k$ na equação (1.19), não é obedecida pela polarização $P_i \rightarrow -P_i$ [32]. Considerando apenas o termo não-linear de segunda ordem, segue

$$P_i = \varepsilon_0 \chi_{ijk}^{(2)} E_j E_k \rightarrow -P_i = \varepsilon_0 \chi_{ijk}^{(2)} (-E_j)(-E_k) \equiv \varepsilon_0 \chi_{ijk}^{(2)} E_j E_k$$

Para que as duas equações sejam válidas é necessário que a não-linearidade de segunda ordem seja nula ($\chi_{ijk}^{(2)} = 0$). Com isso, efeitos não-lineares de segunda ordem não são observados em vidros. O mesmo raciocínio pode ser aplicado às não-linearidades de ordem par mais alta ($\chi^{(2n)} \equiv 0 \forall n \in \mathbb{N}^*$). Assim, efeitos oriundos de não-linearidades de ordem par não são observados nesses materiais. Exceção a essa regra ocorre em interfaces entre dois meios distintos, onde a quebra da simetria de inversão permite a observação de efeitos não-lineares de segunda ordem como geração de segundo harmônico e soma de frequências [33]. Estes sinais são gerados numa camada de dimensões moleculares próxima a interface, sendo a intensidade sensível as moléculas presentes na superfície [33, 34].

Assimetria semelhante pode ser induzida em meios amorfos com o intuito de gerar efeitos ópticos não-lineares de segunda ordem. Na seção seguinte é discutida teoricamente a possibilidade de induzir não-linearidade de segunda ordem em meios amorfos.

1.3 Indução de não-linearidade de segunda ordem em meios amorfos

Apesar do fato que $\chi_{ijk}^{(2)} = 0$ para meios amorfos, é possível induzir uma não-linearidade de segunda ordem nesses materiais recorrendo a não-linearidade de terceira ordem, $\chi^{(3)}$, que é o primeiro termo não-linear na expansão da polarização para esses meios. A indução de $\chi^{(2)}$ se dá com a criação de um campo elétrico estático no meio (E_{DC}) [34]. Com este campo criado, desconsiderando os termos nulos na equação (1.19), a expansão da polarização pode ser expressa como segue:

$$P_i = \varepsilon_0 \left[\chi_{ij}^{(1)} E_j + \chi_{ijkl}^{(3)} E_j E_k E_{DC,l} + \dots \right]. \quad (1.20)$$

O campo E_{DC} na direção l aparece como um coeficiente do termo não-linear de terceira ordem. Daí define-se uma não-linearidade de segunda ordem induzida ($\chi_{Ind}^{(2)}$) conforme equação (1.21).

$$\chi_{ijk}^{(2)} = 3\chi_{ijkl}^{(3)}E_{DC,l} \quad (1.21)$$

A constante multiplicativa 3 está associada a simetria intrínseca de permutação dos tensores susceptibilidades. Logo, é possível induzir uma não-linearidade de segunda ordem em materiais amorfos criando um campo elétrico estático no interior desses meios.

Há um grande esforço da comunidade científica em obter efeitos não-lineares de segunda ordem em meios amorfos [5-9, 35, 36]. O grande interesse dessa busca está calcado na possibilidade de substituição de cristais por vidros desenvolvendo as mesmas funções. Isto se deve principalmente a facilidade das técnicas de fabricação dos vidros em comparação com as dos cristais. Inicialmente foi demonstrado geração de segundo harmônico em fibras ópticas [6], e posteriormente, em meios volumétricos [9]. Na subseção seguinte são discutidas algumas dessas técnicas de indução de $\chi^{(2)}$ em meios amorfos.

1.3.1 Algumas técnicas de indução de $\chi^{(2)}$ em meios amorfos

A demonstração de W. Margulis e U. Österberg [6] na década de 80 da geração de segundo harmônico eficiente em fibras ópticas de sílica dopadas com germânio despertou um grande interesse de pesquisas nessa área. A geração de segundo harmônico com eficiência na conversão de ~3% da radiação em 1064 nm de um laser Nd:YAG operando nos regimes Q-switched e Mode-Locked (QSML) foi observada em uma fibra de germânio após 12 h de bombeamento contínuo. Dentre os trabalhos relevantes o de R. H. Stolen e H. K. Tom [34] propôs como origem da grande eficiência desse efeito a presença de um processo não-linear de terceira ordem semelhante ao de retificação óptica. Neste caso o segundo harmônico gerado na interface núcleo-casca da fibra óptica interage com bombeamento fundamental em 1064nm para gerar uma polarização estática dada pela equação (1.22), e desta forma um campo elétrico estático E_{es} que orienta defeitos presentes na fibra criando um campo elétrico estático E_{DC} . Este campo possui a periodicidade do casamento de fase, e assim quebra de forma eficiente a simetria de inversão macroscópica da fibra.

$$P_{es} = \frac{3}{4}\chi^{(3)}(0; -2\omega, \omega, \omega) \left| E(2\omega)^* E(\omega) E(\omega) \right| \cos(\Delta kz). \quad (1.22)$$

Na equação acima Δk é o termo de casamento de fase entre o feixe de bombeamento e o segundo harmônico. Este parâmetro é discutido no apêndice II para o caso da geração de segundo harmônico. A comprovação experimental desta suposição foi realizada com a grande redução no tempo para a GSH eficiente bombeando a amostra simultaneamente em

1064 e 532nm [34]. O tempo de preparo de 12h foi reduzido para 5 minutos para conversão equivalente. Esta redução se deve ao fato do 532nm bombeado ter intensidade muito maior que o gerado na interface.

Ouellette e colaboradores [37] mostraram que a não-linearidade induzida pode ser destruída expondo a fibra a laser de argônio. Como conclusão os autores propuseram que a origem do campo elétrico criado é devido ao deslocamento de cargas no material, ao contrário da orientação de defeitos proposta por Stolen e Tom [34]. Porém, Mizrahi e colaboradores [38, 39] estimaram o valor de E_{es} na ordem de $1,0Vcm^{-1}$. Tal campo não é intenso o suficiente para orientar defeitos na fibra nem tampouco para deslocar cargas. Os autores demonstraram experimentalmente que aplicando um campo elétrico externo a amostra na ordem de $2,5kVcm^{-1}$ não influencia a eficiência da geração de segundo harmônico. Embora este campo seja cerca de três ordens de grandeza maior que o gerado pela interferência dos feixes. Mostrou-se assim, que os modelos que consideram a interação de luz não são adequados para explicar a geração de segundo harmônico fotoinduzida.

Em 1989 Dianov e colaboradores [40] propuseram um modelo de separação de cargas, onde é considerada a criação de uma distribuição de cargas assimétrica pela fotoionização devido a interferência do feixe de bombeamento com o segundo harmônico. O campo elétrico formado por essa distribuição de cargas interage com a não-linearidade de terceira ordem e induz não-linearidade de segunda ordem conforme equação (1.21). Este modelo tem sido o mais aceito para descrever o efeito, com forte evidência experimental [41-45]. Pôde-se concluir que para a indução de não-linearidade de segunda ordem é necessário a presença de defeitos e/ou impurezas nos materiais [46].

Em 1991, R. A. Myers e colaboradores [9] demonstraram pela primeira vez de forma eficiente a possibilidade de induzir NLSO em vidros na forma volumétrica (*bulk*) de sílica fundida utilizando um processo de polarização termo-elétrica. Com um campo elétrico aplicado (E_{Ap}) na ordem de $30kVcm^{-1}$ e temperatura (T) de $250^{\circ}C$ foi possível induzir não linearidade ($\chi_{Ind}^{(2)}$) na ordem de $\sim 1pm/V$. Este valor é comparável com $\chi_{22}^{(2)} \approx 6,0pm/V$ de cristais como $LiNbO_3$ [47]. O processo foi explicado inicialmente através da assimetria de cargas devido as impurezas no interior do material. Desde então muita pesquisa para caracterização e otimização do processo de polarização em meios vítreos tem sido desenvolvida. Mais detalhes sobre esse modelo será visto na seção 1.4 quando detalhes sobre vidros serão também considerados.

Além da indução termo-elétrica mencionada acima, existem algumas outras técnicas com intuito semelhante. A título de ilustração são mostrados na Tabela 2 inicialmente os valores de $\chi_{Ind}^{(2)}$ e a referida técnica reportada na literatura. Elas estão organizadas em ordem decrescente dos valores das não-linearidades induzidas. Dentre estas tem-se a implantação de cargas como prótons [7] ou elétrons [8]; a indução por processo corona [5], o processo termo-elétrico [9] e o processo chamado de *UV-poling* [35]. A eficiência na indução de $\chi^{(2)}$ depende da técnica empregada e do material utilizado.

Técnica de polarização	Material	$\chi_{Ind}^{(2)} (pm / V)$	Ano	Referência
Implantação de prótons	SiO_2	1,6	1996	[7]
Implantação de elétrons	SiO_2	0,7	1993	[8]
Corona	Filme fino (corning 7059) depositado em vidro pirex	0,3	1992	[5]
UV-poling	Vidro germanosilicato	6,8	1997	[35]
Termo-elétrico	Infrasi, Suprasil	1,0	1991	[9]

Tabela 2 – valores da não-linearidade de segunda ordem induzida por diferentes técnicas e os respectivos materiais.

Estas técnicas serão descritas de forma sucinta a seguir.

1.3.2 Implantação de cargas

Em 1996 Henry e colaboradores [7] demonstraram a possibilidade de induzir uma não-linearidade de segunda ordem em vidros de sílica implantando prótons no meio. Durante o procedimento de *poling* as amostras foram submetidas a feixes de prótons tendo como parâmetros de ajuste a energia cinética dos prótons e a quantidade implantada (dose). Seu trabalho reporta a indução de não-linearidade ($\chi_{Ind}^{(2)}$) na ordem de $1,6 pm / V$ em vidros comerciais. Os parâmetros experimentais foram com prótons de $500keV$ e dose de $1mC$.

A indução de $\chi^{(2)}$ com a implantação de elétrons foi demonstrada pela primeira vez em 1993 por Kazansky e colaboradores [8]. Esta técnica consiste em criar um campo elétrico constante (E_{DC}) no meio com a implantação de elétrons. Neste caso as amostras foram expostas a feixe de elétrons emitidos por um microscópio eletrônico de varredura (MEV), tendo como parâmetro experimental de ajuste a energia cinética dos elétrons. O valor máximo de $\chi_{Ind}^{(2)}$ da ordem de $0,7 pm / V$ foi obtido para energia cinética superior a $30keV$.

1.3.3 Processo corona

Conforme Rojas [48], a indução de não-linearidade de segunda ordem em vidros através do processo corona é na verdade uma extensão da técnica usada por Mortazavi em 1989 para orientar moléculas de corante em filmes poliméricos [49]. Nesta, a amostra

está sujeita a uma diferença de potencial elétrico numa configuração agulha-eletrodo planar.

O controle da eficiência do processo de indução é feito através do ajuste da temperatura e da separação entre a agulha e a amostra, e conseqüentemente o campo elétrico aplicado. Em 1992 Okada e colaboradores [5] utilizaram esta técnica em filme fino (*corning 7059*) depositado em vidro pirex. Utilizando uma separação entre agulha-filme fino de $1,0\text{cm}$ com uma diferença de potencial da ordem de $5,0\text{kV}$, enquanto a temperatura foi ajustada entre 20 e 300°C , foi possível induzir $\chi^{(2)}$ da ordem de $1,0\text{pm}/\text{V}$. A origem desta não-linearidade foi atribuída aos defeitos presentes na amostra.

1.3.4 UV-poling

Neste processo a amostra é simultaneamente submetida a campo elétrico intenso, da ordem de $100\text{kV}/\text{cm}$, enquanto é exposta à intensa radiação ultra-violeta [35, 50]. Em 1997, Fujiwara e colaboradores [35] induziram $\chi^{(2)} = 6,8\text{pmV}^{-1}$ submetendo amostras de vidros germanosilicato a $150\text{kV}/\text{cm}$ irradiada com um laser de ArF operando em 193nm . A alta eficiência do processo não foi justificada no trabalho, sendo inclusive questionada na literatura [51]. Neste caso foi sugerido que este valor poderia estar relacionado com particularidades da amostra usada por Fujiwara.

Dentre os processos de polarização mencionados acima, o termo-elétrico tem demonstrado ser muito promissor. A simplicidade do aparato experimental, por não necessitar de equipamentos sofisticados, é sem dúvida um fator decisivo. Além disso, proporciona grande reprodutibilidade de resultados e a não-linearidade induzida ($\chi_{Ind}^{(2)}$) já apresenta valores que vislumbram a utilização desses materiais em dispositivos práticos [48, 52-55]. A completa caracterização desse processo se faz necessária como forma não só de sua compreensão, mas também para a sua otimização. Esta técnica é discutida na seção seguinte.

1.4 O processo termo-elétrico de polarização

A partir da demonstração de Myers e colaboradores, em 1991, da indução de não-linearidade de segunda ordem pelo processo termo-elétrico [9], muitos trabalhos foram desenvolvidos baseados neste procedimento de polarização, devido principalmente ao valor relativamente alto da não-linearidade induzida. Este valor é cerca de 3 ordens de grandeza maior que os obtidos até então em fibras ópticas [34]. Uma representação da configuração experimental típica é dada na Figura 1-a. A amostra a ser investigada é mantida entre dois

eletrodos metálicos, com uma configuração de um capacitor de placas paralelas tendo a amostra como dielétrico, onde é aplicada uma diferença de potencial V_{ap} . Este sistema é mantido dentro de um forno que permite variar a temperatura da amostra. De acordo com Kudlinski [56] a dinâmica do procedimento típico é resumido na Figura 1-b. A amostra é aquecida até uma temperatura T . Após a termalização, a tensão elétrica é ligada e mantida por um tempo t_p . Logo após, a amostra é resfriada, com a tensão elétrica aplicada e mantida até a temperatura mínima inicial ser atingida. A não-linearidade induzida é normalmente avaliada através de medidas de geração de segundo harmônico pela técnica de franjas de Maker [57] descrita no apêndice II.

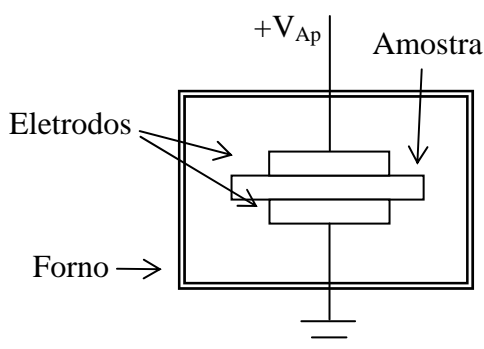


Figura 1-a – configuração experimental do processo termo-elétrico de polarização.

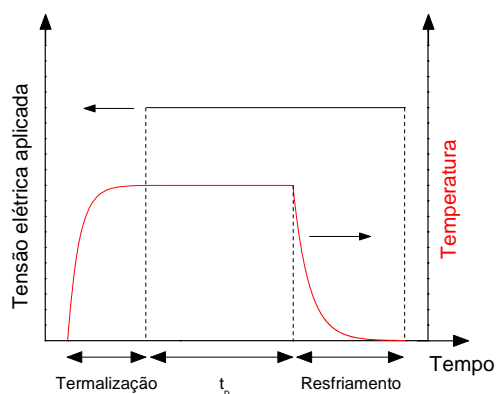


Figura 1-b – resumo do procedimento típico usado no processo termo-elétrico de polarização.

As investigações com contribuições relevantes reportadas estudam as origens microscópicas do processo, buscando essas informações através da otimização do mesmo. Os vidros de sílica fundida estão entre os materiais mais investigados. Dentre os parâmetros observados durante os processos de polarização termo-elétrica, o tempo do experimento [27, 58-68] e a temperatura máxima utilizada [15, 60, 62, 67] estão entre os mais investigados. Ambos os parâmetros apresentaram valores que otimizam a NLSO induzida. Considerando que a não-linearidade de terceira ordem do meio não muda com o processo de polarização, de acordo com a equação (1.21), é esperado uma dependência linear da não-linearidade induzida com o campo elétrico criado. Tem sido observado experimentalmente uma dependência linear desta não-linearidade com o campo elétrico aplicado, como também uma dependência quadrática da intensidade do segundo harmônico com a tensão elétrica aplicada [59, 60, 67, 69, 70], mesmo sendo conhecido que a não-linearidade de terceira ordem é alterada com a polarização, conforme demonstrado por Quiquempois e colaboradores [71]. A umidade é um parâmetro ainda em discussão a influenciar no processo polarização em vidros com baixas concentrações de impurezas [72, 73].

Baseados nestas observações têm sido propostos diferentes explicações para as origens do processo termo-elétrico. Dentre estas, a proposta da criação de uma distribuição de cargas negativas com o deslocamento de íons de sódio na direção do campo elétrico aplicado e a subsequente entrada de íons da atmosfera nas amostras para tempos de experimentos longos. Também tem sido considerada a contribuição da orientação de dipolos. Esta serve inclusive para justificar valores altos da não-linearidade induzida, pois de acordo com a equação (1.21), existe um valor máximo para $\chi_{Ind}^{(2)}$. Este limite é determinado pelo campo elétrico máximo que pode ser criado no material sem comprometer a rigidez dielétrica do mesmo. Em vidros de sílica, este campo é da ordem de $1 \times 10^9 V / m$. Considerando um valor típico da não-linearidade de terceira ordem nestes materiais como sendo $\chi^{(3)} \approx 2 \times 10^{-22} m^2 / V^2$, seria possível justificar um valor limite para não-linearidade induzida na ordem de $0,6 pm / V$. Porém, valores superiores a estes foram encontrados [35]. Considerando a contribuição da orientação de dipolos ou hiperpolarizabilidades, Quiquempois e colaboradores [10, 74] redefiniram $\chi_{Ind}^{(2)}$ conforme equação (1.23). Nesta equação N é a concentração de hiperpolarizabilidades, $L(E)$ é um fator orientacional e β_{eff} um tensor associado com as coordenadas.

$$\chi_{Ind}^{(2)} = 3\chi^{(3)}E_{DC} + NL(E)\beta_{eff} \quad (1.23)$$

A não-linearidade induzida nos vidros silicatos com baixa concentração de impurezas é estável [75]. Isto pode ser explicado pelo baixo coeficiente de difusão dos íons de sódio em temperatura ambiente [75], como também com a distribuição positiva de cargas criada pela entrada de íons da atmosfera [2].

Vidro	$\chi_{Ind}^{(2)} (pm / V)$	Ano	Referência
Calcogeneto	8,0	2006	[12]
“chalcohalide”	7,0	2006	[19]
W ₃ O-TeO ₂	2,1	2000	[24]
TeO ₂ -Bi ₂ O ₃ -ZnO	1,0	2004	[25]
Infrasi, Suprasil	1,0	1991	[9]
BK7	Inicial – 0,8 Final – 0,2	2002	[15]
Soda-lime	0,3	2006	[76]
Pyrex	0,24	2008	[21]

Tabela 3 – valores da não-linearidade de segunda ordem induzida pelo processo termo-elétrico em diferentes vidros.

Como a não-linearidade de segunda ordem induzida depende diretamente da não-linearidade de terceira ordem, o processo termo-elétrico de polarização tem sido aplicado a outras matrizes vítreas. A Tabela 3 mostra o material empregado, os valores de $\chi_{Ind}^{(2)}$ em ordem decrescente e o ano em que foi demonstrado.

Paralelamente a estas investigações, foram desenvolvidas técnicas de caracterização, como o ataque químico interferométrico [77], que possibilita determinar a distribuição espacial do campo elétrico E_{DC} , de $\chi_{Ind}^{(2)}$ e alterações em $\chi^{(3)}$ devido a mudanças na estrutura do vidro [71]. Mesmo assim, o processo ainda não está completamente caracterizado. Outros procedimentos de polarização também foram desenvolvidos como forma de elucidação dos mecanismos microscópicos relacionados com a indução de $\chi^{(2)}$. Por exemplo, Kazansky e colaboradores em 1993 induziram $\chi^{(2)}$ na ordem de $0,7 pm / V$ em vidros silicatos com a implantação de elétrons [8]. Em 1996 Henry e colaboradores mostraram a indução desta não-linearidade na ordem de $1,6 pm / V$ em vidros de sílica com a implantação de prótons [7]. No ano seguinte Fujiwara e colaboradores [35] induziram $\chi^{(2)}$ na ordem de $6,4 pm / V$ em fibras de sílica dopadas com germânio irradiando-as com laser operando em 193nm no regime de nanossegundo, na presença de um campo elétrico aplicado na ordem de 100kV/cm. A não reprodutibilidade desses resultados foi atribuída a particularidades experimentais das amostras utilizadas [51]. Outra técnica desenvolvida recentemente (2005) é a térmica [78]. Nesta, a quebra da simetria de vidros silicatos é feita aquecendo as amostras a temperaturas de até 1300°C, com resfriamento súbito. Apesar da variedade dos métodos de *poling*, o termo-elétrico vem demonstrando ser um dos mais promissores.

A indução de não-linearidade de segunda ordem em vidros com altas concentrações de impurezas, como os *soda-lime*, tem sido pouco estudada [13, 29, 55, 76, 79, 80]. Neste caso, são tratados como impurezas os íons que participam na composição do vidro como modificadores de rede, como por exemplo, os íons de Na^+ , Ca^{++} e K^+ [13]. Uma das principais características dos processos de polarização termo-elétrica nesses vidros é a instabilidade temporal de $\chi_{Ind}^{(2)}$ [13, 29, 80]. Além disto, durante o procedimento, a corrente elétrica interna induzida nesses materiais é intensa o que impede a aplicação de campos elétricos relativamente altos, pois a corrente elétrica intensa provoca um aumento da temperatura localizado e conseqüentemente um aumento da corrente elétrica, criando-se assim um processo catastrófico que ocasiona fusão do meio [13].

A polarização termo-elétrica em vidros *soda-lime* não é uma área de pesquisa tão intensa investigada quanto a dos vidros de sílica fundida. Os trabalhos relevantes, para citar alguns, visam, por exemplo, procedimentos adequados de polarização, como os resultados mostrados por Garcia e colaboradores [13]; assim como a caracterização de alterações estruturais dos vidros devido aos processos de polarização como mostrado por An e

Fleming [80]. Estes trabalhos proporcionaram avanços em direção ao entendimento dos mecanismos responsáveis pela indução de não-linearidade nos vidros *soda-lime*. Ainda assim, há questões relevantes que necessitam elucidação para tornar esses materiais possíveis candidatos a aplicações em fotônica.

Para um melhor entendimento da dinâmica do processo termo-elétrico de polarização será feita a seguir uma breve introdução à estrutura vítrea dos óxidos. Sucintamente serão apresentados alguns conceitos baseados no modelo de Zachariasen para vidros óxidos [81].

1.4.1 Estrutura vítrea

Baseado nas regras de formação de vidros óxidos propostas por Zachariasen em 1932 [81], a estrutura de vidros dióxido de sílica é formada por silício ligado a oxigênio na forma de pirâmide tetragonal. Na forma cristalina, cada átomo de silício é ligado por ligações covalentes a quatro átomos de oxigênio numa forma regular. Na forma amorfa, essas ligações são da mesma forma, sendo que a estrutura não é regular. O alto ponto de fusão dos vidros silicato [82] faz necessária a adição de outros componentes na sua composição. Estes componentes são considerados os íons modificadores de rede. Isto possibilita também que parâmetros, como índice de refração, sejam controlados para atender aplicações específicas. A adição dos modificadores de rede nem sempre obedecem às regras de coordenação esperada dos íons na matriz. Existem situações onde há a ausência de ligação química, deixando inclusive oxigênios não ligados na matriz. Neste caso os íons modificadores de rede podem ser tratados como impurezas. No caso dos vidros *soda-lime*, que é o vidro de estudo deste trabalho, dentre as impurezas em maiores concentrações estão os íons de Na^+ e Ca^{++} . Na tabela seguinte tem-se algumas composições típicas desses vidros encontradas na literatura.

Componente (peso molecular%)							Referência
SiO_2	Na_2O	CaO	MgO	Al_2O_3	K_2O	Outros	
70 a 72	14	9	2 a 4	1 a 2	-	-	[80]
72,2	14,3	6,4	4,3	Indeterminado	1,2	1,6	[29]
72,9	12,6	7,9	2,4	2,2	0,9	1,1	[83]
72,6	13,9	8,4	3,9	Indeterminado	0,6	0,6	[84]

Tabela 4 – composição típica dos vidros *soda-lime* encontrada na literatura.

No contexto da indução termo-elétrica da não-linearidade de segunda ordem a participação desses íons desempenham papel fundamental. Estes são os principais responsáveis pela quebra de algumas ligações químicas entre Silício (Si) e Oxigênio (O) dentro da matriz formando os chamados oxigênios não-ligados (do inglês, *Nonbridging Oxygen* - NBO). Na Figura 2 tem-se uma representação tridimensional, onde é mostrada a

estrutura tetraédrica do SiO_2 com um oxigênio desbalanceado eletricamente pela quebra da ligação devido a inclusão de impurezas como íons de sódio a matriz vítrea. Nesta configuração, os NBO comportam-se como poços de potenciais para impurezas durante as conduções iônicas nos processos de polarização termo-elétrica [40].

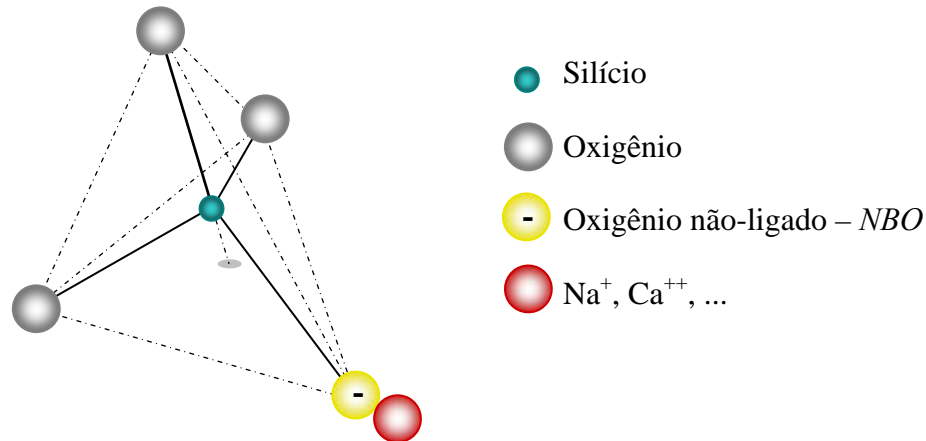


Figura 2 – representação da estrutura tetraédrica SiO_2 com a inclusão de impurezas a matriz vítrea.

Uma representação bidimensional simplificada da estrutura física de um vidro silicato hipotético é mostrada na Figura 3. Nesta fica ressaltada as contribuições das impurezas acrescentadas à matriz vítrea durante o processo de fabricação do vidro. Nas regiões de configurações mínima de energia próximas aos NBO formam os poços de potenciais.

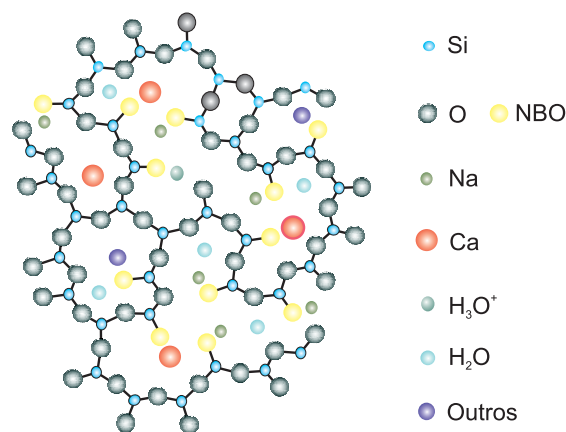


Figura 3– representação bidimensional simplificada da estrutura química de um vidro silicato.

Esses vidros quando submetidos a campo elétrico intenso e temperatura possibilitam o deslocamento dessas impurezas entre poços de potenciais na forma de uma corrente elétrica interna. As contribuições microscópicas a estas correntes induzidas podem ter várias origens. Entretanto, devido à natureza das ligações químicas, as contribuições mais relevantes devem-se as impurezas [13]. Outra contribuição pode ser atribuída à orientação de dipolos ou hiperpolarizabilidades [10]. Estas, segundo Dell e colaboradores [85], ocorrem quando os íons se movimentam em torno da estrutura tetraédrica ao qual estão

presos. Uma das principais características dessa contribuição é a ocorrência mesmo em condições de baixa energia térmica ($T < 50^\circ C \equiv 27,8meV$). Como tal movimento ocorre em condições de curta ação, é caracterizado como alinhamento de dipolos. Por outro lado, maiores temperaturas causam maiores excitações térmicas nos íons e, conseqüentemente, deslocamento relativamente grandes ($\approx 15\mu m$) [13]. Pelo fato das impurezas ocuparem regiões de mínima energia (poço de potencial), este movimento é descrito por saltos entre poços de potenciais conforme mostrado na Figura 4. Desta forma, o campo elétrico externo (E_{Ap}) e a temperatura (T) aplicados à amostra possibilitam a criação de uma assimetria na distribuição de cargas formando assim um campo elétrico efetivo (E_{DC}) no interior do meio. A representação desses campos é dada na Figura 5.

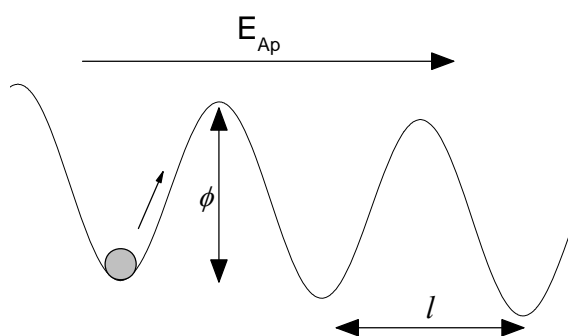


Figura 4 – representação dos poços de potenciais.

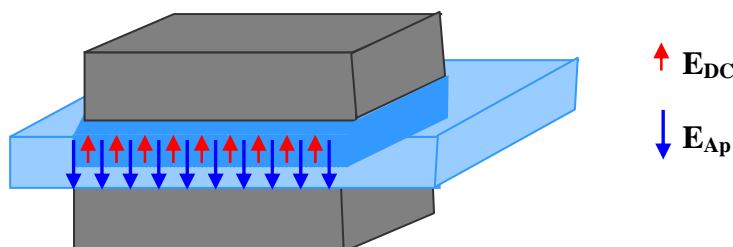


Figura 5 – representação dos campos elétricos aplicado e criado.

Na subseção seguinte esses deslocamentos iônicos são discutidos através de modelos teóricos. Além disso, serão mostrados como esses modelos propostos são aplicados aos processo termo-elétrico de polarização.

1.4.2 Modelos para condução iônica

Um fator importante para a caracterização da polarização termo-elétrica é a determinação do processo de formação de E_{DC} que é diretamente responsável pela eficiência de $\chi_{Ind}^{(2)}$. Existem na literatura diversos modelos que têm sido utilizados para caracterizar o processo termo-elétrico de polarização em vidros de sílica fundida. Os modelos teóricos propostos considerados nesta investigação [61, 70, 86-88] são, na verdade, variações do modelo proposto por Von Hippel na década de 50 [89].

Considerando de forma sucinta, o trabalho de Hippel [89] descreve a investigação da condução de elétrons devido à fotoluminescência em cristais *KBr* na presença de campos elétricos intensos. Este modelo considera o deslocamento dos elétrons no sentido contrário ao do campo elétrico aplicado, sendo neutralizados no anodo. Como consequência, deixa para trás uma distribuição de cargas positiva próxima ao catodo. Neste caso, a distribuição de cargas é representada na Figura 6-a, e o campo elétrico interno criado obedece, em primeira aproximação, distribuição dada pela relação:

$$E_{DC} = eN(x - w_0); \quad 0 \leq x \leq w_0. \quad (1.24)$$

Nesta equação e a carga do elétron, N a concentração de centros que podem liberar elétrons com a incidência de luz, x é a distância com relação ao catodo e w_0 é a espessura da distribuição de cargas na condição de estado estacionário. Esta pode ser escrita como $w_0 = \sqrt{2\varepsilon V_{ap}/eN}$, com ε sendo a constante dielétrica do cristal e V_{Ap} a diferença de potencial elétrico aplicada. É importante ressaltar que a espessura é inversamente proporcional à concentração desses centros. Segundo o modelo, cada pulso de luz cria uma distribuição laminar de cargas que se desloca na direção catodo-anodo seguindo a dinâmica dada por

$$w(t) = w_0 \tanh(t/2\tau),$$

onde t é o tempo e τ um parâmetro denominado de tempo de relaxação. Conforme Figura 6-b o campo elétrico criado apresenta um perfil triangular. A adaptação deste modelo ao processo termo-elétrico de polarização é realizada substituindo os elétrons por íons positivos e desconsiderando a ação do laser [61, 70, 86-88]. Esses íons positivos são deslocados com a ação do campo elétrico aplicado e temperatura na direção do catodo, deixando para trás uma distribuição de cargas negativa devido aos oxigênios não-ligados próxima ao anodo.

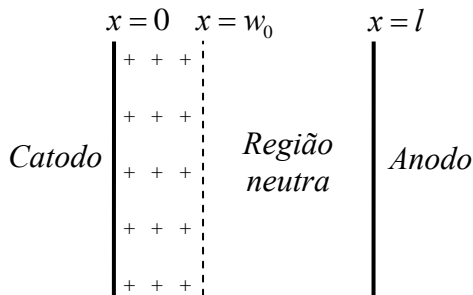


Figura 6-a – representação da distribuição de cargas no modelo proposto por Hippel.

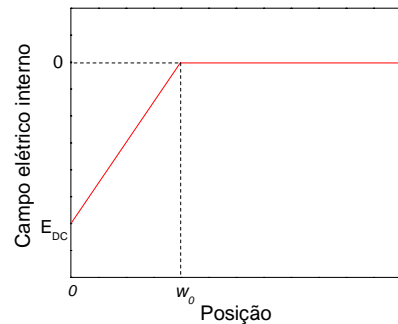


Figura 6-b – representação do campo elétrico estabelecido no cristal.

O modelo proposto por Proctor e Sutton [90] leva em consideração condução iônica sob a influência de campos elétricos externos ao meio. Este modelo descreve com boa aproximação a condução iônica dos processos de polarização em vidros de sílica fundida.

Neste modelo unidimensional é considerada a possibilidade de condução iônica de cargas positivas com densidade $p(x,t)$, negativas com densidade $n(x,t)$, além de possibilidades de recombinações dos íons durante a condução iônica. x e t representam a posição dentro da amostra e o tempo, respectivamente. Para a descrição da condição iônica em vidros de sílica fundida as cargas negativas, devido aos oxigênios não-ligados, são consideradas imóveis. Além disso, não é considerada a saída de cargas da amostra. A densidade de corrente elétrica devido ao deslocamento dos íons positivos sob a influência do campo elétrico aplicado é dada pela equação (1.25). A densidade de corrente elétrica devido ao processo de difusão, que considera o deslocamento dos íons positivos no sentido contrário ao do campo aplicado devido a um gradiente formado na distribuição é dada pela equação (1.26).

$$J_E = \mu e p E. \quad (1.25)$$

$$J_D = -eD \frac{\partial p}{\partial x}. \quad (1.26)$$

Nestas equações μ é a mobilidade dos íons positivos, E o campo elétrico aplicado e D o coeficiente de difusão. O coeficiente de difusão pode ser relacionado com a mobilidade pela relação de Nernst-Einstein: $D = \frac{k_B T \mu}{e}$. As equações (1.25) e (1.26) juntas com a equação de continuidade e a lei de Gauss fornecem o seguinte sistema de equações diferenciais acopladas:

$$\begin{cases} \frac{\partial p}{\partial t} = eD \frac{\partial^2 p}{\partial x^2} - \mu e \frac{\partial(pE)}{\partial x} + q - a \\ \frac{\partial n}{\partial t} = q - a \\ \frac{\partial E}{\partial x} = \frac{e}{\epsilon}(p - n) \end{cases}, \quad (1.27)$$

onde q é o número de íons dissociados por unidade de volume por unidade de tempo, ou seja, que conseguiram vencer as barreiras de potenciais para se deslocarem e a é o número de íons recombinados por unidade de volume por unidade de tempo.

Y. Quiquempois e colaboradores [10] resolveram o modelo proposto por Proctor e Sutton [90] no regime de potencial elétrico alto e determinaram a existência de uma tensão elétrica de limiar para formação da distribuição de cargas no processo termo-elétrico de polarização dada pela seguinte relação:

$$V_t = \frac{k_B T}{e} \ln \left[\frac{c_0(c_0 - n)}{pn} \right], \quad (1.28)$$

onde c_0 é a concentração total de cargas positivas que inclui as dissociadas e recombinadas.

Estes modelos descrevem satisfatoriamente parte dos resultados encontrados na literatura para tempos de experimento curtos [58, 65, 91]. Porém, algumas evidências experimentais não são explicadas, como por exemplo, as duas constantes de tempo observadas nas medidas de segundo harmônico em tempo real (durante a polarização) reportada por Alley e colaboradores [87]. Como forma de satisfazer os resultados quando simulados numericamente, os autores modelaram o problema considerando a entrada de íons H_3O^+ da atmosfera. Todavia, a participação destes íons na polarização ainda não é conclusiva. Em 1999 Pruneri e colaboradores [72], obtiveram resultados distintos para a não-linearidade induzida realizando o experimento em ambientes úmidos e a vácuo. Eles concluíram que a umidade ambiente proporcionava a participação desses íons no processo. Esses resultados são contestados por Chen e colaboradores [73] alegando que o ambiente externo não tem nenhuma influência na formação da não-linearidade de segunda ordem induzida, questionando os procedimentos experimentais de Pruneri. Contudo, é conhecido que a região onde é criado assimetria de cargas é constituída por cargas positivas e negativas [92]. Além disto, simulações numéricas de Quiquempoys e colaboradores [65, 91] considerando a participação de íons H_3O^+ , corroboram as suas observações experimentais. A dinâmica destas simulações mostra a existência de um tempo característico mínimo no qual a participação dos íons H_3O^+ não é relevante [58, 65, 91]. Após este tempo, os íons participam do processo alterando inclusive o perfil do campo elétrico E_{DC} induzido, deixando de ser triangular, desviando-se assim do resultado descrito pela equação (1.24).

O modelo proposto por Liu e Zhang [2] para justificar a estabilidade de $\chi_{Ind}^{(2)}$ em vidros silicato também leva em consideração a participação dos íons H_3O^+ . O deslocamento das impurezas forma um campo elétrico intenso na região sob anodo, conforme mostrado na Figura 7-a. Para vidros de sílica fundida, onde a concentração de impurezas é baixa, esses valores são de $\approx 10^7 Vcm^{-1}$ para o campo elétrico e $\approx 5\mu m$ para profundidade da região não-linear. Este campo induz a criação de íons H_3O^+ devido a reações químicas entre $\equiv Si - OH$ com H_2O , conforme equação (1.29). Forças eletrostáticas deslocam os íons H_3O^+ na direção do catodo do campo elétrico aplicado conforme Figura 7-b. Moléculas de H_2O do ar entram na amostra e reagem com a rede de sílica formando $\equiv Si - OH$, conforme equação (1.30). Estas moléculas reagem com H_2O e

produzem H_3O^+ de acordo com equação (1.29). Os íons de H_3O^+ produzidos formam uma camada de cargas positivas entre o eletrodo positivo e a camada negativa de cargas previamente criada, conforme Figura 7-c.

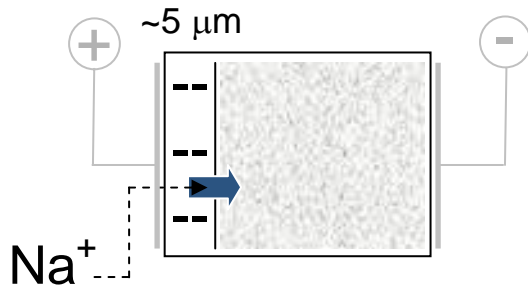
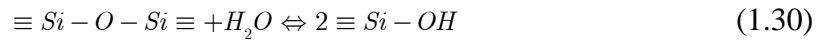
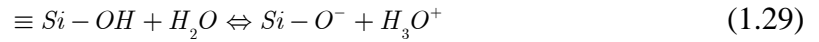


Figura 7-a – distribuição de cargas em vidros com baixa concentração de impurezas no início da polarização.

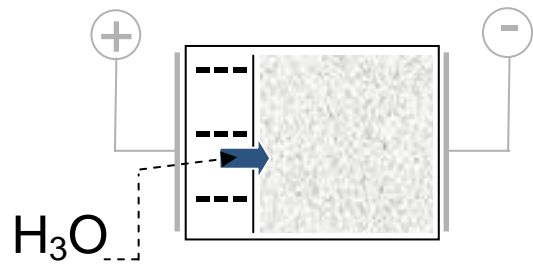


Figura 7-b – criação de íons H_3O^+ devido ao campo elétrico intenso e o deslocamento desses íons na direção do campo elétrico aplicado.

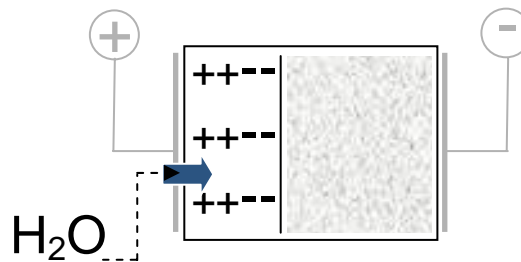


Figura 7-c – entrada de moléculas de água do ambiente na amostra, e a criação de íons H_3O^+ pela reação com a matriz e ação do campo elétrico interno.

Esta configuração de cargas induz um campo elétrico intenso na região entre as camadas: há uma distribuição positiva devida aos íons H_3O^+ e uma negativa formada pelos NBO. Tal campo ioniza os oxigênios não-ligados presentes nessa região, formando íons positivos e a seguinte distribuição de cargas: íons H_3O^+ , que são positivos e podem se deslocar distâncias relativamente grandes; íons positivos imóveis, devido aos NBO ionizados; íons negativos imóveis devido aos NBO; e ao lado desta tem-se uma região neutra formada pelas impurezas e a rede SiO_2 . Esta configuração de cargas formada é mostrada na Figura 8. Tal configuração é estável, pois os íons positivos móveis da região carregada positivamente não se deslocam em direção à região negativa devido à repulsão coulombiana dos íons imóveis carregados positivamente. O mesmo acontece com as impurezas presentes na região neutra. A estabilidade desta distribuição de cargas também pode ser compreendida com o modelo de Goudbout e Lacroix [10], onde é considerado que a configuração de cargas formada é apenas pelos íons H_3O^+ presentes na amostra e aos

oxigênios não-ligados. Não é considerada entrada de íons da atmosfera nem tampouco as ionizações. A configuração de cargas formada é mostrada na Figura 7-b. A estabilidade desta configuração de cargas se deve aos íons H_3O^+ , pois estes possuem mobilidade e difusão cerca de três ordens de grandeza menor [2] que os íons de sódio, o que dificulta a migração desses íons em direção a camada de *NBO*, e impede, devido a repulsões coulombianas, a migração de impurezas da região neutra. Ambos os modelos prevêem a possibilidade de induzir uma não-linearidade de segunda ordem estável. Os fatores fundamentais que contribuem para a formação eficiente desta não-linearidade nos vidros de sílica são: a baixa concentração de impurezas e a alta resistividade elétrica. Estes fatores possibilitam a indução de baixa corrente elétrica. Nos vidros *soda-lime*, onde a concentração de impurezas é grande, a intensa corrente elétrica induzida provoca aumento da temperatura localizado, podendo levar a um processo catastrófico devido à dependência com a temperatura da densidade de corrente induzida [13]. Este é um processo que ocorre pontualmente na amostra. Para aplicações práticas em dispositivos fotônicos estes pontos de ruptura nos materiais devem ser evitados, pois eles podem se tornar pontos de espalhamento dentro do material.

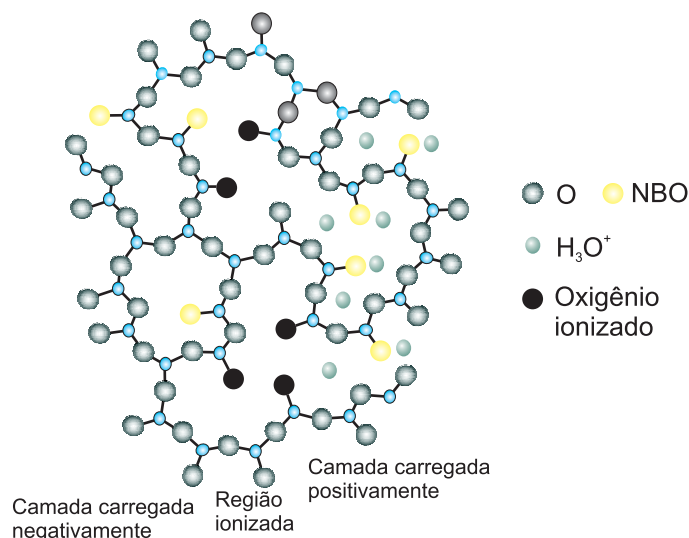


Figura 8 – representação bidimensional da estrutura de um vidro silicato com baixas concentrações de impurezas após a polarização.

Com o intuito de atender as necessidades experimentais a serem desenvolvidas nesse trabalho investigando as propriedades da corrente elétrica induzida em vidros *soda-lime*, um modelo alternativo de condução iônica foi utilizado [93]. Este modelo permite relacionar a densidade de corrente elétrica induzida com alguns parâmetros possíveis de serem controlados ou medidos durante os experimentos. Embora o modelo tenha sido desenvolvido para cristais, são aplicáveis a vidros *soda-lime* [93]. No limite de campos

elétricos intensos $E_R\alpha \approx k_B T$, a densidade de corrente elétrica (J) é dada pela equação (1.31) [94]:

$$J = J_0 \exp\left[-(\phi - E_R\alpha)/k_B T\right]; \quad \alpha = ql/2, \quad (1.31)$$

onde J_0 é uma constante que depende do meio; k_B a constante de Boltzmann ($8,617 \times 10^{-5} eVK^{-1}$); T a temperatura em Kelvin (K); ϕ a altura da barreira de potencial entre poços em condições de campo aplicado nulo, que também pode ser interpretada como sendo a energia que mantém a impureza ligada ao oxigênio desbalanceado eletricamente [95]; E_R o campo elétrico resultante; q a carga do íon; e $2l$ a distância entre poços de potencial. O produto $E_R ql$ corresponde ao trabalho realizado sobre os íons no seu deslocamento de l ; e a energia de ativação efetiva (E_{At}) é dada por $\phi - E_R ql/2$. Os parâmetros ϕ e l estão representados na Figura 4. Segundo este modelo, a energia de ativação medida (E_{At}) depende do campo elétrico resultante, além da energia mínima do poço para campo elétrico externo nulo (ϕ).

1.4.3 Polarização termo-elétrica em vidros *soda-lime*

A polarização termo-elétrica em vidros *soda-lime* é qualitativamente semelhante aos processos em sílica fundida, entretanto apresenta algumas peculiaridades. Dentre elas está a participação relativa de cada espécie iônica na corrente elétrica induzida e na formação do campo interno. Isto é atribuído as diferenças entre as mobilidades e os coeficientes de difusão desses íons. A mobilidade e o coeficiente de difusão dos íons Ca^{++} e H_3O^+ são pelo menos uma ordem de grandezas menores que os respectivos parâmetros dos íons de sódio. Foi mostrado recentemente por An e Fleming [80], que a formação de E_{DC} nos vidros *soda-lime* é devido a migração de pelo menos duas espécies iônicas. É mostrada evidência experimental do descolamento de Na^+ e Ca^{++} . Resultados semelhantes para a distribuição iônica espacial também foram mostrados por outros autores [28, 96, 97]. Embora no trabalho de An e Fleming [80] não seja apresentada evidência da entrada e deslocamento de íons H_3O^+ , é conhecido que estes podem participar do processo [83, 96]. A Figura 9 é um esboço qualitativo da distribuição espacial das cargas demonstrada por An e Fleming [80] após a polarização em vidros *soda-lime*. Observa-se que os íons de sódio deslocam-se distâncias relativamente grandes dentro da amostra $\approx 10\mu m$, enquanto que para os íons de cálcio este movimento é limitado a uma região de $\approx 2\mu m$ abaixo do anodo. Verificou-se também que o deslocamento dos íons de sódio permitia que esses fossem

oxidados fora da amostra na interface eletrodo/amostra próxima ao catodo [28, 29, 68]. Isto deixava toda assimetria na distribuição de carga localizada próximo ao anodo, com os íons de cálcio criando uma barreira de potencial. Conforme os autores mostraram, a configuração formada pelos íons de cálcio é estável, pois mantendo a temperatura do meio maior que a da polarização com o campo elétrico aplicado nulo, apenas os íons de sódio foram redistribuídos. Um esboço desta redistribuição iônica é dado na Figura 9-b. A barreira formada pelos íons de cálcio permaneceu praticamente a mesma. Esta diferença no comportamento dos íons se deve aos seus coeficientes de difusão e explica as duas constantes de tempo normalmente observadas quando analisando a dinâmica da não-linearidade induzida em vidros *soda-lime* após a polarização [13, 29].

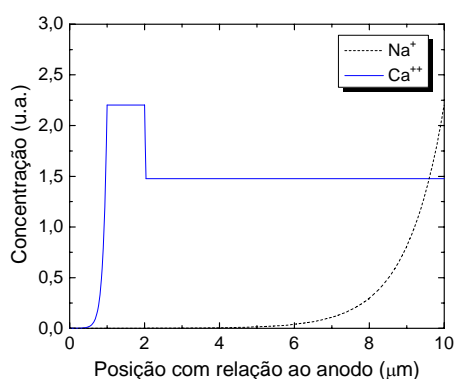


Figura 9-a – esboço representando o resultado experimental da literatura que mostra a distribuição iônica após a polarização em vidros *soda-lime*.

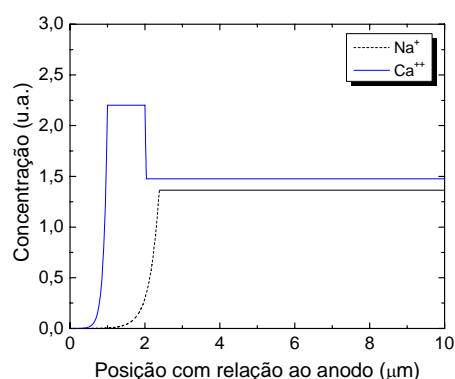


Figura 9-b – configuração iônica após amostra ser mantida em alta temperatura e sem campo elétrico aplicado.

Como pôde-se observar, o tamanho da região onde é criada a distribuição de cargas usando o procedimento típico de polarização termo-elétrica [9] está na ordem de $\approx 2\mu m$. Porém, Garcia e colaboradores [13] adotaram um procedimento diferente, no qual a tensão elétrica é aumentada em passos limitando a corrente elétrica induzida a valores inferiores a 1mA. Os parâmetros experimentais usados foram semelhantes aos dos experimentos de An e Fleming [80], $10kVcm^{-1}$ em $300^{\circ}C$, sendo que o tempo de experimento foi de 12h. Com isto obteve-se uma região com ausência de cálcio em torno de $18\mu m$, cerca de 6 vezes maior que a obtida usando o procedimento convencional. A região onde é criada a distribuição de cargas é restrita a alguns micrômetros do anodo porque nos primeiros instantes da polarização o campo elétrico aplicado é uniforme ao longo da amostra, e como os íons de sódio apresentam maior mobilidade, são deslocados na direção do campo formando rapidamente uma região com ausência desses íons próximo ao anodo. Com isto, é criado um campo elétrico no meio em oposição ao aplicado cessando o movimento iônico.

Embora o modelo desenvolvido por Goudbout e Lacroix [10] tenha sido para vidros que possuem baixas concentrações de impureza considerando o movimento de íons de sódio e H_3O^+ , este modelo pode ser usado para descrever de forma qualitativa a distribuição iônica em vidros *soda-lime*. Considerando o movimento de íons de sódio e cálcio ao invés de sódio e H_3O^+ , a distribuição iônica é semelhante à mostrada na Figura 9. Essa análise é bastante aproximada porque não é levado em conta o movimento dos íons H_3O^+ . No trabalho de Krieger e Lanford [96], onde foi estudado transporte de íons de sódio e cálcio em vidros *soda-lime*, mostrou-se que a quantidade de carga elétrica passando pelos eletrodos é praticamente a mesma quantidade de íons de sódio deslocada da região próxima ao anodo. Daí, parâmetros determinados por medidas de corrente elétrica trazem informações basicamente dos íons de sódio.

A estabilidade da não-linearidade induzida em vidros *soda-lime* apresenta comportamento distinto dos observado em sílica fundida. Observa-se experimentalmente que a intensidade do segundo harmônico com a amostra sujeita a bombeamento intenso apresenta um decaimento exponencial de segunda ordem [13, 29]. Baseado no resultado de An e Fleming [80] esboçado na Figura 9-b pode-se sugerir que a constante de tempo rápida deve estar relacionada com a redistribuição dos íons de sódio, enquanto que a lenta associada aos íons de cálcio. Na análise de decaimento temporal que não depende exponencialmente do tempo, normalmente é usada a seguinte função conhecida como exponencial deformada [29, 73, 98]:

$$f(t) = I_0 \exp \left[- \left(\frac{t}{\tau} \right)^\beta \right],$$

onde t é o tempo, I_0 a intensidade inicial, τ o tempo médio de relaxação e β um parâmetro que leva em consideração o desvio que a função tem de uma exponencial simples. Os limites desta função são discutidos no apêndice III.

Neste capítulo foram fornecidas informações suplementares sobre conceitos relacionados aos trabalhos desenvolvidos nesta dissertação. Inicialmente, uma breve apresentação de pontos relevantes de óptica não-linear foram introduzidos para dar suporte à investigação apresentada. Seguindo foram mostrados alguns resultados relevantes de processos envolvendo não-linearidade de segunda ordem em meios amorfos. Modelos de condução iônica em vidros são mostrados dando suporte aos resultados encontrados na literatura sobre polarização termo-elétrica em meios amorfos volumétricos. Alguns resultados desses

processos relacionados aos vidros *soda-lime* são discutidos considerando a instabilidade da não-linearidade induzida nesses vidros. Desta forma foram levantadas as principais características da polarização em vidros *soda-lime* que serão objetos de investigação neste trabalho. No capítulo seguinte serão apresentados os resultados das investigações sobre a dinâmica da polarização termo-elétrica em vidros *soda-lime*.

Capítulo 2

2.1 Introdução

O procedimento termo-elétrico de indução de não-linearidade de segunda ordem em vidros apresentado por Myers e colaboradores [34] induziu $\chi_{ind}^{(2)}$ com valores comparáveis aos de cristais, como por exemplo, o Niobato de Lítio ($LiNbO_3$). Este processo de polarização, denominado de *poling*, tem sido empregado em diversos materiais, tais como as fibras ópticas [22], os polímeros [23], além de diversas matrizes vítreas [9, 12-21]. O mecanismo da polarização termo-elétrica não é completamente caracterizado, todavia, é unanimidade para a explicação da origem desse fenômeno a dependência de uma redistribuição espacial de cargas elétricas no meio. Estas cargas elétricas são devidas a migração de íons alcalinos e/ou orientação de dipolos [10, 11] sob ação do campo elétrico externo e temperatura. A não-linearidade de segunda ordem induzida é definida como $\chi_{Ind}^{(2)} = 3\chi^{(3)}E_{DC} + NL(E)\beta_{eff}$ [10, 74], onde o primeiro termo está relacionado com a criação do campo elétrico interno pelo deslocamento de impurezas, e o segundo é a contribuição da orientação de dipolos. A distribuição espacial de cargas devido à migração de impurezas dá

origem a um campo elétrico intenso na ordem de $10^7 Vcm^{-1}$ numa estreita região de 5 a $10\mu m$ da amostra logo abaixo do anodo .

A experiência tem mostrado que não só o tipo do material a ser induzida a não-linearidade é relevante para a sua eficiência. A combinação entre o tipo do material e o procedimento da polarização é também fundamental [13, 27, 99]. Os procedimentos típicos de polarização para sílica fundida (Suprasil, Herasil) encontrados na literatura [9, 58, 68] utilizam uma faixa relativamente restrita de valores de parâmetros como temperatura, campo elétrico aplicado e tempo de duração dos procedimentos. Estes parâmetros são os mais relevantes na determinação do valor final da não-linearidade induzida. O campo elétrico externo intenso está entre $30 \leq E_{Ap} \leq 40 kV/cm$, para amostras com aproximadamente 1,0 mm de espessura. Este campo elétrico é aplicado nas amostras enquanto elas são mantidas dentro de fornos com temperaturas entre 250 e 350°C, por tempos entre 15 e 90min. Após este período a amostra é resfriada até a temperatura ambiente mantendo o campo externo aplicado. Este procedimento permite a indução de não-linearidades na ordem de $\sim 1,0$ pm/V em meios com baixas concentrações de impurezas [9, 91].

Entretanto, vidros com altas concentrações de modificadores de rede, como os *soda-lime*, onde Na^+ e Ca^{++} compõe a matriz vítrea na mesma ordem de grandeza que os formadores de rede (Si^{4+}), o mesmo procedimento não apresentam os resultados satisfatórios da sílica fundida. Garcia e colaboradores [13] estudando o processo de polarização em vidros *soda-lime* concluíram que o procedimento típico não pode ser aplicado diretamente devido à intensa corrente elétrica induzida. Isto é uma consequência da baixa resistividade [100] dos vidros *soda-lime* quando comparada com a da sílica fundida [82] que chega a ser cerca de 8 ordens de grandeza menor. Utilizando procedimento alternativo para a polarização foi reportado a indução de não-linearidade em vidros *soda-lime* [13]. Entretanto a não-linearidade induzida não era estável, apresentado um decaimento rápido com o tempo que é acelerado expondo a amostra continuamente a radiação infravermelha. Resultado semelhante foi obtido por Qiu e colaboradores [29], onde os autores mostraram que a estabilidade do SH é fortemente influenciada pela temperatura. Quanto maior a temperatura menos instável é a não-linearidade induzida. Além disso, os autores observaram a formação de uma textura branca na face da amostra em contato com o catodo após o procedimento. Esta textura foi atribuída à saída de íons da amostra, e a conseqüente neutralização. Recentemente, An e Fleming [80] apresentaram evidências experimentais de que o decaimento rápido observado nas medidas de SH deve

estar relacionado com a redistribuição de íons de sódio, enquanto que a lenta com os íons de cálcio. Isto se deve a diferença entre os coeficientes de mobilidade e difusão desses íons, já que para os íons de sódio esses coeficientes são pelo menos uma ordem de grandeza maior que dos íons de cálcio [101, 102]. Embora os resultados indiquem uma instabilidade grande de $\chi_{Ind}^{(2)}$, já foi demonstrada a possibilidade de fabricação de guias de ondas planares em vidros *soda-lime* com o processo termo-elétrico de polarização [55, 97].

Apesar dos inúmeros trabalhos sobre polarização termo-elétrica encontrados na literatura específica, a dinâmica do processo de polarização em vidros *soda-lime* ainda não está caracterizada. Este trabalho tem por objetivo investigar esta dinâmica. O aparato experimental foi idealizado visando permitir acessos em tempo real a parâmetros relevantes durante o procedimento de polarização. Informações como contribuições de diferentes espécies iônicas durante a polarização, contribuição da orientação de dipolos e do movimento iônico na indução de $\chi^{(2)}$. Neste capítulo serão apresentados os aparatos experimentais utilizados durante as investigações. Serão feitas caracterizações das contribuições relevantes nesses processos. Durante as investigações observou-se que, sob certas circunstâncias de polarização, as amostras apresentavam uma eletroluminescência violeta. A partir do estudo desta eletroluminescência foi verificado que existem diferentes espécies iônicas participando na corrente elétrica induzida, sendo que apenas algumas contribuem na indução da não-linearidade de segunda ordem. Foram determinadas as energias de ativação desses íons, as distâncias médias de salto entre os poços de potencial e curvas de limiar para movimentação iônica e a indução de $\chi^{(2)}$.

2.2 Procedimentos Experimentais

As amostras de vidros *soda-lime* utilizadas nessas investigações tinham as seguintes dimensões típicas $25,0 \times 40,0 \times 1,0 \text{ mm}^3$. Todas de um mesmo fabricante (Bioslide®) e, preferencialmente de uma mesma remessa. Para as nossas investigações utilizamos a composição típica de vidros *soda-lime* conforme mostrado na Tabela 5 [84]. A incerteza na determinação da concentração das amostras é compensada uma vez que os resultados são comparativos. Além disso, a reprodutibilidade dos resultados foi garantida utilizando amostras de diferentes fabricantes (Perfecta® e Bioglass®). Durante os procedimentos procurou-se manter as amostras tão limpas quanto fornecidas pelo fabricante. Desta forma foi minimizado possíveis correntes elétricas superficiais devido à contaminação externa da amostra [96].

Componente	Quantidade (%)
SiO_2	72,6
Na_2O	13,9
CaO	8,4
MgO	3,9
K_2O	0,6
Outros	0,6

Tabela 5 – composição típica dos vidros soda-lime [84].

Na Tabela 6 é mostrada a dependência do índice de refração com os comprimentos de onda [100].

Comprimento de onda (nm)	Índice de refração
589,3	1,523
1000	1,511
2000	1,499

Tabela 6 – índices de refração e os respectivos comprimentos de onda para vidros soda-lime [84]

A Tabela 7 mostra algumas propriedades relevantes dos vidros *soda-lime* [100]. Por completeza é mostrado também para sílica fundida [82].

Parâmetro	<i>Soda-lime</i>	Sílica fundida
Temperatura de transição (°C)	695-730	1665
Temperatura de recozimento (°C)	514-550	1120
Ponto p/ alívio de tensões (°C)	470-515	1025-1070
Constante dielétrica (@1MHz)	7,20-7,75	3,70-3,85
Resistividade (Ω / cm)	$\sim 10^{10}$	$\sim 10^{18}$

Tabela 7 – algumas propriedades relevantes dos vidros *soda-lime* [100] e da sílica fundida [82].

2.2.1 Procedimentos de polarização termo-elétrica

O diagrama esquemático do aparato experimental utilizados nas investigações é representado na Figura 10. As amostras foram mantidas fixas entre dois *eletrodos de aço-inox* com dimensões $1,0 \times 3,0 cm^2$. As faces em contato com as amostras foram mantidas polidas com rugosidade $\sim 0,5 \mu m$. Foram utilizados dois sistemas de aquecimento. No primeiro, o conjunto amostra e eletrodos colocados em um forno mufla (*EDG3000*) com aquecimento em rampa com temperatura de até $1200^\circ C$. O segundo sistema, como mostrado na Figura 10, foi composto por dois elementos resistivos acoplados aos eletrodos. Esses elementos resistivos foram protegidos por cilindros de cerâmica *Marcor®* com 1,0 mm de espessura. Esta proteção garantiu completo isolamento elétrico entre a alta tensão do eletrodo e a alimentação dos elementos resistivos. O controle da temperatura foi realizado através da variação da tensão elétrica aplicada nesses resistores. Este sistema permitiu variações entre temperatura ambiente e $\sim 240^\circ C$. Um termopar tipo *N* foi utilizado

para as medidas de temperatura dos eletrodos. As diferenças de potenciais elétricos do termopar medidas por um multímetro *Agilent 3441A (M1)* foram convertidas em temperatura baseado na curva de resposta do termopar fornecida pelo fabricante.

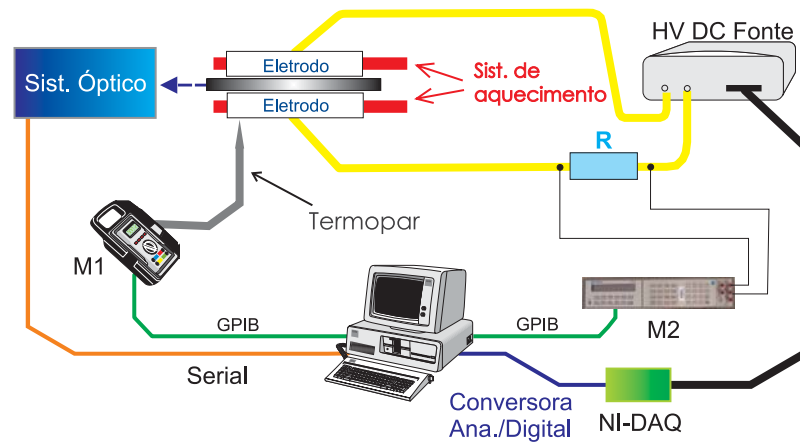


Figura 10 – aparato experimental para aplicação e monitoramento da dinâmica do processo termo-elétrico de polarização.

Uma fonte de alta tensão *Glassman* – modelo *EH5P20L* com controle independente da corrente (0 a 25mA) e de tensão elétrica (0 a 5kV) foi utilizada como fonte de tensão elétrica. Este equipamento permite controlar os parâmetros de saída (tensão e corrente elétrica) através de diferença de potencial elétrica externa na faixa de 0 - 10V . A alta tensão foi aplicada nas amostras através de um resistor R ($15\text{k}\Omega$) em série com o circuito. O acompanhamento da dinâmica da corrente elétrica induzida nas amostras foi realizado através da medida da diferença de potencial elétrica sobre o resistor por um multímetro *HP 3457A (M2)*. A definição do valor de resistência foi baseada na faixa de leitura de tensão do multímetro *HP 3457A* e no tempo de resposta do sistema. O tempo de resposta foi estimado considerando um circuito RC onde a amostra e os eletrodos desempenham a função de um capacitor de placas paralelas. Considerando a constante dielétrica como $7,5$ [100] a capacitância foi estimada em $\sim 20\text{pF}$. Assim, tem-se uma constante de tempo da ordem de $0,3\mu\text{s}$. Rotinas desenvolvidas em linguagem de programação *Labview* foram utilizadas para os controles dos equipamentos e aquisição de dados. Os multímetros $M1$ e $M2$ foram controlados através da porta GPIB, enquanto a fonte de alta tensão foi controlada através de uma placa conversora analógico-digital (NI PCI-6221/CB-68LP, da National Instruments). A versatilidade do conjunto *Labview* e conversora analógico-digital permitiu um alto grau de liberdade no controle da fonte de alta tensão.

Um sistema óptico foi também utilizado para adquirir a eletroluminescência emitida pela amostra durante o procedimento de polarização. As configurações do sistema óptico utilizadas são mostradas nas Figura 11-a e b, respectivamente. A montagem da

Figura 11-a foi utilizada para caracterização espectral da eletroluminescência; enquanto a configuração da Figura 11-b foi utilizada para medição da intensidade da luminescência total. Neste caso, a eletroluminescência foi adquirida diretamente pela fotomultiplicadora. Uma lente plana cilíndrica com distância focal 8cm foi utilizada para coletar a radiação. Na Figura 11-a, a eletroluminescência foi focalizada na fenda de um monocromador (*McPherson*, 0,67m com resolução 0,1nm). O sinal foi modulado através de um modulador mecânico SR-540 (*chopper*) e detectado pela fotomultiplicadora tipo S-20, com resposta espectral na região de 200-830nm, ou *Hamamatsu* H957-08, com resposta na região espectral 185-940 nm. No aparato experimental da Figura 11-b toda a radiação foi focalizada diretamente na fotomultiplicadora. O sinal elétrico gerado pela fotomultiplicadora foi amplificado por um *Lock-in* (*Stanford SR-530*) e adquirido via computador através de rotinas desenvolvidas em *Labview*.

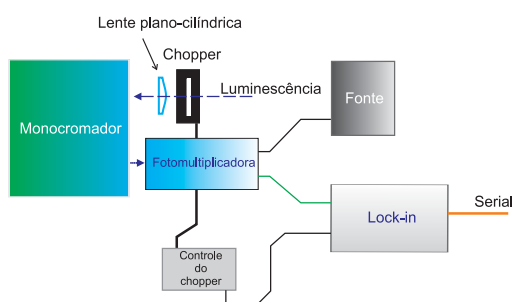


Figura 11-a – aparato experimental óptico para medidas espectrais.

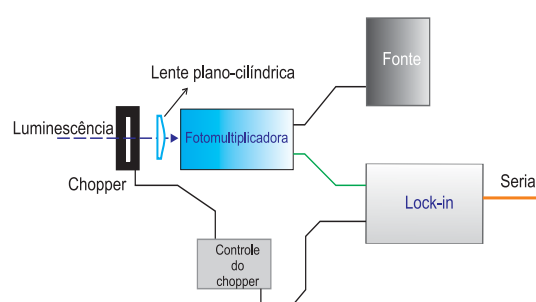


Figura 11-b – aparato experimental óptico para medida da intensidade da eletroluminescência.

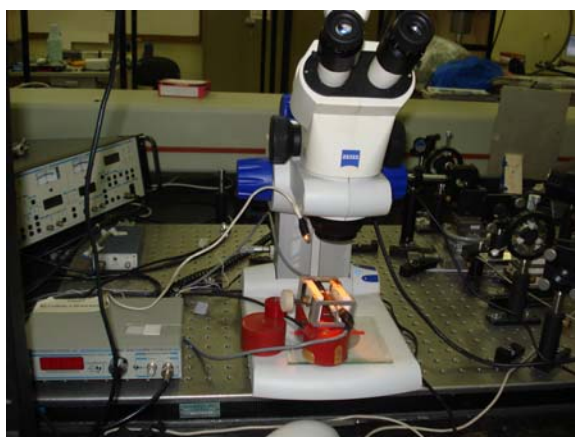


Figura 11-c – montagem experimental para fotografar a eletroluminescência emitida durante o processo de polarização.

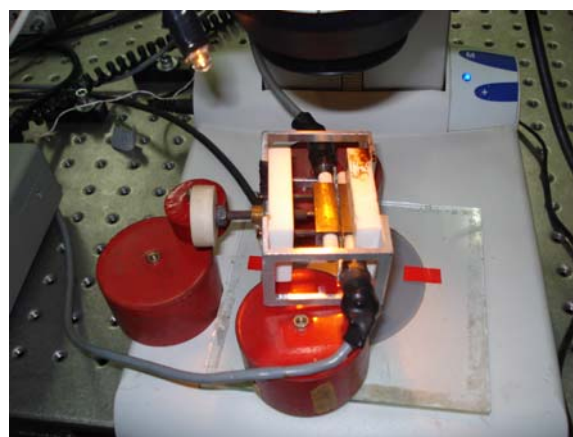


Figura 11-d – detalhe da Figura 11-c.

Numa terceira configuração, mostrada nas figuras c e d, o sistema foi monitorado com um microscópio.

Na subseção seguinte é apresentado o aparato experimental usado na determinação da não-linearidade de segunda ordem induzida.

2.2.2 Determinação da não-linearidade induzida – franjas de Maker

A técnica de franjas de Maker discutida no apêndice II foi utilizada para determinar a não-linearidade de segunda ordem induzida. O aparato experimental óptico representado na Figura 12 possibilita a realização de medidas de segundo harmônico em função do ângulo de incidência. Um laser *Nd-YAG* operando no regime *Q-Switched* (1kHz) e *Mode-Locked* (100MHz) – *QSML*, com potência média $\approx 900mW$ foi utilizado como fonte de bombeamento. O feixe possui distribuição gaussiana TEM_{00} . Placa de meia onda ($\lambda/2$) – para orientar a polarização do feixe do laser. Os espelhos de ouro, EO, foram usados para guiar o feixe de bombeamento. A lente biconvexa com distância focal 10cm (l_1) focalizou o bombeamento na amostra. Esta foi posicionada em um goniômetro para medidas do ângulo de incidência com precisão de 0,5'. Os sinais fundamental e segundo harmônico foram direcionados à fotomultiplicadora através da lente biconvexa com distância focal 15cm (l_2). Filtrou-se o bombeamento usando espelho f_1 refletindo mais de 95% na região 510-560nm com alta transmissão em 1064nm e filtro passa banda (f_2) em 532nm com largura espectral $\Delta\lambda = 30nm$. Usou-se a fotomultiplicadora tipo S-20 (*FM*) para detectar o SH, sendo o sinal elétrico gerado amplificado por um *Lock-in* (*SR-530*) e aquisição por computador através de rotinas desenvolvidas em *Labview*. Utilizou-se as íris apenas para facilitar realinhamentos do aparato.

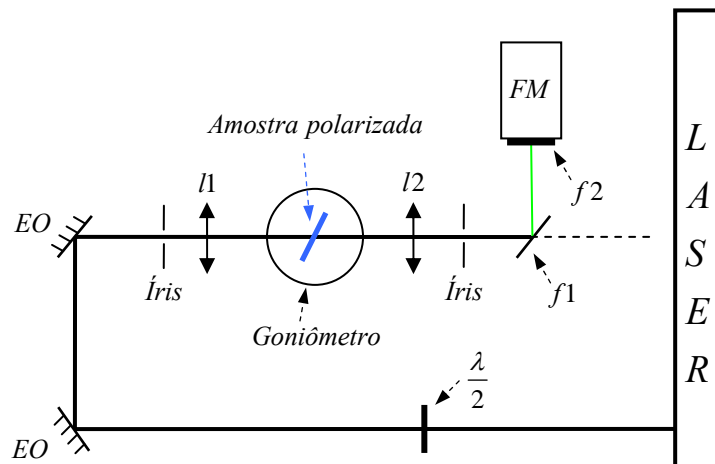


Figura 12 - representação do aparato experimental óptico utilizado para medir intensidades de segundo harmônico em função do ângulo de incidência.

Na seção seguinte são apresentados os resultados relacionados com a corrente elétrica induzida.

2.3 Caracterização da corrente elétrica induzida

A caracterização da corrente elétrica induzida é um fato importante para o entendimento do processo termo-elétrico de polarização. Conforme mostrado no capítulo 1, num modelo simplificado de condução iônica, a densidade de corrente elétrica está relacionada com a energia de ativação das impurezas presentes no meio e a energia térmica pela seguinte relação:

$$J = J_0 \exp\left[-E_{At}/k_B T\right], \quad (2.1)$$

onde

$$E_{At} = \phi - E_R q l / 2 = \phi - E_R \alpha . \quad (2.2)$$

Foram realizadas medidas de corrente elétrica induzidas com o aparato experimental representado na Figura 10 usando dois procedimentos: no primeiro, o campo elétrico aplicado foi mantido constante e a temperatura variada de ambiente até um valor máximo T_{Max} ; no segundo, a temperatura foi mantida constante e o campo elétrico variado linearmente de zero até um valor máximo E_{Max} . As Figura 13- a e b mostram resultados típicos, onde na Figura 13-a utilizou-se o primeiro procedimento com $E_{Ap} = 8kVcm^{-1}$ e $T_{Max} \approx 215^\circ C$, e na Figura 13-b o segundo procedimento com $T_{Max} = 230^\circ C$ e $E_{Max} = 6,4kVcm^{-1}$. As curvas vermelhas nestas figuras representam os ajustes da expressão (2.1) aos resultados experimentais. Com isto determinou-se na Figura 13-a uma energia de ativação de 0,96eV. Pela simplicidade do modelo, os dados utilizados no ajuste desta figura foram os que apresentaram dependência exponencial com o inverso da temperatura. O modelo adotado não prevê a saturação na corrente elétrica com o aumento da temperatura. Esta saturação pode estar relacionada com a taxa de aumento da temperatura que neste ponto de saturação é menor que no início da medida e com o enfraquecimento do campo elétrico resultante pelo campo elétrico criado internamente com a formação da região de distribuição de cargas próxima ao anodo. A variação temporal da temperatura é mostrada na Figura 14-a. A temperatura a qual se tem o máximo da corrente elétrica observado na Figura 13-a é dependente do campo elétrico aplicado. Foi realizado um conjunto de medidas com procedimento semelhante ao desta figura, com temperatura máxima $\sim 180^\circ C$ e um valor de campo elétrico diferente em cada medida, assim como se utilizou uma amostra nova. Conforme Figura 13-c, para $0 < E_{Ap} < 4kVcm^{-1}$ a temperatura onde ocorre o máximo da corrente elétrica aumenta com E_{Ap} , deixando de variar para $E_{Ap} > 4kVcm^{-1}$. Este resultado sugere que no primeiro intervalo de campo elétrico o máximo é devido ao

enfraquecimento do campo elétrico resultante pelo campo elétrico criado internamente. Já no segundo intervalo, a saturação deve estar relacionada com a redução da taxa de aumento da temperatura. Com o ajuste do modelo aos resultados experimentais da Figura 13-b encontrou-se $\phi = 0,52eV$ e $\alpha = 0,4\mu m$. Os resultados para este tipo de medida mostram boa concordância com o modelo adotado para campos elétricos menores que $10kVcm^{-1}$. Observou-se que valores maiores que este induziam uma corrente elétrica muito intensa que, devido a um aumento da temperatura, dava origem ao processo catastrófico reportado por Garcia e colaboradores [13] e descrito no capítulo 1.

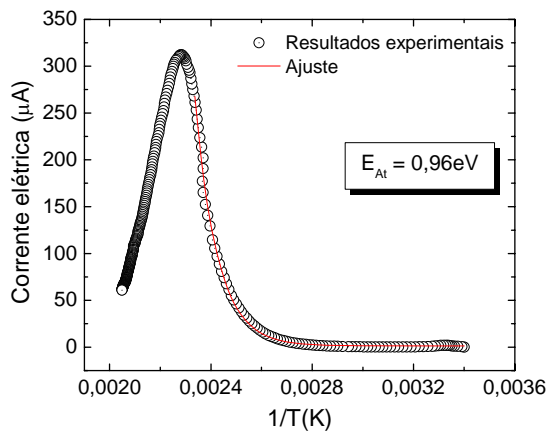


Figura 13-a – dependência da corrente elétrica induzida com a temperatura. Campo elétrico aplicado $8kVcm^{-1}$ e temperatura entre $20-215^{\circ}C$.

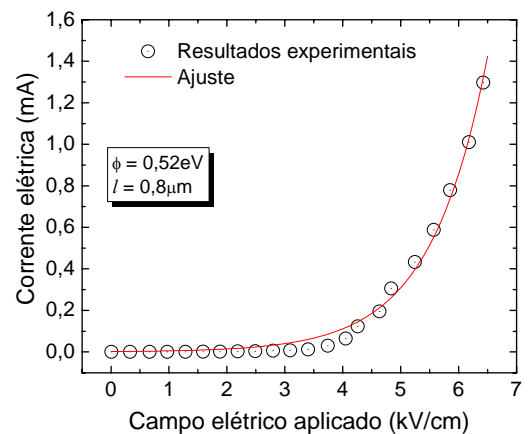


Figura 13-b – dependência da corrente elétrica induzida com o campo elétrico aplicado. $T = 230^{\circ}C$ e $E_{Max} = 6,4kVcm^{-1}$.

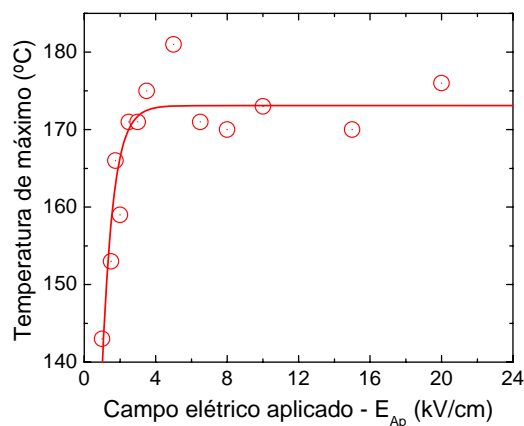


Figura 13-c – dependência da temperatura de máximo da corrente elétrica induzida em função do campo elétrico aplicado. Em cada medida a temperatura máxima foi $\sim 180^{\circ}C$. A curva mostrada é apenas para guiar os olhos.

Além da condução iônica, a orientação de dipolos pode apresentar contribuições à corrente elétrica medida. De acordo com a referência [85], e revisão bibliográfica realizada no capítulo 1, a orientação de dipolos é um processo de baixa energia que ocorre em

temperaturas inferiores a 50°C. Na Figura 14-b é mostrado um resultado típico da corrente elétrica medida neste intervalo de temperatura sugerindo que essa contribuição à corrente elétrica induzida é devido à orientação de dipolos. A possibilidade de transientes elétricos não foi considerada devido à reprodutibilidade dos resultados, e por sua largura temporal. Na polarização foi aplicado um campo elétrico de 10kV/cm com a variação da temperatura entre ambiente e $\approx 215^\circ C$. Observa-se que a corrente elétrica atribuída à orientação de dipolos apresenta uma contribuição pequena quando comparada com a corrente elétrica atribuída ao movimento iônico, mostrada na Figura 14-a. Foi observado ainda que esta contribuição é fortemente dependente da composição vítrea. A mesma contribuição foi medida em filmes finos de vidros fósforo-silicato dopados com íons de sódio sobre substratos de silício, sendo um resultado típico mostrado na Figura 14-c. Neste caso $E_{Ap} = 20kVcm^{-1}$ e a temperatura foi variada entre ambiente e $\sim 220^\circ C$. Podem-se observar nesta figura contribuições relativamente altas da corrente elétrica que supostamente é devido à orientação de dipolos quando comparado com o movimento iônico. Esses filmes foram depositados pela técnica de deposição por chama hidrolisada (“flame hydrolysis deposition”) [103].

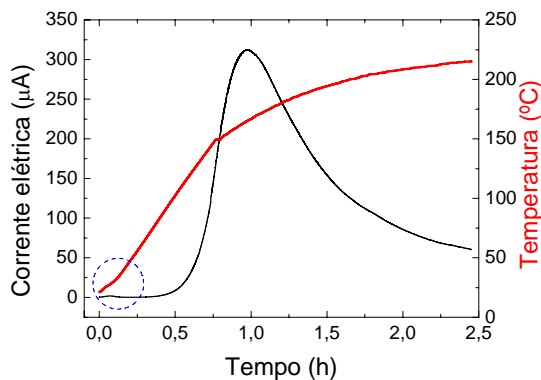


Figura 14-a – resultado típico do monitoramento da dinâmica do poling em vidro soda-lime, quando a amostra é submetida a campo elétrico constante e a temperatura variada. Neste caso, $E_{Ap} = 10kVcm^{-1}$.

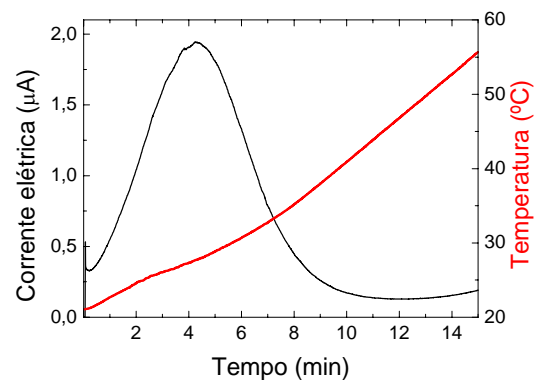


Figura 14-b – primeiros 15 minutos do resultado mostrado na Figura 14-a (círculo tracejado). Esta corrente elétrica é atribuída à orientação de dipolos.

A contribuição da orientação de dipolos na indução da não-linearidade de segunda ordem se deu polarizando amostras com temperaturas inferiores a 75°C e a campos elétricos no intervalo 5 a 20kV/cm. Utilizando o aparato experimental representado na Figura 12 não foi observado geração de segundo harmônico. Assim, fica sugerido que a orientação de dipolos não participa de forma eficiente na indução da não-linearidade de segunda ordem nos vidros *soda-lime*. A pequena contribuição atribuída à orientação de

dipolos previamente à corrente induzida com relação ao movimento iônico permite a mesma seja desconsiderada no processo de indução de $\chi^{(2)}$.

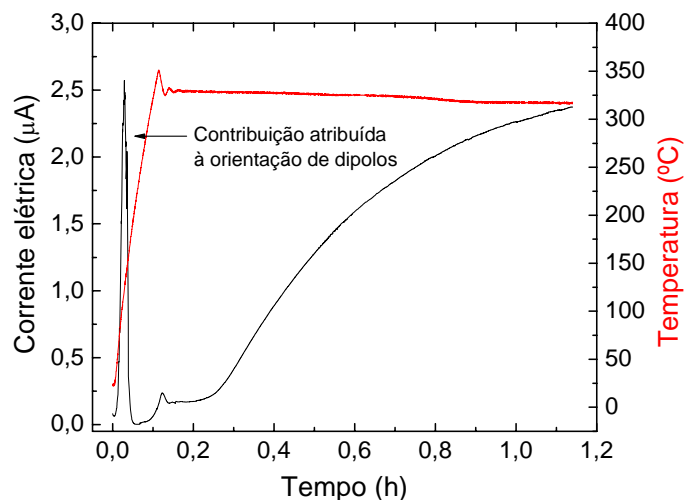


Figura 14-c – resultado típico do monitoramento da dinâmica do poling em vidro de sílica com deposição, quando a amostra é submetida a campo elétrico constante e a temperatura variada. Neste caso,

$$E_{Ap} = 20 \text{ kVcm}^{-1}.$$

Durante os procedimentos de polarização termo-elétrica nos vidros *soda-lime* foram observadas que, sob certas condições, as amostras emitiam uma eletroluminescência na região espectral UV-azul. Nas seções seguintes são mostrados os resultados da investigação dessa eletroluminescência e sua possível contribuição ao processo de indução da não-linearidade de segunda ordem.

2.4 Caracterização espectroscópica da eletroluminescência

A eletroluminescência de uma amostra sob 10kV/cm e 230°C é mostrada na Figura 15-a. Este resultado foi obtido usando a configuração experimental da Figura 11-c com o microscópio acoplado a um sistema de aquisição de imagens. A sua dependência com o campo elétrico aplicado é mostrada nas figuras b e c com campo nulo e 10kV/cm, respectivamente. Estima-se, em primeira aproximação, que a região da eletroluminescência é de aproximadamente 100µm sob o anodo.

Inicialmente observou-se que a dinâmica do comportamento da eletroluminescência acompanhava o da corrente elétrica induzida, demonstrando haver alguma correlação entre esses dois efeitos, conforme mostrado na próxima seção. O mesmo sinal não foi observado em amostras de sílica fundida sob as mesmas condições de temperatura e campo elétrico aplicado. Isto indicou haver dependência do sinal gerado com a concentração de impurezas, uma vez que na sílica fundida [27] estas são ordens de grandeza inferior que nos vidros *soda-lime* [104].

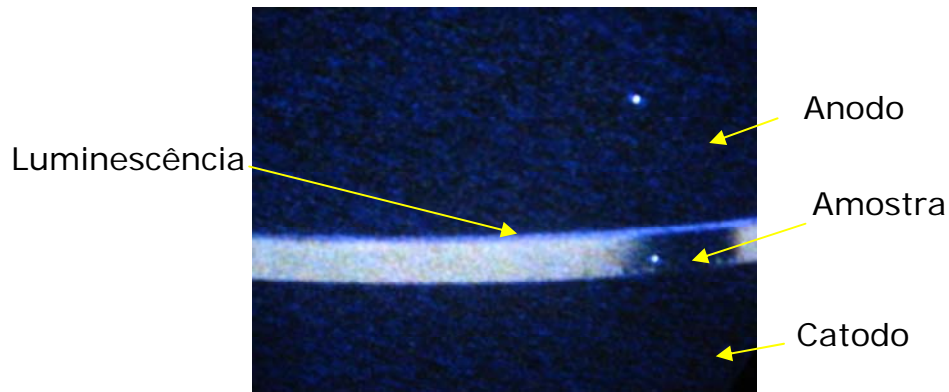


Figura 15-a – fotografia típica de uma amostra submetida a campo elétrico e temperatura.

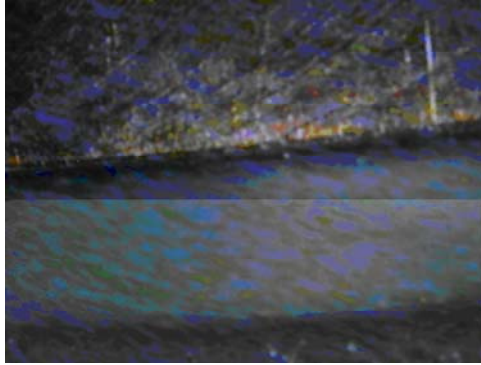


Figura 15-b – detalhe com campo elétrico aplicado nulo.

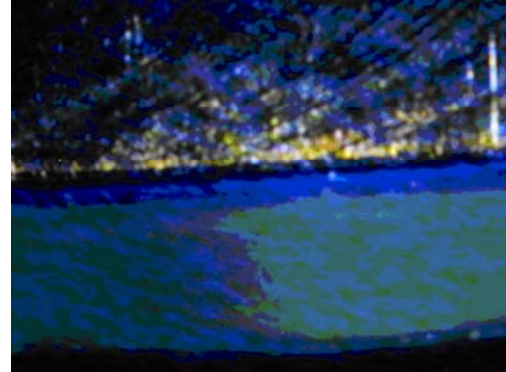


Figura 15-c – detalhe com campo elétrico aplicado 10kV/cm.

A composição espectral da eletroluminescência foi determinada utilizando o aparato experimental descrito da subseção 2.2.1 e os resultados típicos para a região 180-410nm são mostrados nas Figura 16-a e Figura 16-b, respectivamente. Nestas medidas a corrente induzida foi mantida constante em $700\mu A$ com um campo elétrico aplicado de 15kV/cm e a temperatura em $240^{\circ}C$. Para as regiões 180-300nm foi usada a fotomultiplicadora *Hamamatsu* H957-08, e na região 300-410nm a fotomultiplicadora S-20. Observaram-se duas bandas de luminescências principais em 230 e 260nm na primeira região; e quatro bandas em 338, 358, 375 e 380nm na segunda. As energias correspondentes a esses comprimentos de onda são mostradas nas figuras. Não foi observada qualquer variação relativa entre as intensidades dos sinais para valores diferentes de corrente elétrica induzida entre 54 a $700\mu A$. Os picos correspondentes às luminescências estão dentro da ordem de grandeza das energias de ligações químicas. Não foi observada nenhuma contribuição entre a região 1000-2500nm correspondente à curva de resposta espectral dos detectores PbS 060-H do fabricante *Electro-optical Systems*. Com o uso de polarizadores, verificou-se que a luz emitida é isotrópica.

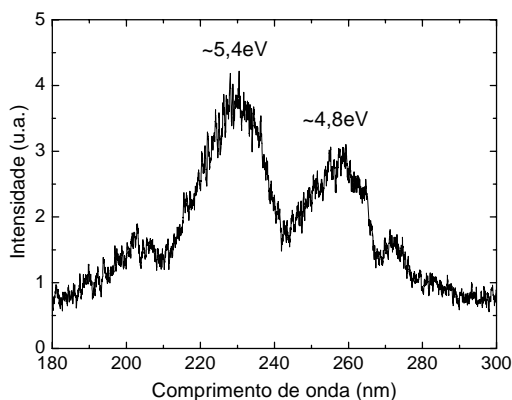


Figura 16-a – espectro da eletroluminescência emitida pela amostra. Corrente elétrica fixa em $700\mu A$. Região 180-300nm.

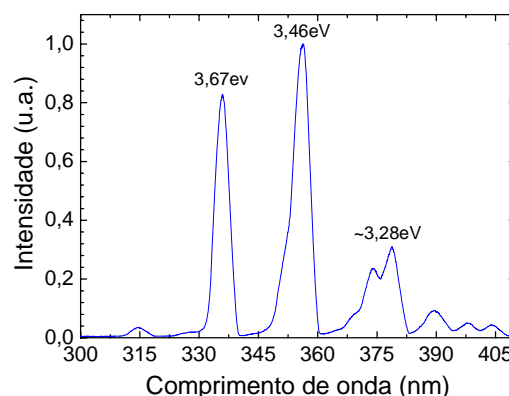


Figura 16-b – espectro da eletroluminescência emitida pela amostra. Corrente elétrica fixa em $700\mu A$. Região 300-410nm.

Existe na literatura a suposição de ionização do ar na interface eletrodo/amostra durante o processo de polarização devido aos campos elétricos intensos presentes [105] como sendo a origem dessa eletroluminescência. A investigação dessa contribuição foi realizada através da comparação da ionização do ar com um conjunto agulha-eletrodo planar e o processo de polarização com a amostra de *soda-lime*. Na ionização do ar, a agulha foi ajustada a aproximadamente 3,0 mm do eletrodo plano aterrado. Este conjunto ionizou o ar defronte a fenda de entrada de um monocromador aplicando uma diferença de potencial elétrica de 15kV entre a agulha e a placa aterrada à temperatura ambiente. Os resultados são mostrados na Figura 17-a e Figura 17-b para as regiões 180-300 nm e 300-410 nm, respectivamente. A diferença substancial com a eletroluminescência dos processos de polarização dos vidros *soda-lime*, Figura 16-a e b, é a ausência de sinais na região 180-300nm durante a ionização do ar. Nas regiões 300-410nm as contribuições são semelhantes para ambos os resultados, exceto a redução dos picos dos sinais com menores comprimentos de ondas para sinais devido aos vidros. Esta redução foi atribuída à absorção do material, conforme mostrado na Figura 18 (linha azul). As intensidades dos sinais foram escaladas ao valor de absorção em 379nm. Como mostrado nas figuras, existem coincidências nas posições dos picos de eletroluminescência entre os espectros da polarização e ionização do ar. A maior diferença está em 390nm. Estes resultados sugerem que a origem da eletroluminescência pode ter duas contribuições: uma interna a amostra; e outra externa devido à ionização do ar. As nossas medidas não permitiram determinar as contribuições relativas entre elas. Todavia, ficou evidente que as contribuições mais energéticas estão relacionadas somente a processos de polarização com os vidros. Vale ressaltar também que não foi possível detectar qualquer alteração apreciável no espectro de absorção dos vidros *soda-lime* devido aos processos de polarização.

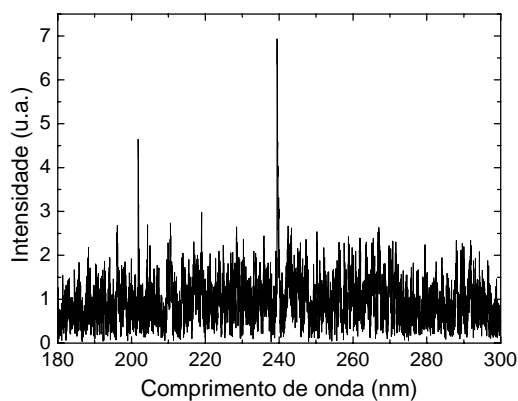


Figura 17-a – espectro de ionização do ar na região de 180 a 300nm.

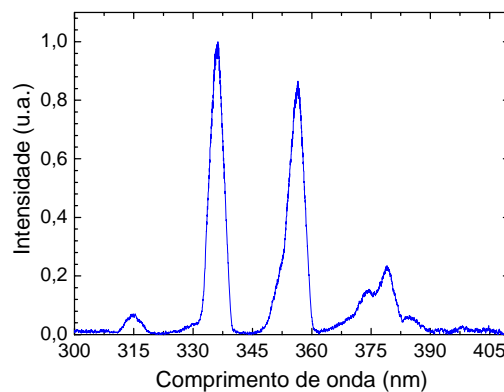


Figura 17-b – espectro de ionização do ar na região de 300 a 410nm.

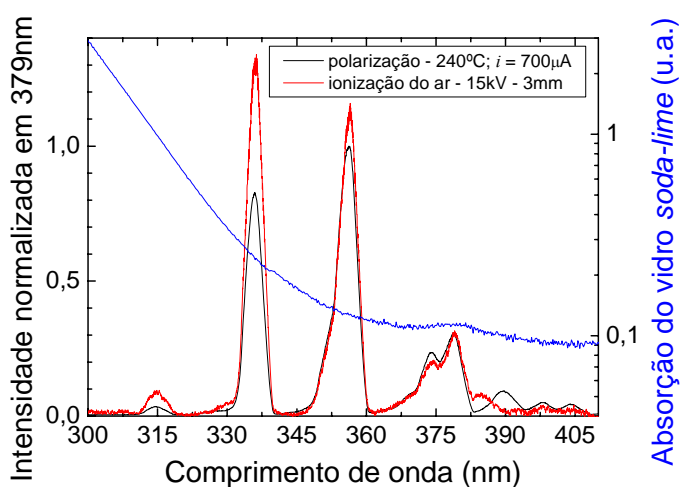


Figura 18 – absorção do vidro soda-lime e espectros de ionização do ar e do processo de polarização normalizados em 379nm.

A seguir serão analisados a dinâmica da eletroluminescência e da corrente iônica induzida e suas dependências com o campo elétrico aplicado e temperatura.

2.4.1 Dependência com a temperatura

A dinâmica da corrente elétrica induzida e da eletroluminescência foi determinada experimentalmente através do aparato experimental descrito na Figura 11-b. A Figura 19-a mostra um resultado típico da dependência dos sinais com a variação da temperatura. Neste caso a temperatura foi variada no intervalo de 20 a 200°C, com o campo elétrico aplicado fixo em 8kV/cm. É evidente que a corrente induzida (traço preto) e a eletroluminescência (curva em azul) apresentam comportamento inicial exponencial, semelhante ao descrito pelo modelo de condução iônica representado pela equação (2.1) e discutido no capítulo 1. A causa da saturação, que não é prevista pelo modelo de condução iônica, foi discutida anteriormente. A diferença relevante a ser ressaltada está relacionada aos seus respectivos

limiares. A Figura 19-b foi linearizada para evidenciar o limite de validade do modelo a ser utilizado. Observa-se também que o limiar de temperatura da eletroluminescência é superior ao da corrente iônica induzida.

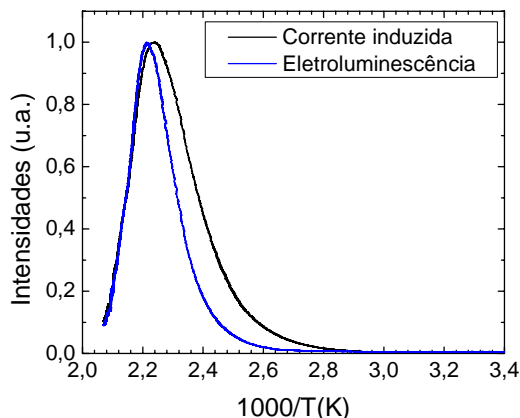


Figura 19-a – dependência com a temperatura da corrente iônica induzida e da intensidade da eletroluminescência. Campo aplicado 8kV/cm e temperatura entre 20-200 °C.

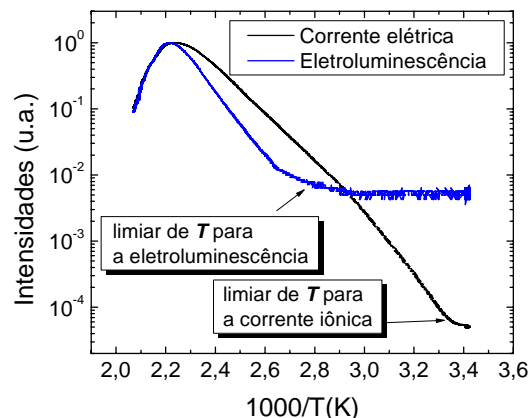


Figura 19-b – resultado da Figura 19-a com o eixo das ordenadas em escala logarítma.

2.4.2 Dependência com o campo elétrico aplicado

A Figura 20-a é um resultado típico que representa a dependência da corrente elétrica induzida (curva preta) e da eletroluminescência (curva azul) com o campo elétrico aplicado. Conforme se pode observar, o comportamento da eletroluminescência é semelhante ao da corrente elétrica induzida. A maior diferença está nos limiares de campo elétrico para o surgimento. Na Figura 20-b este resultado é mostrado com o eixo das ordenadas em escala logarítma. Observa-se que o valor de campo elétrico aplicado para o limiar da eletroluminescência é maior que o da corrente induzida. De acordo com o modelo de condução iônica utilizado, a mudança no comportamento da corrente elétrica e da eletroluminescência com o aumento do campo elétrico, demonstrada pela mudança no coeficiente angular das retas ajustadas, está relacionada com a participação de espécies iônicas com energia de ativação diferentes. Este comportamento será discutido mais adiante.

Dos resultados apresentados até o momento, pôde-se delimitar a região de valores de campo elétrico aplicado e temperatura em que tanto a eletroluminescência quanto a corrente iônica obedecem ao comportamento do modelo simplificado de corrente elétrica induzida descrito pela equação (2.1). A partir desta constatação será usado este modelo na determinação de parâmetros experimentais como a energia de ativação dos íons e a distância de salto entre poços de potenciais. Segundo o modelo [93, 94], as impurezas

ficam localizadas em poços de potenciais. Para realizar movimento iônico é necessário fornecer energia a estes íons para que possam se deslocar, ou seja, para que seja quebrada a ligação química entre a impureza e o oxigênio não-ligado [95]. Esta energia é chamada de energia de ativação de campo zero. O movimento iônico é realizado através de salto entre poços de potenciais. Na seção seguinte são mostrados os resultados relacionados com a energia de ativação.

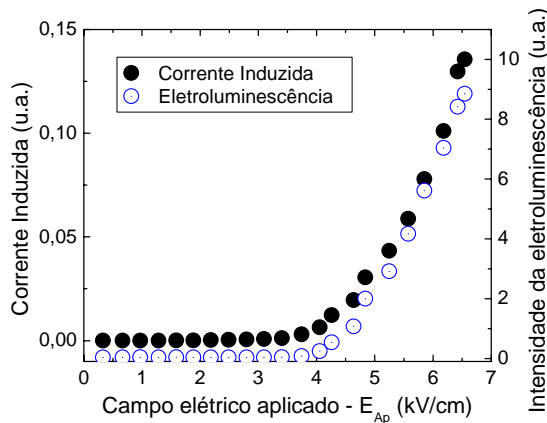


Figura 20-a – resultado típico obtido com temperatura constante e campo elétrico aplicado variando. Neste caso $T \sim 240^\circ\text{C}$.

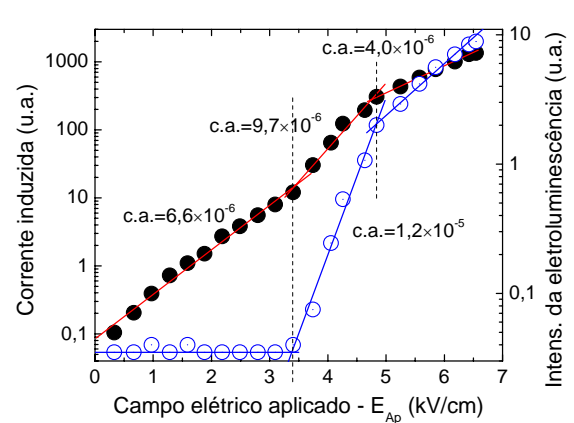


Figura 20-b – resultado da Figura 20-a com o eixo das ordenadas em escala logarítma.

2.5 Determinação das energias de ativação da eletroluminescência e corrente induzida

A determinação das energias de ativação dos sinais foi obtida através da linearização da equação (2.1):

$$\ln \left(\frac{J}{J_0} \right) = -E_{At}/k_B T = -\frac{(\phi - E_R \alpha)}{k_B T}. \quad (2.3)$$

Levantou-se a energia de ativação (E_{At}) em função do campo elétrico realizando um conjunto de medidas variando a temperatura entre 20 e 240°C e para cada medida um valor de campo elétrico diferente foi aplicado, assim como foi utilizada uma amostra nova. A Figura 21 mostra a variação da E_{At} determinada como função de E_{Ap} . Os valores foram determinados separadamente para a eletroluminescência (azul) e para a corrente iônica (preto). Para a corrente iônica a energia de ativação mostrou-se praticamente independente do campo elétrico aplicado, mostrando variação dentro da margem de erro experimental. A energia de ativação determinada para a eletroluminescência mostrou variações acentuadas dentro do mesmo intervalo. Inicialmente apresentou redução com o campo aplicado até

$E_{Ap} \approx 8,0kVcm^{-1}$. Com a extrapolação desses resultados foi estimada a energia de ativação de campo nulo em 3,8eV. Este valor está entre os valores de energia do espectro mostrado na Figura 16-b. Para campos na ordem de $8,0kVcm^{-1}$, o valor de energia de ativação para a eletroluminescência se aproxima do valor da corrente iônica. Este valor está próximo dos encontrados na literatura, onde se tem $\approx 1,0eV$ para íons de sódio [101, 102]. Para a corrente iônica a energia de ativação de campo zero estimada é de $\approx 0,56eV$. A diferença de comportamento entre a corrente iônica e a eletroluminescência está associada aos valores das energias de ativação para campos zero. Dentro da região de campo elétrico aplicado que se trabalhou, a função trabalho da eletroluminescência é sempre inferior à energia de campo zero ($E_R\alpha/k_B T \leq \Phi/k_B T$), enquanto que para a corrente iônica induzida a função trabalho é praticamente igual à energia de ativação. Comportamento semelhante de descontinuidade nos valores da energia de ativação foi reportado por Bean e colaboradores [94] investigando filmes Ta_2O_5 . Naquele caso o efeito foi atribuído a mudanças na configuração de energia potencial que os íons ficavam submetidos devido ao campo elétrico intenso.

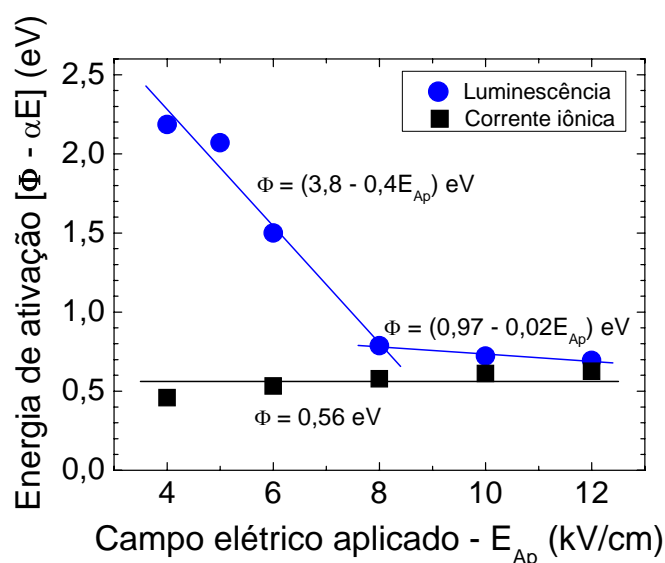


Figura 21 – energia de ativação versus campo elétrico aplicado. Em preto valores obtidos com corrente iônica e em azul com luminescência.

Uma grande concordância entre os resultados da Figura 21 e Figura 16-b são observados. A energia de ativação de campo nulo determinada para a eletroluminescência mostra correspondência com valores das energias dos principais picos no espectro da eletroluminescência. Os resultados da Figura 20-b mostram também que o mecanismo responsável pela eletroluminescência têm participação modesta na corrente elétrica induzida, como verificado pela mudança de comportamento desta. Além disso, para valores

de campo acima de 8,0kV/cm as energias de ativação estão em grande concordância com valores reportados na literatura [101, 102]. Diante dos resultados apresentados até o momento, será utilizada a seguinte imagem para descrever a dinâmica do processo de polarização termo-elétrica em vidros *soda-lime*. A cada energia de ativação de campo nulo é associado um *poço de potencial* aos quais os íons estão ligados. A condução iônica se dá através do deslocamento desses íons através dos *poços* [93, 94] com densidade de corrente descrita pela equação (2.1). As energias envolvidas nos processos de dissociação e associação desses íons durante a condução iônica são relacionadas às energias de ativação [102]. Vamos denominar esses íons como relacionados a poços profundos (3,8eV) e poços rasos (0,56eV), respectivamente. Dos resultados da literatura [101, 102] é possível associar estas energias aos íons de cálcio e sódio, respectivamente.

Outro parâmetro que foi determinado tanto para a eletroluminescência quanto para a corrente iônica induzida, seguindo o modelo simplificado de condução iônica adotado, foi a distância média l que os íons saltam entre poços de potenciais. A determinação deste parâmetro é realizada, de acordo com o modelo de condução iônica adotado, linearizando a equação (2.1), de onde se tem:

$$\ln\left(\frac{J}{J_0}\right) = -\frac{\phi}{k_B T} + \frac{Eq l}{2k_B T}. \quad (2.4)$$

Levantou-se os valores dessa quantidade em função da temperatura através de medidas de corrente iônica e intensidade da eletroluminescência mantendo a temperatura da amostra constante (um valor diferente em cada medida) e variando o campo elétrico aplicado linearmente entre 0 e 8kV/cm. O campo elétrico foi limitado a 8kV/cm a fim de evitar correntes elétricas altas e desta forma a fusão do meio [13].

Conforme se pode observar na Figura 20-b, a medida que o campo elétrico aumenta, a intensidade da corrente iônica cresce enquanto que a luminescência é nula. Até que em aproximadamente 3,4kV/cm a corrente elétrica sofre uma mudança no seu comportamento, sendo isto perceptível com a mudança nos coeficientes angulares das retas ajustadas. É interessante notar que neste valor de campo elétrico surge a eletroluminescência. A partir daí tanto a corrente quanto a eletroluminescência crescem até que em 4,8kV/cm ambas sofrem uma alteração no comportamento. Os valores das distâncias médias entre deslocamentos da corrente induzida e eletroluminescência estão resumidos na figura 22. Vale ressaltar que, nas condições de valores de campos elétricos aplicados (<8,0kV/cm), a eletroluminescência só contribui com a corrente induzida para

valores de energia térmica maiores que 34meV ($T > 125^\circ\text{C}$), ocasião em que surge a variação no comportamento da corrente induzida. Desta forma, as informações referentes ao deslocamento devido à corrente induzida foi realizada com duas contribuições: a contribuição inicial com os dados apresentando saturação (quadrados pretos abertos) e uma segunda contribuição (círculos pretos cheios). Os resultados determinados para a distância média relativos à luminescência são $\times 10$ menores que os da corrente induzida. As curvas mostradas são apenas para guiar os olhos.

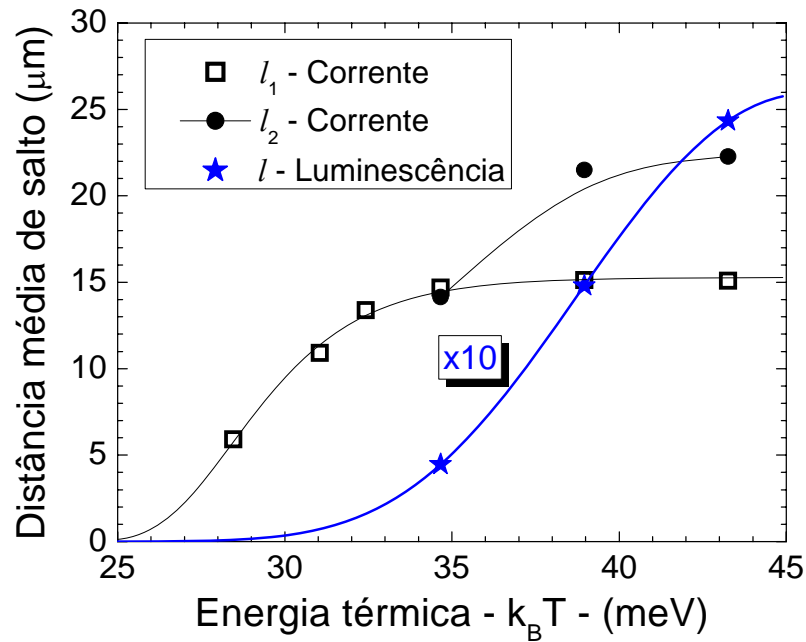


Figura 22 – distância entre os poços de potenciais versus temperatura.

As representações para a origem da eletroluminescência dada acima concordam com a necessidade dos íons de cálcio de maiores energias térmica e elétrica que os íons de sódio para se deslocarem, pois possuem maior energia de ativação. Além disto, as distâncias médias de salto determinadas corroboram com essas suposições, já que a distância média de salto dos íons de cálcio é cerca de uma ordem de grandeza menor para os íons de sódio.

Na seção seguinte são determinados os limiares de energia térmica e elétrica para o movimento destes íons.

2.6 Limiares de energia térmica e elétrica para a corrente induzida e eletroluminescência

Através dos resultados das medidas da Figura 21 e Figura 22, determinou-se as energias térmicas e elétricas mínima para o surgimento da eletroluminescência e da

corrente elétrica induzida, ou seja, para o movimento dos íons de cálcio e sódio, respectivamente. A Figura 23-a mostra os parâmetros de limiares para a corrente induzida e a Figura 23-b para a eletroluminescência. As curvas mostradas nessas figuras são apenas para guiar os olhos. A Figura 23-b indica que polarização realizada com parâmetros a esquerda ou abaixo da curva não se tem eletroluminescência. Para energia térmica de $\sim 25\text{meV}$, correspondendo à temperatura ambiente, não foi verificada a presença de eletroluminescência mesmo para campos de 50kV/cm . A existência de um campo elétrico mínimo ($\approx 3,5\text{kVcm}^{-1}$) também foi observada, e independentemente da temperatura, abaixo deste valor de campo elétrico não há formação de eletroluminescência. Conforme Figura 23-a, a dependência entre $k_B T_l$ e o campo elétrico mínimo aplicado para a existência de corrente iônica é linear. Polarização realizada com parâmetros abaixo desta curva não existe movimento iônico, e assim $\chi^{(2)}$ não pode ser induzido nos vidros *soda-lime*. Em suma, os íons de sódio apresentam um comportamento de limiar diferente dos íons de cálcio.

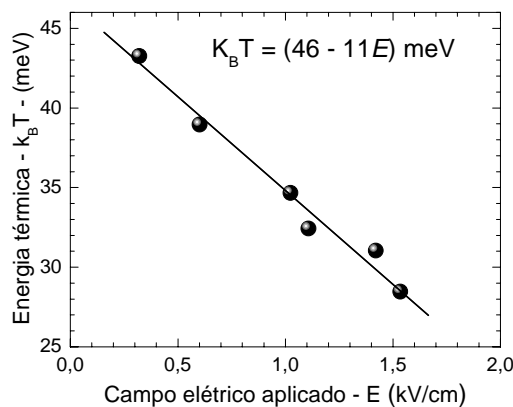


Figura 23-a – curva de limiar para a corrente elétrica induzida.

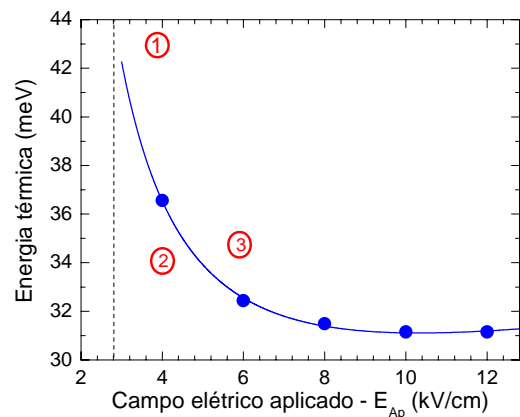


Figura 23-b – curva de limiar para a eletroluminescência.

O próximo passo foi investigar a influência dos íons de sódio e cálcio na indução de não-linearidade de segunda ordem. Os resultados desta investigação são apresentados na seção seguinte.

2.7 Investigação entre a eletroluminescência e a corrente iônica na indução de $\chi^{(2)}$

A investigação da estabilidade de $\chi_{Ind}^{(2)}$ com a presença da eletroluminescência foi realizada polarizando amostras nas condições indicadas pelos números 1, 2 e 3 mostrados na Figura 23-b. Para as amostras polarizadas com parâmetros do ponto 2, abaixo da curva,

não houve geração de segundo harmônico. Supondo que, nestas condições, apenas os íons de sódio participam do processo, somente esses não possibilitam a observação de $\chi_{Ind}^{(2)}$. Por outro lado, os pontos 1 e 3, que estão localizados acima da curva, foi observado tanto a eletroluminescência quanto SH. A não-linearidade de segunda ordem induzida não foi estável. Mantendo a amostra fixa com relação ao feixe incidente do laser, num ângulo que maximizou o SH, acompanhou-se a intensidade em função do tempo de exposição ao laser. Durante as medidas o laser foi incidido continuamente e os resultados são mostrados na Figura 24. Observa-se decaimentos exponenciais de segunda ordem com constantes de tempo $0,052 \pm 0,003h$ e $0,0100 \pm 0,0003h$ para a curva 1, e $1,2 \pm 0,3h$ e $0,22 \pm 0,08h$ para a curva 3. As relaxações rápida e lenta das duas curvas apresentam um fator comum 5, o que sugere a participação de pelo menos duas espécies iônicas nos processos, sendo uma delas de baixa energia. Na curva 1, embora o campo elétrico aplicado tenha sido menor que na curva 3, a temperatura foi maior e seu decaimento mais lento. Isto sugere que os íons que estão presos em poços profundos são mais influenciados pela temperatura, através da mudança de sua mobilidade, que pelo campo elétrico aplicado. Pois, devido ao aumento do coeficiente de difusão provocado pela variação de temperatura induzida pela exposição ao laser, SH diminuiu mais rápido para a amostra preparada nas condições 3 que a 1. Assim, a estabilidade relativa de $\chi_{Ind}^{(2)}$ deve estar relacionada com esta segunda espécie iônica. Esta estabilidade relativa pode ser explicada pelo modelo sugerido por N. Godbout e S. Lacroix [106] onde é considerada a migração de íons com diferentes coeficientes de difusão e mobilidade. Segundo estes autores, o deslocamento de íons sujeitos a poços de potenciais profundos ocorre numa velocidade muito menor que os íons de poços rasos. Desta forma, estes íons de poços profundos criam uma barreira que dificulta, devido a repulsões coulombianas, a recombinação de cargas após a polarização. Para a amostra polarizada nas condições 2, somente os íons de sódio são deslocados. Como esses íons apresentam alto coeficiente de difusão, e não existe nenhuma barreira formada pelos íons de cálcio, pois estes não foram deslocados, os íons de sódio recombina muito rápido e não é observada geração de segundo harmônico.

Como a eletroluminescência apresenta limiar de campo elétrico aplicado, e mostrou-se acima que a observação de $\chi_{Ind}^{(2)}$ depende desta, pode-se dizer que este é o limiar para a indução da não-linearidade de segunda ordem. Este campo elétrico mínimo concorda com a tensão elétrica de limiar para a formação de E_{DC} reportada em [10], e a tensão elétrica mínima para a geração de segundo harmônico [62, 87].

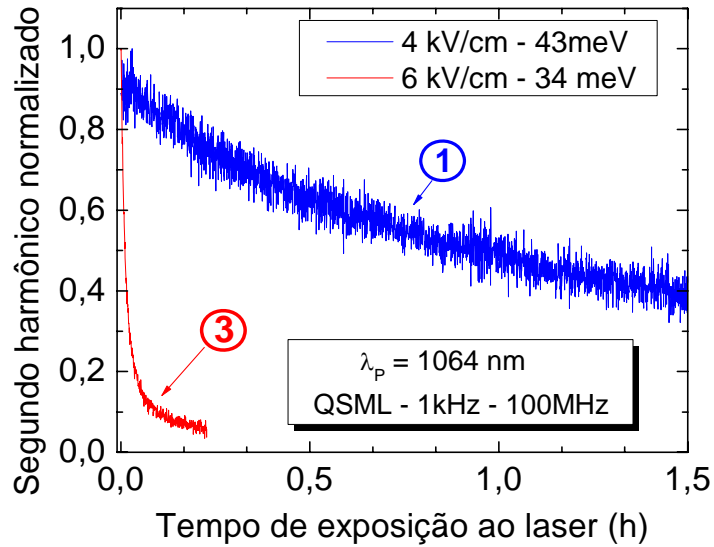


Figura 24 – decaimento do segundo harmônico em função do tempo de exposição a laser.

2.8 Conclusões

Verificou-se neste capítulo que, nos vidros *soda-lime*, a orientação de dipolos não participa de forma eficiente na indução de não-linearidade de segunda ordem, sendo a migração iônica, criando uma corrente induzida, o mecanismo responsável. Observou-se que, sob certas condições de polarização, os vidros *soda-lime* emitem eletroluminescência não polarizada durante o procedimento. Mostrou-se que a origem desta eletroluminescência pode estar relacionada com o movimento de íons de cálcio, onde estes íons emitem luz quando são deslocados. Contribuição majoritária a corrente elétrica induzida é dada pelos íons de sódio. Essas suposições corroboram com resultados experimentais da literatura. Através do acompanhamento desta eletroluminescência e da corrente elétrica induzida, observou-se diferentes curvas de limiar para o movimento dos íons de cálcio e sódio. Determinou-se a existência de um campo elétrico mínimo para a indução desta não-linearidade que independe da temperatura, e a existência de uma temperatura mínima que independe do campo elétrico aplicado. A formação e a estabilidade de $\chi_{Ind}^{(2)}$ possivelmente está relacionada com o movimento dos íons de cálcio. O movimento desses íons e conseqüentemente a estabilidade de $\chi_{Ind}^{(2)}$ são mais influenciados pela temperatura que por E_{Ap} . A distância de salto dos íons de menores energias de ativação é cerca de 10 vezes maior que os íons de maiores energias.

Capítulo 3

3.1 Introdução

No capítulo anterior a caracterização da polarização termo-elétrica de vidros *soda-lime* foi investigada observando as dinâmicas dos processos envolvendo a corrente elétrica induzida e a eletroluminescência. Determinou-se que, apesar da participação desta última na densidade da corrente elétrica induzida ser pequena, sua contribuição é fundamental para a indução da não-linearidade de segunda ordem (NLSO) em vidros *soda-lime*. A determinação da origem da estabilidade da NLSO induzida em vidros pelo processo termo-elétrico de polarização é um parâmetro relevante tendo em vista suas possíveis aplicações em dispositivos opto-eletrônicos. De acordo com a literatura específica, $\chi_{Ind}^{(2)}$ em vidros com alta concentração de impurezas, como *soda-lime*, utilizando o procedimento típico de polarização em sílica fundida é instável, apresentando uma rápida relaxação temporal [13, 29]. Conforme constatado nos resultados anteriores, a determinação das energias de ativação características da corrente elétrica induzida e da eletroluminescência permitiu associá-las a participação de dois íons constituintes da matriz vítrea. A esses processos foram atribuídas as contribuições majoritárias aos íons de Na^+ , para formação da corrente

elétrica induzida, e aos íons de Ca^{++} para a eletroluminescência. Esses íons compõem a matriz como modificadores de rede [81] e tem comportamento diferenciado no processo de polarização de vidros *soda-lime* [13, 28, 80, 96, 97].

Neste capítulo, fundamentado nas características mencionadas, serão utilizados procedimentos de polarização termo-elétrica modificados. No procedimento típico o campo elétrico intenso é aplicado na amostra previamente aquecida [9, 56, 58]. As altas correntes induzidas, proporcionadas pelas altas concentrações de íons portadores nos vidros *soda-lime*, levam o processo ao colapso devido a sobre aquecimentos localizados na amostra [13]. Este obstáculo é superado controlando a corrente elétrica induzida. Posteriormente será investigada a origem do limiar da indução da NLSO com a presença da eletroluminescência baseados principalmente nas curvas de energia de ativação determinada no capítulo anterior.

Na seção seguinte é descrito o aparato experimental e os procedimentos experimentais.

3.2 Procedimento de polarização termo-elétrica modificado – vidros *soda-lime*

O aparato experimental utilizado foi detalhado no capítulo 2 e é representado na Figura 25. O sistema de aquecimento consiste de um forno mufla (*EDG3000*), com temperatura controlada entre ambiente e 1200°C. Permitindo assim processos de polarização termo-elétrica com temperatura superior a 250°C, limite do sistema utilizando os eletrodos com sistema de aquecimento resistivo. Todavia, nesta configuração não é possível medir a intensidade da luminescência durante os procedimentos de polarização.

Este aparato permite que as saídas de corrente elétrica e tensão na fonte (HV DC) sejam controladas independentemente via *software*. Entradas de tensão entre 0-10V controlam linearmente as saídas de corrente elétrica da fonte na faixa 0-25mA e de tensão entre 0-5kV. A temperatura no interior do forno foi constantemente acompanhada através da tensão elétrica de um termopar tipo N lida num multímetro *Agilent 34401A* com precisão de 5 casas decimais. A equivalência entre tensão elétrica no termopar e temperatura foi obtida através da curva de resposta do mesmo fornecida pelo fabricante. A corrente elétrica induzida foi medida através da diferença de potencial sobre um resistor de 15k Ω , conforme justificado no capítulo anterior, medido por um multímetro *HP 3457A*, com precisão de 4 casas decimais.

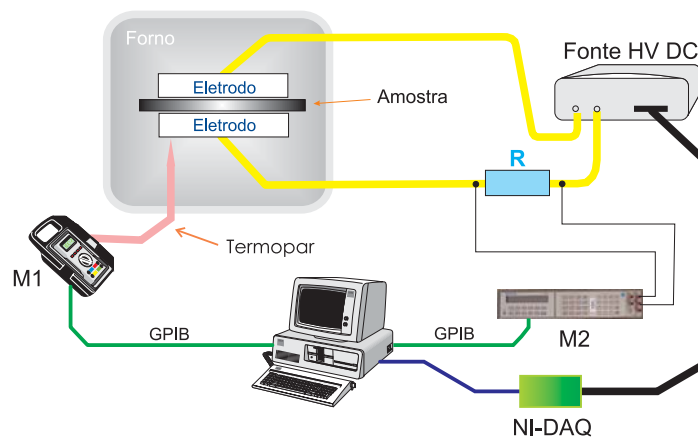


Figura 25 – aparato experimental para aplicação e monitoramento do poling.

O procedimento de polarização modificado é descrito e os resultados típicos da temperatura, campo elétrico aplicado e corrente induzida são mostrados nas Figura 26(a)-(c), respectivamente. A fase inicial do procedimento tem melhor visualização através dos detalhes nas figuras, onde são mostrados os 25 primeiros minutos. Inicialmente, com a amostra a temperatura ambiente (Figura 26-a), a fonte de alta tensão é ligada, e campo elétrico da ordem de 15kV/cm é aplicado na amostra, conforme Figura 26-b. A corrente máxima fornecida pela fonte é ajustada à zero. Durante o tempo de aquecimento do forno a tensão aplicada mantém-se constante e a corrente induzida mostra somente contribuições devido à orientação de dipolos Figura 26-c. A redução do campo elétrico é atribuída à redistribuição de cargas dentro da amostra devido à dependência da mobilidade iônica com a temperatura, deslocando íons positivos em direção ao catodo. A indução de um gradiente de carga no interior do meio provoca a redução no campo elétrico resultante como consequência do equilíbrio de cargas na interface eletrodo/amostra. Conforme Figura 26-b a taxa de redução do campo resultante não é linear. Inicialmente a tensão reduz-se na ordem de 74,0kV/h diminuindo até 0,72kV/h. Valor este foi considerado como ponto de mínimo devido à diferença das taxas. A partir desse ponto a corrente fornecida pela fonte externa é aumentada linearmente numa taxa constante ($200\mu Ah^{-1}$) controlada via *software* (Figura 26-c). As cargas fornecidas pela corrente elétrica da fonte de tensão ao eletrodo desequilibram a neutralidade elétrica de cargas na interface eletrodo/amostra, possibilitando a recomposição dos valores de campo elétrico aplicado externamente (E_{Ap}). Uma vez atingido o campo elétrico inicial é perceptível a redução na corrente induzida. O procedimento de polarização é finalizado desligando o forno (reduzindo a temperatura)

quando a variação temporal da corrente induzida é menor que $4,9\mu Ah^{-1}$. A amostra é resfriada com o campo elétrico mantido aplicado, sendo este desligado quando a temperatura mínima inicial é restabelecida.

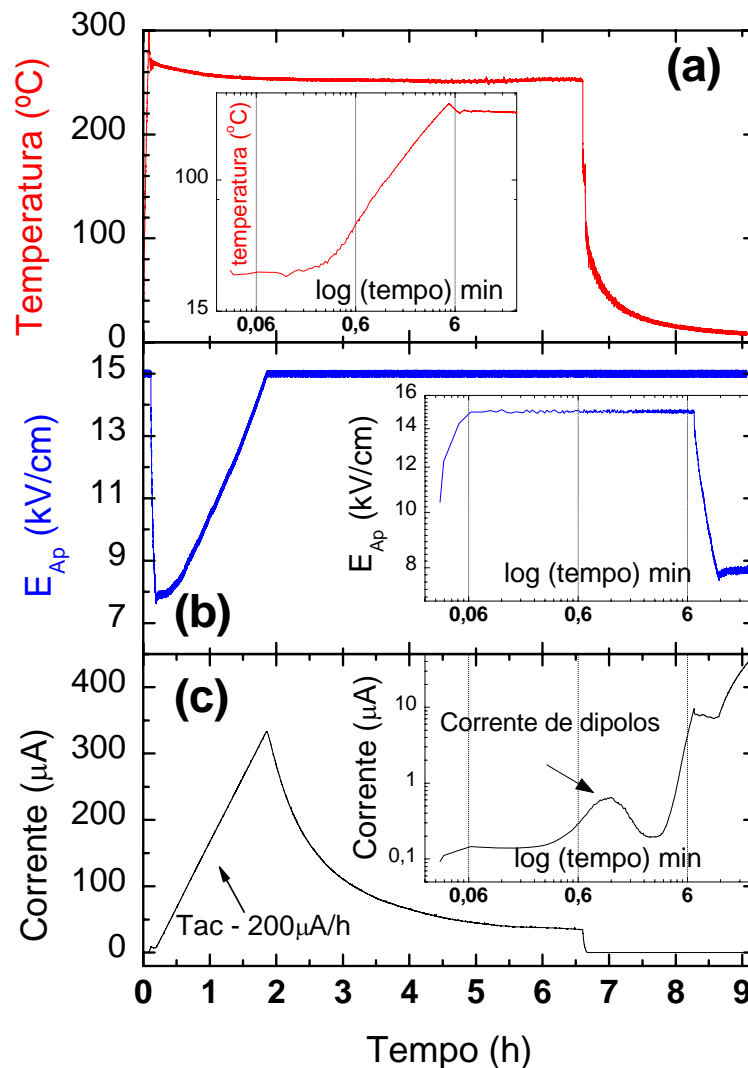


Figura 26 – procedimento de controle da corrente elétrica induzida para uma temperatura. As figuras a, b e c mostram as variações da temperatura, do campo elétrico aplicado e da corrente elétrica induzida, respectivamente. Os detalhes nestas figuras referem-se às variações destes parâmetros durante os 25 minutos iniciais com os eixos coordenados em escala logarítma. Notar que o tempo nestes detalhes está em minutos.

A taxa de aumento da corrente elétrica demonstrou ser um parâmetro importante do procedimento de polarização. Além de impedir a indução de correntes elétricas intensas, este parâmetro mostrou influência na estabilidade da não-linearidade de segunda ordem criada. Procedimento com temperatura fixa em 245°C e campo elétrico aplicado de 12kV/cm utilizou taxas de aumento da corrente elétrica de 150 e 300 μAh^{-1} , respectivamente, com tempo de polarização, incluindo o resfriamento, de aproximadamente 4,5h. De acordo com os resultados mostrados na Figura 23-b do capítulo 2, estas condições de polarização apresentariam estabilidades semelhantes. Todavia, a dependência do SH

gerado com o tempo de exposição ao laser apresentou comportamento distinto como mostram os resultados das figuras 27-a e b. Nestas medidas utilizou-se o aparato experimental das medidas das franjas de Maker descrito no capítulo 2. As amostras foram mantidas fixas na posição de SH gerado maximizado. Conforme se observa, taxa mais lenta para o aumento da corrente elétrica favorece a estabilidade da NLSO induzida. Estes resultados não devem ser atribuídos somente ao tempo total ao qual as amostras foram submetidas aos procedimentos, pois, conforme demonstrado na literatura [13] processos relativamente longos (~13h) não garantiram a estabilidade da não-linearidade induzida. Ao contrário dos resultados apresentados na literatura [13, 29], a amostra polarizada com a taxa de aumento da corrente elétrica de $150\mu Ah^{-1}$ mostrou crescimento do SH quando exposto à radiação laser, indicando indução de não-linearidade de segunda ordem estável. O crescimento observado foi atribuído a processos semelhantes que proporcionaram alta eficiência na geração de segundo harmônico reportado em fibras ópticas na década de 1980 [6], conforme discutido no capítulo 1.

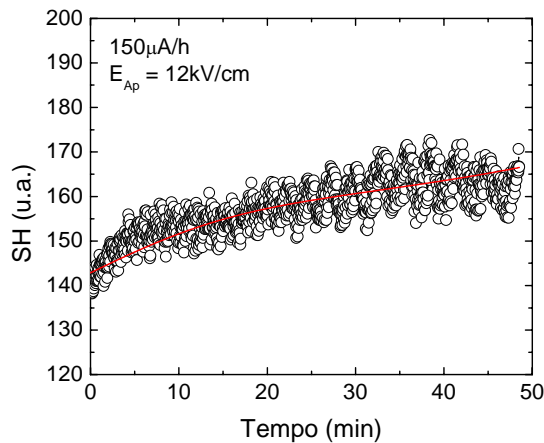


Figura 27-a – dependência do SH com o tempo de exposição ao laser em amostra polarizada usando o procedimento de rampas com uma taxa de aumento da corrente elétrica de $150\mu Ah^{-1}$.

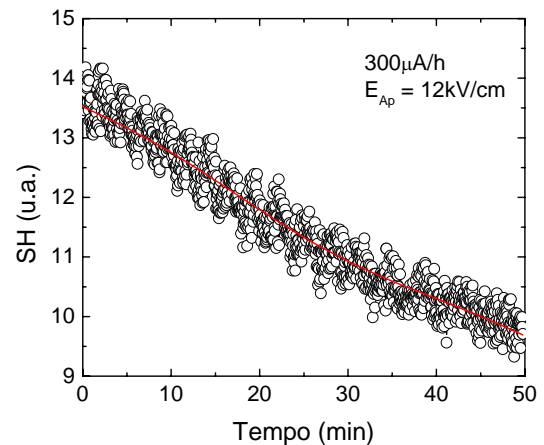


Figura 27-b – dependência do SH com o tempo de exposição ao laser em amostra polarizada usando o procedimento de rampas com uma taxa de aumento da corrente elétrica de $300\mu Ah^{-1}$.

Informações sobre a dinâmica da eletroluminescência foram obtidas utilizando o aparato com o sistema de aquecimento composto por elementos resistivos mostrado no capítulo 2. Inicialmente foi observado que, controlando a corrente elétrica da fonte de alta tensão, a dinâmica da eletroluminescência segue a do campo elétrico resultante, conforme mostrado na Figura 28. Neste caso foi aplicado um campo elétrico de 4kV/cm, com a corrente elétrica sendo aumentada na taxa de $120\mu Ah^{-1}$ e a temperatura mantida em $\sim 230^{\circ}C$ por 4,6h, seguida do processo de resfriamento da amostra. A corrente elétrica atribuída à

orientação de dipolos não está presente neste resultado porque a medida foi iniciada com a amostra aquecida. O ruído relativamente alto presente na medida da luminescência são artefatos das medidas ópticas.

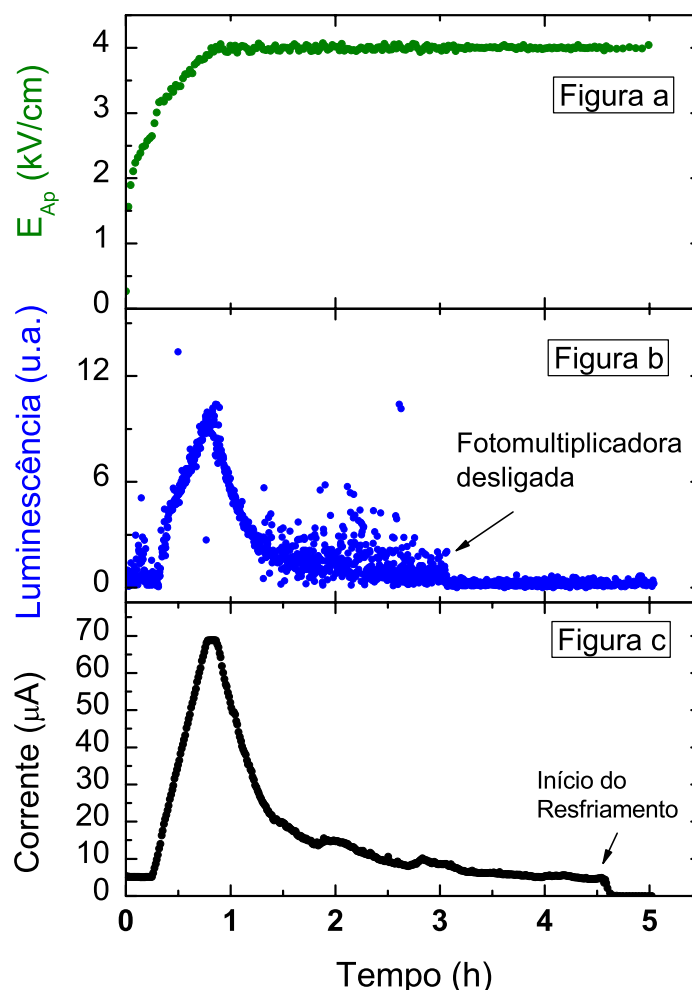


Figura 28 – procedimento de controle da corrente elétrica induzida realizado com aparato experimental óptico e sistema de aquecimento composto por elementos resistivos. As figuras a, b e c representam o campo elétrico aplicado, a luminescência e a corrente elétrica, respectivamente. Na medida $T \sim 230^\circ\text{C}$ até 4,6h.

Resultados equivalentes foram obtidos aumentando o campo elétrico de forma linear. Todavia, neste caso observou-se que a eletroluminescência seguiu a dinâmica da corrente elétrica induzida. A Figura 29 mostra um resultado típico, onde se tem o campo elétrico aplicado, a eletroluminescência e a corrente elétrica correspondendo às figuras a, b e c, respectivamente. A temperatura manteve-se constante em $\sim 230^\circ\text{C}$. Neste caso o campo elétrico foi aumentado numa taxa constante de $14\text{kVcm}^{-1}\text{h}^{-1}$ iniciando de zero até um valor máximo de 8kVcm^{-1} . A fim de evitar a fusão do material devido à alta corrente elétrica induzida durante a polarização, a pesquisa foi realizada usando o procedimento de controlar

a corrente elétrica. A mudança abrupta da luminescência em $t \sim 1,1h$ ocorreu porque a fotomultiplicadora foi desligada.

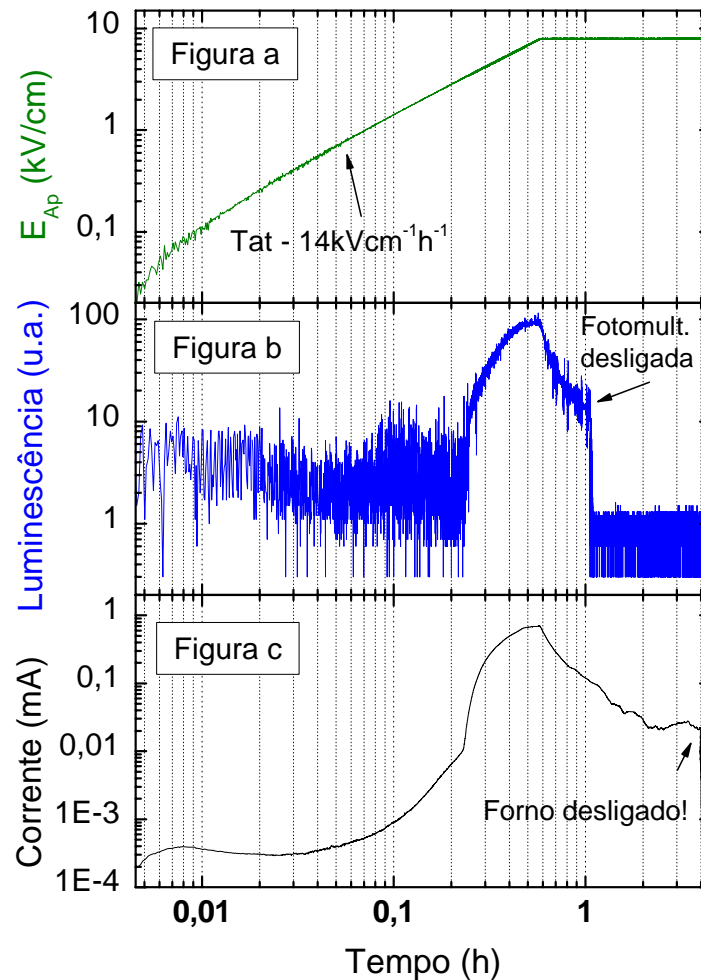


Figura 29 – procedimento de polarização no qual a tensão elétrica é aumentada numa taxa constante de zero até um valor máximo. Para a medida foi utilizado o aparato experimental com sistema de aquecimento composto por elementos resistivos e sistema óptico. As figuras a, b e c representam o campo elétrico aplicado, a luminescência e a corrente elétrica, respectivamente. O processo de resfriamento da amostra iniciou-se em $\sim 4h$.

Estes comportamentos podem ser analisados sob a luz do modelo utilizado para caracterização da condução elétrica mostrada no capítulo anterior. Considerando que ambos os experimentos foram sujeitos a energia térmicas equivalentes, $\sim 43 \text{ meV}$, a variação na condução elétrica se deve principalmente à variações no campo elétrico resultante na amostra. Neste caso, segundo mostrado na equação 2.1, o termo $-(\phi - \alpha E_R)$ é o principal responsável pelo comportamento da densidade de corrente elétrica induzida. O procedimento descrito na Figura 28 propicia um deslocamento inicial de cargas proporcionando um campo elétrico resultante dado por $E_R = E_{Ap} - E_{int}$, onde E_{Ap} é o campo externo da fonte de alta tensão e E_{int} é devido distribuição interna de cargas dentro da

amostra. A corrente controlada da fonte de alta tensão é responsável pela redução da contribuição de E_{int} devido sua neutralização na interface eletrodo/amostra. Para os resultados da Figura 29 não há formação de campo induzido, E_{ind} , pois o campo elétrico resultante cresce linearmente a partir de valores nulos. Além disso, nesses procedimentos a corrente fornecida pela fonte de alta tensão não é limitada. Por esta razão a luminescência e a corrente induzida apresentam o mesmo comportamento. Estes resultados evidenciam como parâmetros externos, como por exemplo, a tensão elétrica aplicada ou a corrente elétrica fornecida pela fonte, podem ser utilizados para controlar a participação de diferentes íons dentro do processo de polarização em vidros *soda-lime*.

As contribuições de mais de um tipo de íon na corrente elétrica induzida no processo de polarização termo-elétrica em vidros *soda-lime* foi mostrada no capítulo 2. Foram apresentadas evidências experimentais da participação de íons com energias de ativação diferentes, as quais foram associadas à energias de ligações químicas do sódio e cálcio à matriz vítrea. É conhecido também da literatura que diferentes energias de ativação implicam em participações diferenciada desses íons no processo de polarização [28, 80, 96, 97]. Íons com menores energias de ativação apresentam maiores mobilidades. Desta forma, procedimento alternativo controlando a corrente elétrica fornecida pela fonte de alta tensão foi utilizado para polarização termo-elétrica em vidros *soda-lime*. Os parâmetros temperatura, campo elétrico aplicado e corrente elétrica induzida foram medidos. Seus comportamentos típicos são mostrados na Figura 26. O procedimento modificado permite a formação lenta da região do gradiente de carga devido aos íons de Na^+ , possibilitando a participação mais efetiva dos íons de maiores energias de ativação. Desta forma, é sugerido que formação da barreira onde se tem acúmulo de íons de cálcio é maior que a formada com o procedimento convencional [9], ou mesmo o procedimento proposto na ref. [13].

Procedimento alternativo foi utilizado possibilitando atingir temperaturas mais elevadas que as anteriores, conforme os resultados mostrados na Figura 30. A temperatura máxima usada nas medidas foi sempre inferior à temperatura de transição do vidro, que no caso dos *soda-lime* é em torno de 700°C [84, 100]. Uma primeira etapa da polarização foi realizada a uma temperatura T1, como descrito anteriormente, até que a corrente induzida atinja os valores mínimos. Neste ponto a temperatura é elevada até T2, sendo o procedimento idêntico ao da Figura 26, com a taxa de acréscimo menor ($40\mu Ah^{-1}$) para evitar correntes induzidas catastróficas. [13]. Procedimentos a temperaturas mais elevadas

devem proporcionar indução da NLSO mais eficiente, uma vez que deslocamento de cargas é favorecido devido às dependências com a temperatura das mobilidades dos íons.

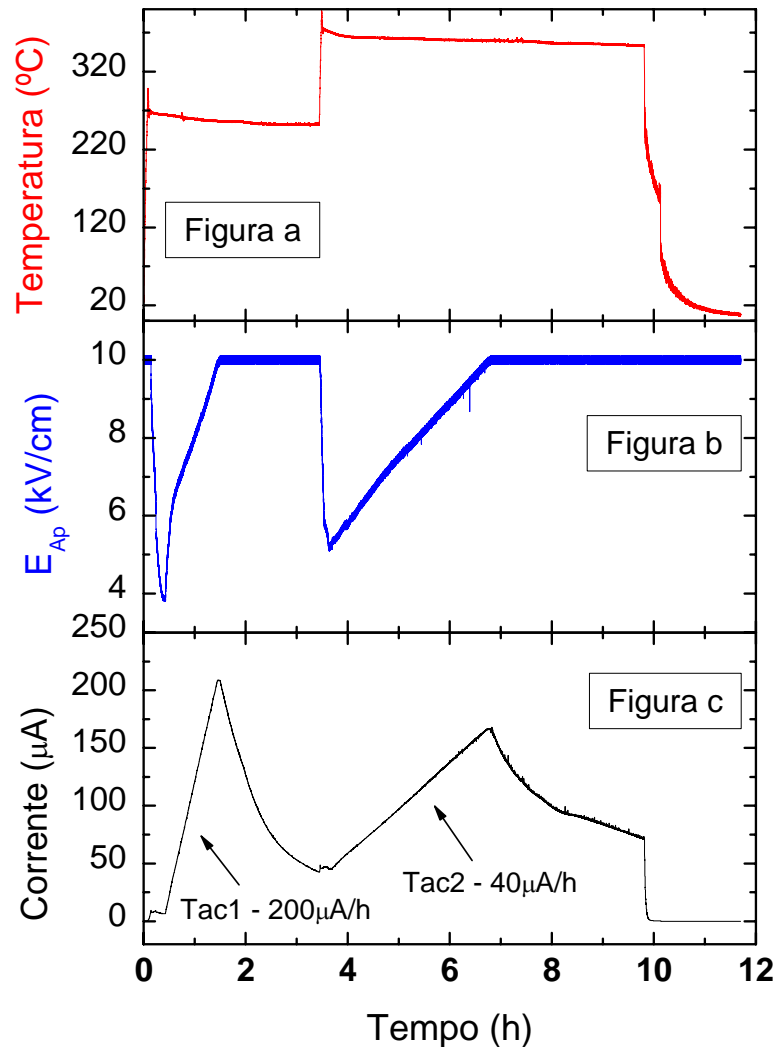


Figura 30 - controle da corrente elétrica induzida para duas temperaturas. As figuras a, b e c mostram a temperatura, o campo elétrico aplicado e a corrente elétrica, respectivamente.

A seguir são apresentados os resultados obtidos seguindo esses procedimentos, onde foram verificadas as influências do campo elétrico aplicado e da temperatura na indução de $\chi^{(2)}$. As estabilidades térmica e temporal desta não-linearidade também foram determinadas.

3.2.1 Dependência de $\chi_{Ind}^{(2)}$ com o campo elétrico aplicado

A influência do campo elétrico aplicado na eficiência da indução de $\chi_{Ind}^{(2)}$ foi investigada seguindo o procedimento descrito na Figura 26 da seção 3.2. A série de medidas foi realizada com parâmetros como a temperatura e taxa de variação da corrente da fonte constante. A temperatura foi fixada em 250°C e a taxa de variação da corrente elétrica igual a $200\mu Ah^{-1}$. Estes valores foram escolhidos numa forma tal que campos elétricos de até 20kV/cm pudessem ser aplicados sem danificar as amostras devido à corrente elétrica

induzida. Para cada procedimento de polarização, onde o valor máximo do campo elétrico aplicado era aumentado (E_{Ap}), utilizou-se uma amostra nova. Os valores de $\chi_{Ind}^{(2)}$ foram determinados utilizando o procedimento de franjas de Maker, descrito no capítulo anterior, espaçadas de 20 dias após elas terem sido polarizadas. A Figura 31 mostra os resultados obtidos para a NLSO ($\chi_{Ind}^{(2)}$) em função do campo elétrico aplicado (E_{Ap}). Duas características foram observadas: a dependência linear da NLSO com o campo aplicado; e a existência de um campo elétrico de limiar para a indução desta não-linearidade. Estes comportamentos são corroborados com diversos processos mostrados na literatura [10, 15]. A origem deste limiar de campo elétrico aplicado foi sugerida por Quiquempois e colaboradores [10] para sílica fundida, baseados no modelo de condução iônica de Proctor e Sutton [90], considerando a probabilidade de recombinação de cargas durante o processo de polarização. No que concerne à estabilidade da NLSO induzida, foi determinada uma redução de aproximadamente 50% nos seus valores após um período de 12 meses quando mantidas em repouso sem uso. Levando-se em consideração que a NLSO induzida nos mesmos vidros quando sujeitos aos procedimentos convencionais de polarização era praticamente apagada em intervalos de tempos de semanas [13, 29], neste caso estas podem ser consideradas estáveis. Os comprimentos da região onde é induzida a não-linearidade de segunda ordem (L_{NL}), denominada de região de depleção [48, 107], também foram determinados como parâmetro de ajuste nas medidas de franjas de Maker. Os valores determinados estavam na ordem de $15\mu m$ o que mostra uma boa concordância com resultados da literatura [13], onde o tempo do experimento de polarização estava na mesma ordem de grandeza que o nosso. Como tais valores são maiores que os reportados na literatura para tempo de experimento relativamente curto [28, 80, 105], estes resultados sugerem que o tempo de duração do experimento é um parâmetro determinante para a espessura da camada não-linear. Além disso, este valor de limiar do campo elétrico sugere uma correlação com o limiar para eletroluminescência mostrado na Figura 23-b do capítulo 2.

A espessura da região da NLSO pode ser estimada por aproximações sugeridas por Krieger e Lanford [96], considerando que a corrente elétrica medida é principalmente devido aos íons de sódio. Levando em conta o modelo de Proctor e Sutton [90], tem-se que a distribuição dos íons de sódio é confinada à região $0 \leq x < L_{NL}$. Segue então

$$\rho_{Na} = \frac{N}{V} \Rightarrow A \times L_{NL} = \frac{N}{\rho_{Na}}$$

$$\Rightarrow L_{NL} = \frac{\int_0^{t_{exp}} I(t)dt}{eA\rho_{Na}}, \quad (3.1)$$

onde ρ_{Na} é a densidade de íons de sódio, N o número de íons de sódio deslocados, V o volume da região de depleção, A corresponde à área do eletrodo, e ao módulo da carga do elétron, $I(t)$ à corrente elétrica medida no instante t e t_{exp} a duração da polarização. Este resultado tem sido utilizado para estimar L_{NL} [13, 28], onde se tem boa concordância com os resultados experimentais. Os valores calculados de L_{NL} , assumindo $\rho_{Na} = 5,8 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ [28], são mostrados na Figura 32 em preto. Os valores deste parâmetro determinado com a técnica de franjas de Maker estão mostrados na figura em vermelho. Observa-se que o valor da região L_{NL} mostra uma tendência de crescimento com saturação em $\approx 22 \mu\text{m}$ para campo elétrico aplicado superior a 10kV/cm. Vários fatores podem contribuir para a discrepância entre os resultados teóricos e experimentais. Primeiramente deve-se considerar a sensibilidade da técnica de franjas de Marker [57]. A reflexão interna total do laser na amostra durante as medidas é um fator limitante [108, 109]. Além disso, no modelo de condução iônica adotado não são considerados processos de recombinação de cargas [89]. É provável que a recombinação iônica seja a causa da saturação observada nos resultados medidos.

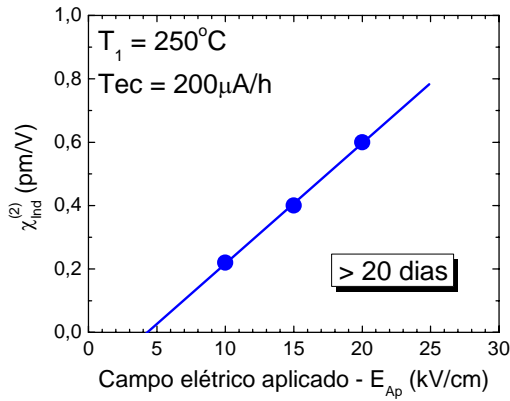


Figura 31 – dependência da NLSO induzida em função do campo elétrico aplicado. As polarizações foram realizadas usando o procedimento de rampas com $T = 250^\circ\text{C}$ e $Tec = 200\mu\text{Ah}^{-1}$.

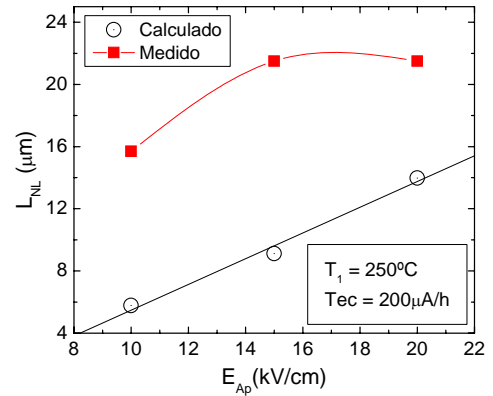


Figura 32 – dependência do comprimento da região não-linear com o campo elétrico aplicado. Os resultados em preto foram calculados, enquanto que os vermelhos medidos experimentalmente. As curvas mostradas são apenas para guiar os olhos.

Na próxima seção será investigada a dependência da eficiência da indução da NLSO em vidros *soda-lime* com os valores da temperatura do processo de polarização.

3.2.2 Dependência de $\chi_{Ind}^{(2)}$ com a temperatura

Baseado nos resultados mostrados na seção anterior, onde a eficiência na indução da NLSO mostrou a existência de um campo elétrico de limiar, a sua dependência com a temperatura foi investigada sob diferentes condições de campos elétricos aplicados. Os procedimentos para indução da NLSO foram descritos na Figura 30 da seção 3.2, e, para cada medida foi utilizada uma amostra sem utilização prévia (nova). A fim de atingir temperaturas de polarização próximas da temperatura de transição do vidro sem danificá-los foram utilizados os procedimentos com dois patamares de temperatura. O primeiro patamar de temperatura foi estipulado em 250°C, com taxa de variação da corrente de $200\mu Ah^{-1}$, e o segundo foi aumentado em cada medida até o valor de 450°C. Neste caso a taxa de variação da corrente da fonte foi reduzida para $50\mu Ah^{-1}$ como forma de evitar danos às amostras. Vale salientar que estes valores de taxa de variação das correntes elétricas foram determinados de forma empírica evitando danos às amostras. Na Figura 33 são mostrados os resultados da dependência da NLSO com a temperatura para dois valores de campo elétrico aplicado. Estes campos foram escolhidos baseados nos comportamentos distintos da estabilidade na NLSO induzida para os valores de E_{Ap} . Observou-se que para valores de campos superiores a $10kVcm^{-1}$ o comportamento da NLSO induzida apresenta o crescimento não-linear semelhante ao mostrado na Figura 33. Comportamento semelhante foi também mostrado por Qiu e colaboradores para vidros BK7 [15], onde foi sugerido um crescimento do tipo Arrhenius no efeito da geração de segundo harmônico. Para $E_{Ap} \leq 5kVcm^{-1}$, cujos valores são próximos ao limiar mostrado na Figura 31, os resultados da influência da temperatura na NLSO não mostraram o mesmo comportamento. Inicialmente é evidenciada a existência da redução considerável nos valores de $\chi_{Ind}^{(2)}$ com o aumento da temperatura. Além disso, as medidas da eficiência na indução da não-linearidade tiveram que ser efetuadas logo após o término do processo de polarização devido à rápida relaxação temporal do segundo harmônico. Esta relaxação mostrou uma redução em mais de uma ordem de magnitude na intensidade do SH num período inferior a 24h.

Os resultados na determinação do tamanho da região não-linear através da técnica de franjas de Maker, considerando a região de depleção com um perfil contínuo, são mostrados na Figura 34. A interpretação desses resultados pode também ser feita baseada no comportamento de limiar da eletroluminescência, conforme mencionado acima. Para facilitar a comparação entre os resultados é assumida a correspondência entre temperaturas

e energia térmica dada por 250, 350 e 450 °C correspondendo a aproximadamente 45, 54 e 63meV, respectivamente. Inicialmente, a diferença entre as espessuras das camadas não-lineares à temperatura de 250°C para os dois campos pode estar associada à migração de íons de cálcio, já que 5kV/cm é um valor próximo do limiar da luminescência discutido no capítulo anterior. Também são mostrados na figura os resultados estimados matematicamente com as medidas de corrente elétrica. Conforme mostrado, o comportamento e os valores medidos diferem dos calculados. As razões desta discrepância foram discutidas na seção anterior.

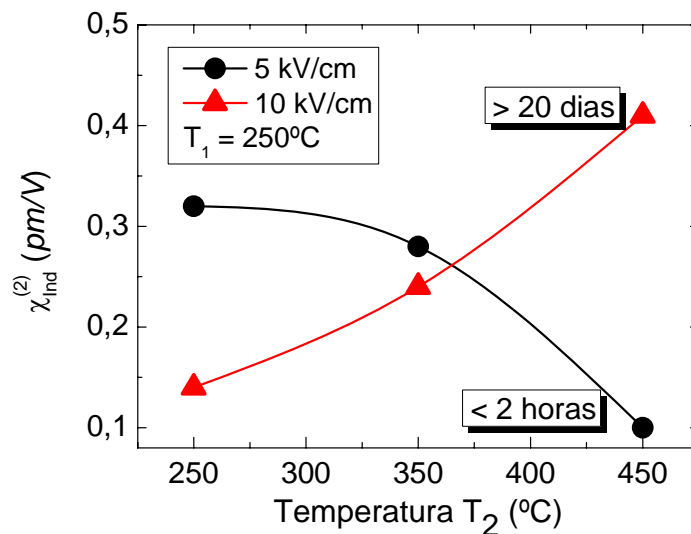


Figura 33 – comportamento de $\chi_{Ind}^{(2)}$ em função da temperatura final, para amostras polarizadas seguindo o procedimento de duas temperaturas da seção 3.2. Os resultados em preto e vermelho correspondem a campo elétrico aplicado de 5 e 10kV/cm, respectivamente.

Conforme mencionada anteriormente, a não-linearidade induzida com o campo elétrico de 5kV/cm decaiu num intervalo de tempo curto, reduzindo assim, a espessura de sua camada de depleção. Considerando a série de medidas com o mesmo campo elétrico pode-se inferir que a redução na região de depleção com o aumento da temperatura está associada ao início da formação da barreira de íons de cálcio favorecida pela alta energia térmica (~54meV). Este mesmo fato justifica o aumento da não-linearidade para o campo de 10kV/cm. O mesmo raciocínio não é aplicável aos últimos resultados, pois nestas condições de polarização, a temperatura está próxima do ponto de alívio das tensões internas desses vidros (~470°C). Uma vez determinada algumas características da NLSO induzida com parâmetros como campo elétrico aplicado e temperatura, a seção seguinte será dedicada à avaliação da estabilidade da não-linearidade induzida quando exposta a radiação infravermelha intensa.

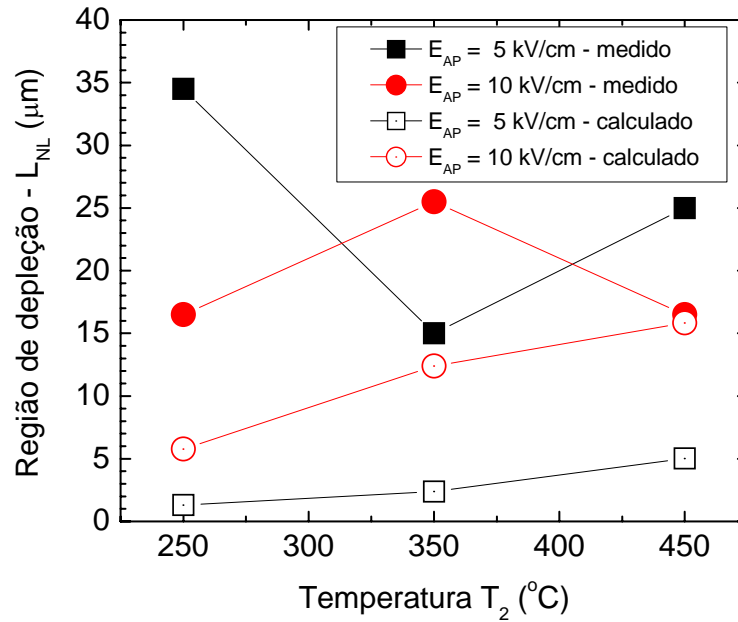


Figura 34 – os quadrados e os círculos cheios representam o comprimento da região de depleção determinado através do modelo de franjas de Maker, considerando a distribuição de cargas com perfil uniforme para E_{Ap} igual a 5 e 10kV/cm, respectivamente. Os quadrados e os círculos vazios representam os valores estimados teoricamente pelas medidas de corrente elétrica.

3.2.3 Estabilidade de $\chi_{Ind}^{(2)}$

A evidência da estabilidade da não-linearidade induzida em vidros *soda-lime* pelo processo alternativo de polarização foi verificada através do comportamento da intensidade do sinal da geração de segundo harmônico (SH) com o tempo de exposição ao bombeamento laser intenso. É conhecido na literatura [13, 29] que, pelos processos convencionais de polarização, a intensidade do SH decai com escalas de tempo de minutos quando expostos as condições de bombeamentos intensos. Comportamentos opostos foram observados nos resultados obtidos para o método alternativo como mostrados na Figura 35 e Figura 36. Para estas medidas, foi utilizado o mesmo aparato experimental das medidas de franjas de Maker. Na Figura 35 a amostra foi mantida fixa na posição angular mais eficiente na geração do SH ($\sim 55^\circ$). A intensidade do sinal apresentou um crescimento de aproximadamente três vezes do seu valor inicial. A estabilidade da não-linearidade induzida com o ângulo de incidência do bombeamento é mostrada na Figura 36. Observa-se que, não só o valor inicial do SH em cada ângulo obedece ao comportamento observado nas franjas de Maker, mas também a sua eficiência mostra comportamento semelhante. Vale ressaltar que tais comportamentos foram observados somente nas amostras preparadas com campos elétricos $E_{Ap} \geq 10kVcm^{-1}$, mostrando-se mais eficientes para os maiores valores de não-linearidades induzidas ($\chi_{Ind}^{(2)}$). A estabilidade da não-linearidade, inclusive considerando efeitos térmicos devido à focalização do bombeamento do laser, corrobora a

suposição da formação da barreira de íons com potenciais de ativação maiores. Enquanto o aumento na eficiência da geração de segundo harmônico é atribuído a um processo semelhante ao observado em geração de segundo harmônico em fibras ópticas [6, 34]. O feixe de bombeamento infravermelho e o segundo harmônico gerado devido ao $\chi_{Ind}^{(2)}$ modulam o índice de refração aumentando assim a condição de casamento de fase do processo.

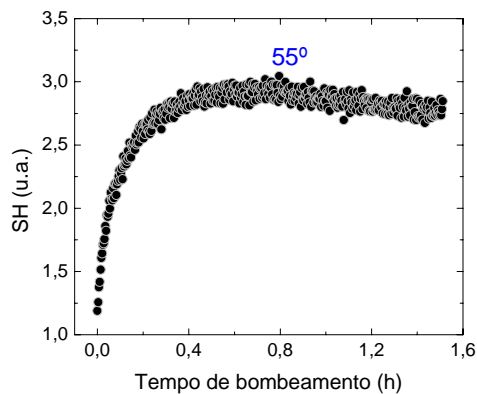


Figura 35 – crescimento do SH com o tempo de incidência de laser. A amostra foi mantida fixa em relação ao laser com a normal a face de incidência formando um ângulo de 55° com o bombeamento.

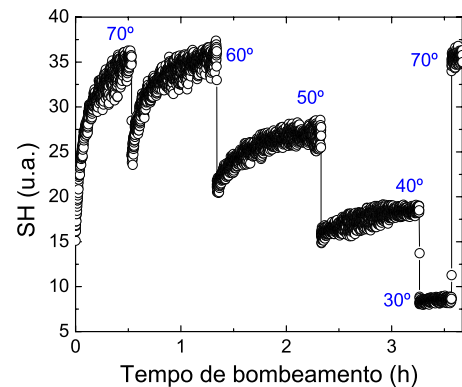


Figura 36 – dependência angular do crescimento do SH com o tempo de incidência de laser. Nesta medida o ângulo formado pela normal a face de incidência do laser com relação ao laser foi alterado, conforme mostrado na figura.

Esta dependência do crescimento do segundo harmônico induzido com o ângulo de incidência se deve a redução na eficiência do processo ocasionada pela diminuição do caminho percorrido pelo feixe de bombeamento na amostra para menores ângulos de incidência. A demonstração da estabilidade da NLSO induzida utilizando este método alternativo de polarização supera um obstáculo importante para a utilização desses vidros no desenvolvimento de dispositivos fotônicos baseados em não-linearidade de segunda ordem.

3.3 Limiar da estabilidade da não-linearidade induzida($\chi_{Ind}^{(2)}$)

As observações relativas às contribuições relevantes à formação da NLSO em vidros *soda-lime* levam a sugerir a origem da eletroluminescência à eficiência do processo. Conforme demonstrado, esta é associada à condução dos íons Ca^{++} , os quais possuem energia de ativação de campo elétrico nulo alta ($\sim 3,8eV$). Foi também mostrado que esses íons representam uma contribuição pequena à corrente iônica total, atribuída principalmente aos íons de Na^+ , com energia de ativação $\sim 1,0eV$. A participação de mais de uma espécie iônica na corrente induzida nos processos de polarização de vidros *soda-*

lime é amplamente conhecida na literatura específica [13, 28, 80, 96, 97, 105]. Nesta seção será investigada a estabilidade da NLSO em vidros *soda-lime* através da utilização de procedimentos de polarização que possibilite evidenciar as participações iônicas na corrente elétrica induzida.

3.3.1 Procedimentos de polarização

Estes procedimentos de polarização estão baseados na suposição da existência de pelo menos dois tipos de íons com participação relevante no processo de polarização em vidros *soda-lime*. É assumido também que, sob mesmas condições de polarização, estes íons apresentam mobilidades com diferença de mais de uma ordem de grandeza [83, 96, 101, 102]. Esta diferença é mais acentuada nas condições dos íons sujeitos a campos elétricos de baixas intensidades. Tendo em vista estas características, o campo elétrico aplicado foi modulado com tensão chaveada com diferentes números de rampas conforme mostrado na Figura 25. Foi demonstrado na caracterização da polarização apresentada no capítulo anterior que a energia de ativação da eletroluminescência tem uma dependência intensa com o campo elétrico aplicado, reduzindo de $\sim 3,8\text{eV}$ para campo nulo até $\sim 1,0\text{eV}$ para valores inferiores a 8kV/cm . Mantendo-se aparentemente independente do campo, como a corrente induzida, para valores de campo elétrico acima deste.

As medidas sendo feitas com temperatura fixa em $\sim 240^\circ\text{C}$, enquanto a tensão elétrica chaveada era aplicada periodicamente, sendo aumentada linearmente de zero até um valor máximo (V_{max}) durante metade do período, e mantida desligada durante a segunda metade. A temperatura só é reduzida no final de um número inteiro de períodos. De forma semelhante aos outros procedimentos de polarização a eficiência na indução da NLSO é avaliada com medidas de SH pela técnica de franjas de Maker. A escolha das tensões elétricas máximas em 800 e 1500V, respectivamente, foi baseada nas contribuições diferenciadas dos íons em cada uma delas devido suas energias de ativação. Para tensões elétricas até 800V fica garantida a contribuição majoritária dos íons de Na^+ com energia de ativação $\sim 1,0\text{eV}$. Enquanto no segundo caso, os íons de cálcio participam de forma equivalente. Na segunda parte do período, enquanto a tensão elétrica é mantida desligada, o campo elétrico interno criado devido ao gradiente de distribuição de cargas, ocasiona o retorno desses íons em direção às suas posições originais. Como nessa situação os íons estarão sujeitos a campo elétrico fraco, se comparado com a condição de campo ligado, os seus deslocamentos não terão as mesmas dimensões. Além disso, os íons de baixa energia de ativação deslocarão um percurso maior devido a maior mobilidade [80].

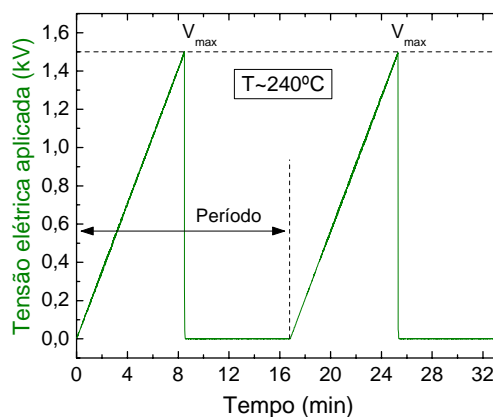


Figura 37 – procedimento de polarização com tensão elétrica chaveada.

Nas Figura 38-a e b são mostrados os resultados típicos dos comportamentos da corrente elétrica induzida e eletroluminescência, respectivamente. No caso destas figuras $T \approx 240^{\circ}C$, tempo 416min, $V_{\max} = 800V$, 36V/min e 25 rampas. As reduções nas intensidades de pico de ambos os sinais são atribuídos às dinâmicas de propagações diferenciadas dos íons na presença do campo elétrico externo ou não. As flutuações nos valores de pico são atribuídas a artefatos dos processos de medidas uma vez que eles não apresentaram qualquer reprodutibilidade. Através deste procedimento, constata-se que a cada rampa as intensidades da corrente iônica e da luminescência diminuem. Isto é consequência da formação de um campo elétrico intenso no interior do meio devido à redistribuição das cargas. Este procedimento pode ainda aumentar o comprimento da região onde é criada a distribuição de cargas. As intensidades de pico da corrente iônica e da eletroluminescência com o número da rampa mostram reduções obedecendo decaimentos exponenciais diferenciados, conforme mostrado na Figura 38-c. A corrente elétrica induzida decaiu com duas constantes distintas de 0,8 e 6,1, respectivamente. Enquanto a eletroluminescência foi ajustada por exponencial de primeira ordem com constante de 5,4. As constantes de decaimentos longos da eletroluminescência e da corrente induzida sugerem origens semelhantes devido a íons de baixa mobilidade. Isto sugere que o mecanismo responsável pela geração da eletroluminescência está presente na corrente iônica. Além disso, a alta mobilidade dos íons de sódio reflete numa redução na intensidade de corrente elétrica induzida mais pronunciada da primeira para a segunda rampa que nas demais. Isto favorece o surgimento da constante de tempo rápido somente na componente de corrente induzida. Este fato torna-se conclusivo observando os procedimentos com rampas de tensão elétrica aplicada menos íngreme onde há uma redução nesta componente rápida.

Conforme mostrado na Figura 38-d, os valores de limiares de tensão elétrica para o surgimento da eletroluminescência aumentam ao longo da série de rampas. Enquanto os limiares para a corrente iônica não apresentaram nenhuma tendência. Este resultado pode ser visto como mais uma evidência de que a eletroluminescência deve estar associada ao deslocamento dos íons de cálcio, uma vez que estes íons sofrem menos os efeitos da redistribuição durante o período que o campo elétrico é mantido desligado [80]. Como os íons de sódio possuem alto valor de mobilidade e difusão, com o desligamento do campo estes são redistribuídos e o valor de limiar de tensão elétrica para movimentá-los sofre uma pequena alteração ao longo da série de rampas.

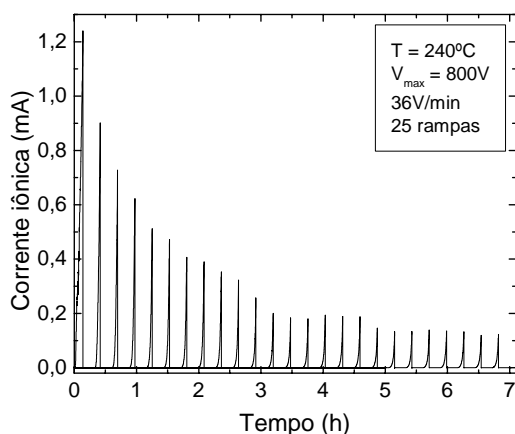


Figura 38-a – comportamento da corrente iônica com o procedimento de rampas. Neste caso $T \approx 240^\circ\text{C}$, tempo 416min, $V_{\text{max}} = 800\text{V}$, 36V/min e 25 rampas.

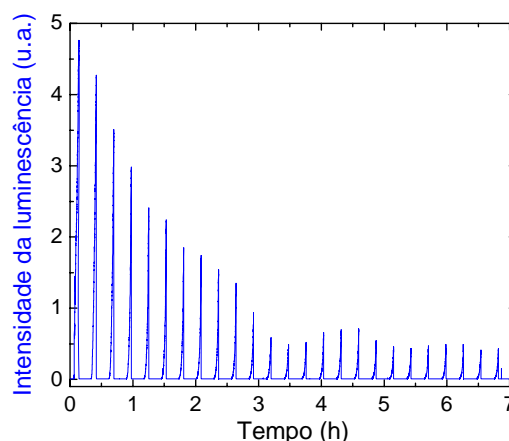


Figura 38-b – comportamento da intensidade da luminescência com o procedimento de rampas. Neste caso $T \approx 240^\circ\text{C}$, tempo 416min, $V_{\text{max}} = 800\text{V}$, 36V/min e 25 rampas.

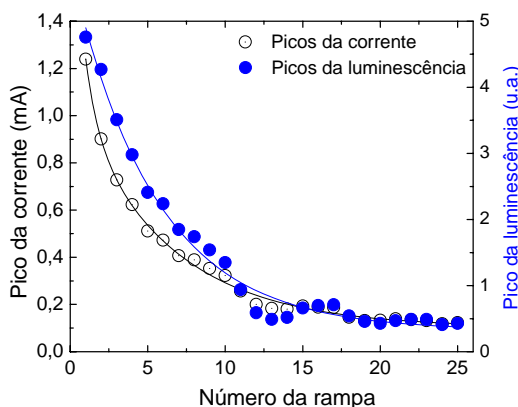


Figura 38-c – resultados em preto e azul representando os picos da corrente e da luminescência em função do número de rampas, respectivamente. Neste caso $T \approx 240^\circ\text{C}$, tempo 416min, $V_{\text{max}} = 800\text{V}$, 36V/min e 25 rampas.

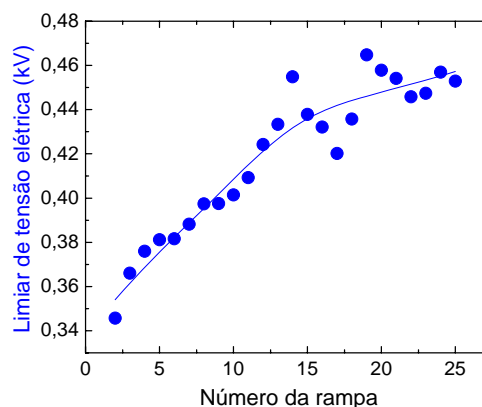


Figura 38-d – dependência do limiar de tensão elétrica para o surgimento da luminescência em função do número da rampa. Neste caso $T \approx 240^\circ\text{C}$, tempo 416min, $V_{\text{max}} = 800\text{V}$, 36V/min e 25 rampas..

Este comportamento justifica a estabilidade da não-linearidade induzida com o valor do campo elétrico aplicado. Esta medida foi avaliada através da estabilidade temporal

da não-linearidade induzida à exposição da radiação de bombeamento para diversas amostras polarizadas a diversos campos elétricos. A Figura 39 mostra os resultados típicos de duas amostras sujeitas as condições de polarização semelhantes exceto o valor máximo do campo aplicado. Os parâmetros foram temperatura máxima $T = 240^\circ\text{C}$, tempo máximo do experimento 83min e o número de 25 rampas. Para os círculos abertos a tensão elétrica máxima foi $\sim 800\text{ V}$ e mostra-se instável, enquanto os quadrados fechados corresponde à amostra polarizada a $\sim 1500\text{V}$ e é estável. Note no detalhe interno da Figura 39 que estas tensões elétricas obedecem à faixa onde a contribuição da eletroluminescência torna-se relevante.

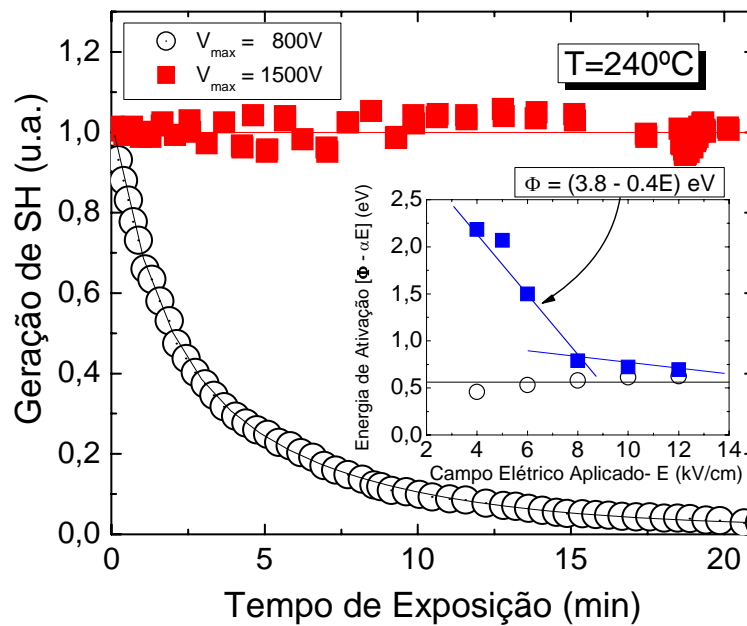


Figura 39 – dependência do SH com o tempo de exposição ao laser para amostras preparadas seguindo o procedimento de campo elétrico aplicado chaveado. Os parâmetros utilizados foram $T = 240^\circ\text{C}$, tempo de 83 min e 25 rampas. As tensões elétricas máximas foram 800 e 1500V correspondendo aos dados em círculos abertos e quadrados fechados, respectivamente.

Uma série de medidas com valores diferentes de campo aplicado foi realizada, e cada decaimento foi ajustado pela exponencial deformada dada pela expressão $I(t) = I_0 \exp\left[-(t/\tau)^\beta\right]$ [73]. O parâmetro de ajuste β depende da temperatura e composição do vidro, tipicamente seu valor está compreendido entre $0,3 \leq \beta \leq 0,8$; e τ é a constante de tempo correspondente à estabilidade do decaimento. O tempo de polarização foi de 83min, com $T=240^\circ\text{C}$ e 25 rampas. Em cada polarização utilizou-se uma amostra nova. Os resultados estão expostos na Figura 40.

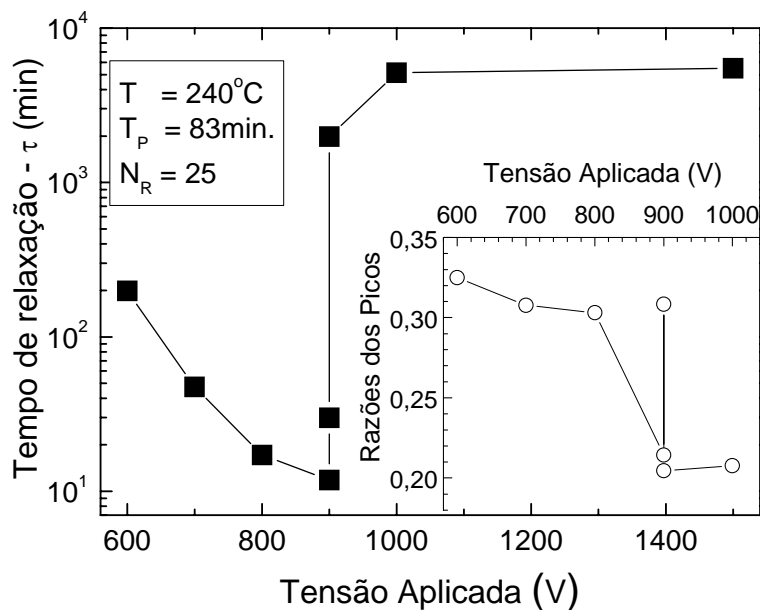


Figura 40 – dependência da constante de decaimento τ com a tensão elétrica aplicada. As amostras foram polarizadas com a tensão elétrica chaveada. Nas medidas $T = 240^\circ\text{C}$, tempo 83min e 25 rampas.

Dois comportamentos distintos nos valores do tempo de relaxação são evidentes. Os ajustes dos resultados correspondentes às tensões elétricas entre 600-800V mostram uma redução suave nos valores de τ . Esta redução foi de aproximadamente uma ordem de grandeza. Os valores encontrados para β foram muito próximos e não mostraram nenhuma tendência. O seu valor médio adotado foi $\beta \sim 0,477$. Comportamento completamente distinto foi encontrado para a estabilidade das amostras polarizadas com tensões acima de 1000V. As não-linearidades induzidas apresentaram um rápido, e pequeno, decaimento inicial tornando-se estável. Os parâmetros encontrados nesses ajustes estavam na ordem de $\beta \sim 10^{-2}$ e $\tau \sim 10^4$ min. Vale ressaltar que os resultados obtidos dentro dessas duas faixas de tensões elétricas apresentaram boa reprodutibilidade. Entretanto, como pode ser observado, os procedimentos de polarização com tensão em 900V resultou em uma não-linearidade oscilando entre estáveis e instáveis com um comportamento do tipo limiar. Estes resultados sugeriram que pequenas flutuações nos parâmetros de polarização poderiam ser responsáveis pelas alterações bruscas na estabilidade da não-linearidade. Justifica-se esses resultados baseados na observação experimental das diferentes dinâmicas dos íons de Na^+ e Ca^{++} durante os processos de polarizações da seguinte forma: para tensões aplicadas abaixo do valor de limiar, a corrente induzida é composta preferencialmente os íons de Na^+ deslocando-se em direção ao catodo devido a sua maior mobilidade. Todavia, conforme mostrado detalhe da Figura 39, o aumento da tensão elétrica aplicada proporciona uma maior participação de íons de Ca^{++} devido à redução de sua energia de ativação. Este aumento da densidade de íons de Ca^{++} na corrente elétrica induzida proporciona a

formação de uma barreira de potencial cada vez mais densa. Esta barreira impede o retorno dos íons de sódio durante o tempo de campo desligado. A condição de limiar corresponde exatamente a uma condição de “chaveamento” para o retorno dos íons de Na^+ . Esta suposição pode ser constatada observando as razões entre os picos da 25^a e primeiras rampas para todas as medidas como mostrado no detalhe interno à Figura 40. Existe uma redução acentuada entre esses picos quando a não-linearidade torna-se estável, indicando que há um confinamento dos íons participantes da corrente induzida.

A influência do número de rampas, assim como a taxa de variação do campo elétrico aplicado, foi investigada e os resultados estão mostrados na Figura 41. Fixou-se uma tensão elétrica máxima $V_{\max} = 1500V$ e temperatura constante de $T = 240^{\circ}C$. Adotando-se dois tempos máximos para o procedimento de polarização de $\sim 83\text{min}$ e $\sim 417\text{min}$, para cada um deles o número de rampas foi variado de 1, 5, 7, 17 e 25 rampas. Em cada medida utilizou-se uma amostra nova. Isto garantiu que a taxa de variação da tensão elétrica aplicada variasse dentre os procedimentos conforme mostrado na Figura 41 reportando seus respectivos valores dos SH máximos. As medidas de SH foram realizadas usando o aparato experimental das franjas de Maker representado no capítulo anterior. Pode-se observar que ambas as seqüências apresentaram crescimento do segundo harmônico com o número de rampas. Isto é uma evidência da eficiência do procedimento adotado com o aumento do número de rampas possivelmente proporcionando aumento da região onde é criada a distribuição de cargas.

A origem da diferença entre a intensidade do SH para os dois tempos foi investigada mostrando estar relacionada com tempo que o campo elétrico aplicado permanece desligado durante os períodos dos procedimentos. Para confirmar esta constatação utilizou-se procedimentos de polarização com tempo total de procedimento de 250 minutos e com os semi-períodos assimétricos temporalmente. Inicialmente a tensão elétrica em forma de rampa permaneceu ligada por um período de 42min e mantida desligada por um período de 208min. Estes tempos correspondem aos meios períodos utilizados nos procedimentos de $T_p = 83\text{min}$ e $T_p = 417\text{min}$, respectivamente. Para uma segunda amostra os tempos foram invertidos, o campo foi mantido ligado formando uma rampa por um período de 208min e mantido desligado por 42min. Com isto concluiu-se que a diferença entre as intensidades do SH para tempos de polarização diferentes na Figura 41 está associada ao tempo de campo elétrico desligado, pois a primeira e a segunda amostra apresentaram SH

semelhantes a amostras polarizadas 417 e 83min, respectivamente, com períodos simétricos.

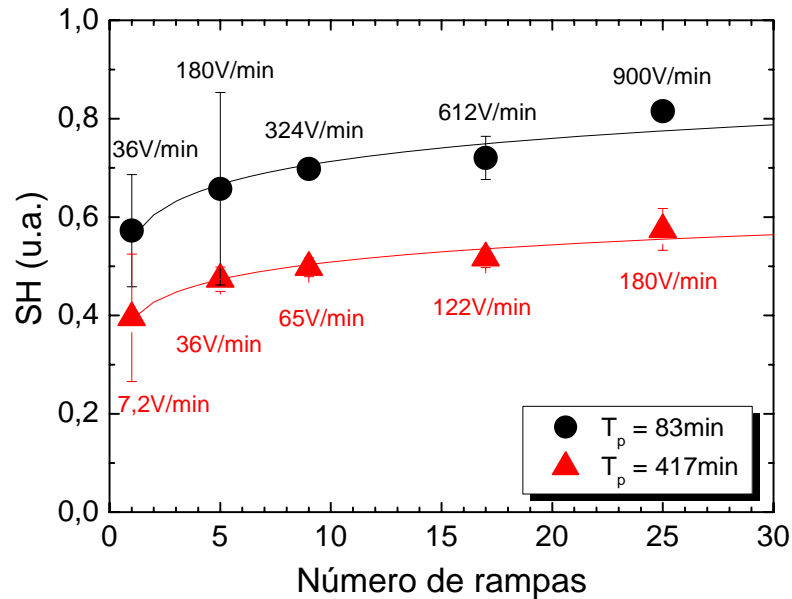


Figura 41 – dependência do SH em função do número de rampas usando o procedimento de tensão elétrica chaveada. Os tempos de polarização correspondentes aos círculos pretos e os triângulos vermelhos são 83 e 417min, respectivamente. A tensão elétrica máxima foi de 1500V e a temperatura igual a 240°C.

3.4 Conclusões

A dinâmica de formação da região onde é induzida a não-linearidade de segunda ordem é um parâmetro que influencia em sua estabilidade. Isto se deve às diferenças entre as mobilidades dos íons de sódio e cálcio durante a polarização. Estes últimos são os responsáveis pela estabilidade de $\chi_{Ind}^{(2)}$. Verificou-se uma dependência linear desta não-linearidade com E_{Ap} , evidenciando um campo elétrico de limiar (E_{Li}) para a indução de $\chi^{(2)}$ estável. A sua dependência com a temperatura mostrou comportamentos distintos para diferentes valores de E_{Ap} . Para E_{Ap} próximo de E_{Li} , o processo de recombinação de iônica não é pronunciado o suficiente para formar uma barreira na distribuição de íons de cálcio e com isso dar estabilidade a não-linearidade induzida. Para $E_{Ap} > E_{Li}$ a magnitude da não-linearidade cresce com o aumento da temperatura. Neste caso $\chi_{Ind}^{(2)}$ mostrou-se estável. A estabilidade temporal foi determinada com a observação de redução de apenas 50% em 12 meses. A estabilidade térmica das amostras preparadas com o procedimento alternativo proposto nesta pesquisa foi verificada expondo-as continuamente a laser. Ao contrário do que é reportado na literatura para vidros *soda-lime*, observou-se aumento de até 3 vezes na intensidade de SH com o tempo de exposição. Possivelmente esta observação permitirá a

implementação prática do processo, com o desenvolvimento de técnicas para aumentar a eficiência na conversão de segundo harmônico. A dependência da estabilidade com E_{Ap} se deve a redução da energia de ativação dos íons de cálcio com este parâmetro.

Capítulo 4

Conclusões gerais e trabalhos futuros

Os trabalhos desenvolvidos durante este projeto de pesquisa de mestrado tiveram como objetivo investigar e caracterizar o processo de polarização termo-elétrica de indução de não-linearidade de segunda ordem em vidros *soda-lime*. Após breve introdução a conceitos fundamentais de óptica não-linear relevantes ao entendimento desta dissertação, foi apresentado um resumo dos principais resultados envolvendo geração de efeitos não-lineares de segunda ordem em meios amorfos. Dedicou-se atenção especial ao processo de polarização termo-elétrica em meios vítreos, focalizando os vidros *soda-lime*. Neste caso discutiu-se as principais teorias utilizadas para descrever o processo de polarização, onde foi dada ênfase ao modelo de condução iônica a ser utilizado nessas investigações.

Inicialmente os trabalhos foram concentrados na caracterização dos processos de condução iônica envolvidos durante a dinâmica da polarização em vidros *soda-lime*. Este é um dos fatores que diferenciam os processos de polarização dos vidros *soda-lime* e sílica fundida. Através de medidas do comportamento da corrente elétrica induzida, verificou-se que a contribuição da orientação de dipolos não é significativa na indução de $\chi^{(2)}$ quando comparada com a migração iônica. Além disso, verificou-se que a contribuição relativa à corrente elétrica é fortemente dependente da composição da amostra. Baseados em

constatações experimentais da presença de uma eletroluminescência durante os procedimentos de polarização, esta também foi caracterizada considerando-a como parte do processo de condução iônica. Observou-se que, dentro de certos limites experimentais, durante os procedimentos de polarização, tanto a densidade de corrente elétrica induzida como a eletroluminescência obedeciam o modelo simplificado de condução iônica adotado. Este modelo relaciona a densidade de corrente com as energias de ativação dos íons envolvidos no fenômeno de transporte. A caracterização espectral da eletroluminescência foi realizada, apresentando contribuições na região de 180 a 410nm. Os picos principais no espectro correspondem as seguintes energias: 5,40; 4,80; 3,67; 3,46 e 3,28eV. A dependência da eletroluminescência com o campo elétrico aplicado e a temperatura é semelhante a corrente elétrica induzida. Todavia, a eletroluminescência apresentou limiares de campo elétrico aplicado ($E_{Ap} \geq 3kV/cm$) e energia térmica superior a $k_B T \geq 31meV$ para o seu surgimento. Além disso, constatou-se a dependência de eletroluminescência para a indução da não-linearidade de segunda ordem. Investigou-se também a possibilidade da origem da eletroluminescência devido à ionização do ar na região entre o eletrodo positivo e a amostra [105]. Mostrou-se que a eletroluminescência apresenta as duas contribuições: a eletroluminescência interna e a luminescência devida a ionização do ar. Não foi possível avaliar quantitativamente as suas contribuições. Através do modelo de condução iônica ao estudo da corrente elétrica e da eletroluminescência foi possível determinar as energias de ativação de campo zero para corrente induzida (0,56eV) e para a eletroluminescência (3,8eV). A primeira energia de ativação foi atribuída à quebra de ligações químicas devido aos íons de sódio, e a segunda foi atribuída aos íons de cálcio, durante os processos de condução iônica. O valor de energia de ativação de campo zero dos íons de cálcio está entre os valores dos picos de energia observados no espectro da eletroluminescência, o que sugere fortemente a existência de uma correlação entre o movimento destes íons e o surgimento da eletroluminescência. Seguindo o modelo de condução iônica foram determinadas as distâncias médias de saltos destes íons. Para os íons de cálcio este parâmetro é cerca de uma ordem de grandeza menor que para os íons de sódio. Baseado nos limiares de energia térmica e elétrica para os surgimentos da corrente elétrica e da eletroluminescência sugeriu-se que a observação de não-linearidade de segunda ordem induzida está relacionada com os íons de cálcio, fato este que corrobora com a literatura, onde é mostrado que estes íons são responsáveis pela estabilidade desta propriedade induzida [80].

Devido aos altos valores das correntes elétricas induzidas durante as polarizações nos vidros *soda-lime*, utilizou-se procedimento alternativo no qual a corrente elétrica é aumentada de forma linear com taxas determinadas empiricamente. Além de impedir a ocorrência de efeitos catastróficos ocasionados pela corrente elétrica intensa, este procedimento possibilitou que os íons de sódio e cálcio se deslocassem em escalas de tempo próximas, já que a região de depleção é formada paulatinamente. Isto teve consequência direta na estabilidade de $\chi_{Ind}^{(2)}$, pois os íons de cálcio são os responsáveis pela parte estável desta não-linearidade. Esta estabilidade foi comprovada tanto pela relaxação temporal da não-linearidade induzida quanto pela estabilidade térmica, se comparado com resultados da literatura. $\chi_{Ind}^{(2)}$ apresentou-se estável com redução de apenas 50% em 12 meses. A estabilidade térmica foi observada quando as amostras mostraram crescimento na intensidade da geração de SH quando expostas a bombeamento infravermelho, onde observou-se aumento de até três vezes na intensidade do sinal SH gerado. Resultados semelhantes foram obtidos aumentando o campo elétrico aplicado de forma linear de zero até um valor máximo, demonstrando assim que o fator fundamental para a estabilidade da não-linearidade induzida é a formação lenta da região de depleção. Analisando o comportamento de $\chi_{Ind}^{(2)}$ com o campo elétrico aplicado e a temperatura observou-se a existência de um limiar de campo elétrico aplicado para a indução de não-linearidade estável. Constatou-se que isto se deve ao deslocamento ineficiente de íons de cálcio, prevalecendo, no limiar, o processo de recombinação iônica.

Baseado nas peculiaridades das dependências das energias de ativação com o campo elétrico aplicado para os íons de sódio e cálcio, modificou-se o procedimento típico de polarização. Este procedimento alternativo foi conclusivo quanto a dependência dos íons com alta energia de ativação na estabilidade da não-linearidade de segunda ordem induzida. O processo utilizando tensão chaveada possibilitava a redistribuição dos íons de sódio durante o semi-período em que o potencial permanecia desligado. O mesmo não acontecia com a mesma velocidade com os íons de cálcio devido sua baixa mobilidade relativa. Aliada a isto, o aumento gradativo das tensões elétricas de polarização, evidenciou a presença de um potencial elétrico de limiar devido à formação da barreira de íons de cálcio. Evidência experimental desta distribuição iônica em vidros *soda-lime* é comprovada na literatura [80].

Em suma, neste trabalho foram determinados parâmetros microscópicos do processo termo-elétrico de polarização demonstrando a possibilidade de induzir não-

linearidade de segunda ordem estável. No parágrafo seguinte tem-se uma breve descrição de possíveis trabalhos futuros.

As taxas de aumento da corrente elétrica induzida utilizadas no procedimento de polarização modificado foram escolhidas de forma empírica. Apesar dos resultados satisfatórios obtidos com este procedimento para aumentar a estabilidade de $\chi_{Ind}^{(2)}$, é importante investigar a dependência da intensidade e estabilidade desta não-linearidade com estas taxas. A indução de $\chi^{(2)}$ em fibras ópticas com este procedimento pode ser interessante do ponto de vista de aplicações, pois conforme observado, a eficiência na conversão de segundo harmônico pode ser aumentada irradiando as amostras com laser, possuindo grande dependência com o caminho óptico.

Referências

1. L. D. Boni, "Tese de doutorado: Não linearidades ópticas em azocompostos," em (USP, São Carlos - SP, 2004).
2. X. M. Liu, e M. D. Zhang, "Theoretical study for thermal/electric field poling of fused silica," *Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Short Notes & Review Papers* **40**, 4069-4076 (2001).
3. A. J. Ikushima, T. Fujiwara, e K. Saito, "Silica glass: A material for photonics," *Journal of Applied Physics* **88**, 1201-1213 (2000).
4. Y. Quiquempois, P. Niay, M. Douay, e B. Poumellec, "Advances in poling and permanently induced phenomena in silica-based glasses," *Current Opinion in Solid State & Materials Science* **7**, 89-95 (2003).
5. A. Okada, K. Ishii, K. Mito, e K. Sasaki, "Phase-matched 2nd-harmonic generation in novel corona poled glass wave-guides," *Applied Physics Letters* **60**, 2853-2855 (1992).
6. U. Osterberg, e W. Margulis, "Dye-Laser Pumped by Nd-Yag Laser-Pulses Frequency Doubled in a Glass Optical Fiber," *Optics Letters* **11**, 516-518 (1986).
7. L. R. Henry, B. V. McGrath, T. G. Alley, e J. J. Kester, "Optical nonlinearity in fused silica by proton implantation," *Journal of the Optical Society of America B-Optical Physics* **13**, 827-836 (1996).
8. P. G. Kazansky, A. Kamal, e P. S. J. Russell, "High 2nd-Order Nonlinearities Induced in Lead Silicate Glass by Electron-Beam Irradiation," *Optics Letters* **18**, 693-695 (1993).
9. R. A. Myers, N. Mukherjee, e S. R. J. Brueck, "Large 2nd-Order Nonlinearity in Poled Fused-Silica," *Optics Letters* **16**, 1732-1734 (1991).
10. Y. Quiquempois, N. Godbout, e S. Lacroix, "Model of charge migration during thermal poling in silica glasses: Evidence of a voltage threshold for the onset of a second-order nonlinearity," *Physical Review A* **65**, 043816 (2002).
11. P. G. Kazansky, e P. S. Russel, "Thermally Poled Glass - Frozen-in Electric-Field or Oriented Dipoles," *Optics Communications* **110**, 611-614 (1994).

12. M. Guignard, V. Nazabal, F. Smektala, H. Zeghlache, A. Kudlinski, Y. Quiquempois, e G. Martinelli, "High second-order nonlinear susceptibility induced in chalcogenide glasses by thermal poling," *Optics Express* **14**, 1524-1532 (2006).
13. F. C. Garcia, I. C. S. Carvalho, E. Hering, W. Margulis, e B. Lesche, "Inducing a large second-order optical nonlinearity in soft glasses by poling," *Applied Physics Letters* **72**, 3252-3254 (1998).
14. A. Narazaki, K. Tanaka, K. Hirao, e N. Soga, "Effect of poling temperature on optical second harmonic intensity of sodium zinc tellurite glasses," *Journal of Applied Physics* **83**, 3986-3990 (1998).
15. M. X. Qiu, T. Mizunami, R. Vilaseca, F. Pi, e G. Orriols, "Bulk and near-surface second-order nonlinearities generated in a BK7 soft glass by thermal poling," *Journal of the Optical Society of America B-Optical Physics* **19**, 37-42 (2002).
16. I. Sakaiharu, K. Tanaka, T. Wakasugi, R. Ota, Y. Yonesaki, e K. Hirao, "Second-harmonic generation in thermally/electrically poled transparent BaTiO₃ thin films prepared by dip-coating method," *Materials Science Research International* **8**, 85-86 (2002).
17. M. Guignard, V. Nazabal, J. Troles, F. Smektala, H. Zeghlache, Y. Quiquempois, A. Kudlinski, e G. Martinelli, "Second-harmonic generation of thermally poled chalcogenide glass," *Optics Express* **13**, 789-795 (2005).
18. H. L. An, e S. Fleming, "Second-order optical nonlinearity in thermally poled borosilicate glass," *Applied Physics Letters* **89**, 181111 (2006).
19. R. Jing, Y. Guang, Z. Huidan, C. Guorong, K. Tanaka, K. Fujita, S. Murai, e Y. Tsujiie, "Second-harmonic generation in thermally poled chalcogenide glass," *Optics Letters* **31**, 3492-3494 (2006).
20. M. Dussauze, E. Fargin, V. Rodriguez, A. Malakho, e E. Kamitsos, "Enhanced Raman scattering in thermally poled sodium-niobium borophosphate glasses," *Journal of Applied Physics* **101**, 83532 (2007).
21. H. L. An, e S. Fleming, "Second-order optical nonlinearity in thermally poled Pyrex borosilicate glass," *Optics Communications* **281**, 1263-1267 (2008).
22. H. L. An, e S. Fleming, "Creating second-order nonlinearity in pure synthetic silica optical fibers by thermal poling," *Optics Letters* **32**, 832-834 (2007).
23. Y. Enami, P. Poyhonen, D. L. Mathine, A. Bashar, P. Madasamy, S. Honkanen, B. Kippelen, N. Peyghambarian, S. R. Marder, A. K. Y. Jen, e J. Wu, "Poling of soda-lime glass for hybrid glass/polymer electro-optic modulators," *Applied Physics Letters* **76**, 1086-1088 (2000).
24. K. Tanaka, A. Narazaki, e K. Hirao, "Large optical second-order nonlinearity of poled WO₃-TeO₂ glass," *Optics Letters* **25**, 251-253 (2000).
25. G. S. Murugan, E. Fargin, V. Rodriguez, F. Adamietz, M. Couzi, T. Buffeteau, e P. Le Coustumer, "Temperature-assisted electrical poling of TeO₂-Bi₂O₃-ZnO glasses for non-linear optical applications," *Journal of Non-Crystalline Solids* **344**, 158-166 (2004).
26. W. Sohler, H. Hu, R. Ricken, V. Quiring, C. Vannahme, H. Herrmann, D. Büchter, S. Reza, W. Grundkötter, S. Orlov, H. Suche, R. Nouroozi, e Y. Min, "Integrated Optical Devices in Lithium Niobate," *Optics & Photonics News* **19**, 24-31 (2008).
27. A. Kudlinski, G. Martinelli, e Y. Quiquempois, "Dynamics of the second-order nonlinearity induced in Suprasil glass thermally poled with continuous and alternating fields," *Journal of Applied Physics* **103**, 63109 (2008).

28. E. C. Ziemath, V. D. Araujo, e C. A. Escanhoela, "Compositional e structural changes at the anodic surface of thermally poled soda-lime float glass," *Journal of Applied Physics* **104**, 54912 (2008).
29. M. X. Qiu, F. Pi, G. Orriols, e M. Bibiche, "Signal damping of second-harmonic generation in poled soda-lime silicate glass," *Journal of the Optical Society of America B-Optical Physics* **15**, 1362-1365 (1998).
30. P. N. Butcher, e D. Cotter, *The elements of nonlinear optics* (Cambridge University Press, 1990).
31. P. P. Banerjee, e T. C. Poon, *Principles of applied optics* (The Aksen Associates series in electrical and computer engineering, 1991).
32. A. Yariv, *Optical electronics, 5ª edição* (Oxford, 1997).
33. R. W. Boyd, *Nonlinear Optics, 2ª edição* (Academic press, 2003).
34. R. H. Stolen, e H. W. K. Tom, "Self-organized phase-matched harmonic-generation in optical fibers," *Optics Letters* **12**, 585-587 (1987).
35. T. Fujiwara, M. Takahashi, e A. J. Ikushima, "Second-harmonic generation in germanosilicate glass poled with ArF laser irradiation," *Applied Physics Letters* **71**, 1032-1034 (1997).
36. J. E. Sipe, V. Mizrahi, G. I. Stegeman, e C. T. Seaton, "Bulk or Surface 2nd Harmonic-Generation - New Insights," *Journal of the Optical Society of America a-Optics Image Science and Vision* **3**, 128-128 (1986).
37. F. Ouellette, K. O. Hill, e D. C. Johnson, "Light-Induced Erasure of Self-Organized Chi-(2) Gratings in Optical Fibers," *Optics Letters* **13**, 515-517 (1988).
38. V. Mizrahi, U. Osterberg, C. Krautschik, G. I. Stegeman, J. E. Sipe, e T. F. Morse, "Direct Test of a Model of Efficient 2nd-Harmonic Generation in Glass Optical Fibers," *Applied Physics Letters* **53**, 557-558 (1988).
39. V. Mizrahi, U. Osterberg, J. E. Sipe, e G. I. Stegeman, "Test of a Model of Efficient 2nd-Harmonic Generation in Glass Optical Fibers," *Optics Letters* **13**, 279-281 (1988).
40. E. M. Dianov, P. G. Kazansky, e D. Y. Stepanov, "Problem of the photoinduced second-harmonic generation in optical fibers," *Sov. J. Quantum Electron.* **19**, 575 (1989).
41. N. B. Baranova, A. N. Chudinov, e B. Y. Zeldovich, "Polar Asymmetry of Photoionization by a Field with Less-Than-E3-Greater-Than-Not-Equal - Theory and Experiment," *Optics Communications* **79**, 116-120 (1990).
42. D. Z. Anderson, V. Mizrahi, e J. E. Sipe, "Model for 2nd-Harmonic Generation in Glass Optical Fibers Based on Asymmetric Photoelectron Emission from Defect Sites," *Optics Letters* **16**, 796-798 (1991).
43. V. Mizrahi, Y. Hibino, e G. Stegeman, "Polarization Study of Photoinduced 2nd-Harmonic Generation in Glass Optical Fibers," *Optics Communications* **78**, 283-288 (1990).
44. W. Margulis, I. C. S. Carvalho, e J. P. von der Weid, "Phase Measurement in Frequency-Doubling Fibers," *Optics Letters* **14**, 700-702 (1989).
45. N. M. Lawandy, e M. D. Selker, "Observation of Seeded 2nd Harmonic-Generation in Bulk Germanosilicate Fiber Preforms," *Optics Communications* **77**, 339-342 (1990).
46. I. C. S. Carvalho, W. Margulis, e B. Lesche, "Preparation of Frequency-Doubling Fibers under UV Excitation," *Optics Letters* **16**, 1487-1489 (1991).
47. "Red optronics - LiNbO3 Crystal," (Disponível em <http://www.redoptronics.com/linbo3-crystals.html>. Acessado em 01/12/2008).

48. G. A. Q. Rojas, "Tese de doutorado: Polarização Eletrotérmica de Vidros e Fibras Ópticas," (Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005).
49. M. A. Mortazavi, A. Knoesen, S. T. Kowel, B. G. Higgins, e A. Dienes, "2nd-harmonic generation and absorption studies of polymer dye films oriented by corona-onset poling at elevated-temperatures," *Journal of the Optical Society of America B-Optical Physics* **6**, 733-741 (1989).
50. T. Fujiwara, D. Wong, e S. Fleming, "Large Electrooptic Modulation in a Thermally-Poled Germanosilicate Fiber," *Ieee Photonics Technology Letters* **7**, 1177-1179 (1995).
51. C. Corbari, P. G. Kazansky, S. A. Slattery, e D. N. Nikogosyan, "Ultraviolet poling of pure fused silica by high-intensity femtosecond radiation," *Applied Physics Letters* **86**, 71106 (2005).
52. Y. Quiquempois, N. Godbout, e S. Lacroix, "Thermal poling of thin silica glass films: Design rules for optical fibers and waveguides," *Physical Review A* **71**, 63809 (2005).
53. P. G. Kazansky, V. Pruneri, e P. S. Russell, "Blue-Light Generation by Quasi-Phase-Matched Frequency-Doubling in Thermally Poled Optical Fibers," *Optics Letters* **20**, 843-845 (1995).
54. X. Cao, H. Y. Qin, e L. H. Cheng, "Electro-optic effect induced by thermal poling in SiO₂ ridge waveguides," *Acta Physica Sinica* **55**, 5283-5287 (2006).
55. W. Margulis, e F. Laurell, "Fabrication of waveguides in glasses by a poling procedure," *Applied Physics Letters* **71**, 2418-2420 (1997).
56. A. Kudlinski, "Tese de doutorado: Étude des non-linéarités d'ordre deux créées dans les verres de silice par poling thermique," (Université des Sciences et Technologies de Lille, 2005).
57. P. D. Maker, C. M. Savage, R. W. Terhune, e M. Nisenoff, "Effects of Dispersion and Focusing on Production of Optical Harmonics," *Physical Review Letters* **8**, 21 (1962).
58. A. Kudlinski, G. Martinelli, e Y. Quiquempois, "Time evolution of second-order nonlinear profiles induced within thermally poled silica samples," *Optics Letters* **30**, 1039-1041 (2005).
59. H. Takebe, P. G. Kazansky, P. S. J. Russell, e K. Morinaga, "Effect of poling conditions on second-harmonic generation in fused silica," *Optics Letters* **21**, 468-470 (1996).
60. J. H. Xu, X. Z. Lu, H. B. Chen, L. Y. Liu, W. C. Wang, C. S. Zhu, e F. X. Gan, "Second harmonic generation investigation on electric poling effects in fused silica," *Optical Materials* **8**, 243-247 (1997).
61. D. Faccio, V. Pruneri, e P. G. Kazansky, "Dynamics of the second-order nonlinearity in thermally poled silica glass," *Applied Physics Letters* **79**, 2687-2689 (2001).
62. M. Qiu, S. Egawa, T. Horimoto, e T. Mizunami, "The thickness evolution of the second-order nonlinear layer in thermally poled fused silica," *Optics Communications* **189**, 161-166 (2001).
63. H. G. de Chatellus, e E. Freysz, "Static and dynamic profile of the electric field within the bulk of fused silica glass during and after thermal poling," *Optics Letters* **28**, 1624-1626 (2003).
64. A. L. C. Triques, I. C. S. Carvalho, M. F. Moreira, H. R. Carvalho, R. Fischer, B. Lesche, e W. Margulis, "Time evolution of depletion region in poled silica," *Applied Physics Letters* **82**, 2948-2950 (2003).
65. A. Kudlinski, Y. Quiquempois, e G. Martinelli, "Modeling of the $\chi^{(2)}$ susceptibility time-evolution in thermally poled fused silica," *Optics Express* **13**, 8015-8024 (2005).
66. H. L. An, e S. Fleming, "Time evolution of the second-order nonlinearity layer in thermally poled optical fiber," *Applied Physics Letters* **89**, 231105 (2006).

67. H. Nasu, H. Okamoto, K. Kurachi, J. Matsuoka, K. Kamiya, A. Mito, e H. Hosono, "2nd-Harmonic Generation from Electrically Poled SiO₂ Glasses - Effects of OH Concentration, Defects, and Poling Conditions," *Journal of the Optical Society of America B-Optical Physics* **12**, 644-649 (1995).
68. D. Yudistira, D. Faccio, C. Corbari, P. G. Kazansky, S. Benchabane, e V. Pruneri, "Electric surface potential and frozen-in field direct measurements in thermally poled silica," *Applied Physics Letters* **92**, 12912 (2008).
69. H. L. An, e S. Fleming, "Effect of poling voltage on the room-temperature stability of the second-order nonlinearity in thermally poled fused silica," *Ieee Photonics Technology Letters* **19**, 753-755 (2007).
70. N. Mukherjee, R. A. Myers, e S. R. J. Brueck, "Dynamics of 2nd-Harmonic Generation in Fused-Silica," *Journal of the Optical Society of America B-Optical Physics* **11**, 665-669 (1994).
71. Y. Quiquempois, A. Kudlinski, G. Martinelli, W. Margulis, e I. C. S. Carvalho, "Near-surface modification of the third-order nonlinear susceptibility in thermally poled Infrasil (TM) glasses," *Applied Physics Letters* **86**, 181106 (2005).
72. V. Pruneri, F. Samoggia, G. Bonfrate, P. G. Kazansky, e G. M. Yang, "Thermal poling of silica in air and under vacuum: The influence of charge transport on second harmonic generation," *Applied Physics Letters* **74**, 2423-2425 (1999).
73. H. Y. Chen, F. F. Chang, J. C. Liao, e S. Chao, "Humidity effect on the decay of second-order nonlinearity in thermally poled fused silica," *Optics Express* **14**, 12334-12340 (2006).
74. Y. Quiquempois, "Tese de doutorado: Creation et caracterisation d'un susceptibilite non-lineaire d'ordre deux dans les verres massifs et dans les fibres optiques a base de silice," (Université des Sciences et Technologies de Lille, 1999).
75. A. Kudlinski, Y. Quiquempois, e G. Martinelli, "Room temperature aging of the $\chi^{(2)}$ susceptibility induced in silica glasses by thermal poling," *Applied Physics Letters* **86**, 161909 (2005).
76. H. L. An, e S. Fleming, "Near-anode phase separation in thermally poled soda lime glass," *Applied Physics Letters* **88**, 181106 (2006).
77. W. Margulis, e F. Laurell, "Interferometric study of poled glass under etching," *Optics Letters* **21**, 1786-1788 (1996).
78. M. Fokine, K. Saito, e A. J. Ikushima, "Thermally induced second-order nonlinearity in silica-based glasses," *Applied Physics Letters* **87**, 171907 (2005).
79. C. M. B. Cordeiro, C. Borges, L. C. G. Valente, I. C. S. Carvalho, B. Lesche, e W. Margulis, "Interferometric measurements of ionic diffusion in soda-lime glasses," *Journal of Non-Crystalline Solids* **247**, 183-188 (1999).
80. H. L. An, e S. Fleming, "Second-order optical nonlinearity and accompanying near-surface structural modifications in thermally poled soda-lime silicate glasses," *Journal of the Optical Society of America B-Optical Physics* **23**, 2303-2309 (2006).
81. W. H. Zachariassen, "The atomic arrangement in glass," *Journal of the American Chemical Society* **54**, 3841-3851 (1932).
82. "Fused silica glass," (Disponível em <http://www.cidraprecisionservices.com/pm/materials/fused-silica.html>. Acessado em 01/12/2008).

83. C. M. Lepienski, J. A. Giacometti, G. F. L. Ferreira, F. L. Freire, e C. A. Achete, "Electric-field distribution and near-surface modifications in soda lime glass submitted to a dc potential," *Journal of Non-Crystalline Solids* **159**, 204-212 (1993).
84. "Properties of soda-lime-silica float glass," (Disponível em www.pilkington.com/resources/ats129swproperties200801.doc. Acessado em 04/09/2008).
85. J. M. Dell, e M. J. Joyce, "Erasure of poling induced second order optical nonlinearities in silica by UV exposure," in *SPIE Doped Fiber Devices and Systems*(1994), pp. 185-193.
86. A. Le Calvez, E. Freysz, e A. Ducasse, "A model for second harmonic generation in poled glasses," *European Physical Journal D* **1**, 223-226 (1998).
87. T. G. Alley, S. R. J. Brueck, e R. A. Myers, "Space charge dynamics in thermally poled fused silica," *Journal of Non-Crystalline Solids* **242**, 165-176 (1998).
88. P. Thamboon, e D. M. Krol, "Second-order optical nonlinearities in thermally poled phosphate glasses," *Journal of Applied Physics* **93**, 32-37 (2003).
89. A. Vonhippel, E. P. Gross, J. G. Jelatis, e M. Geller, "Photocurrent, Space-Charge Buildup, and Field Emission in Alkali Halide Crystals," *Physical Review* **91**, 568-579 (1953).
90. T. M. Proctor, e P. M. Sutton, "Static Space-Charge Distributions with a Single Mobile Charge Carrier," *Journal of Chemical Physics* **30**, 212-220 (1959).
91. Y. Quiquempois, A. Kudlinski, G. Martinelli, G. A. Quintero, P. M. P. Gouvea, I. C. S. Carvalho, e W. Margulis, "Time evolution of the second-order nonlinear distribution of poled Infrasil samples during annealing experiments," *Optics Express* **14**, 12984-12993 (2006).
92. P. G. Kazansky, A. R. Smith, P. S. J. Russell, G. M. Yang, e G. M. Sessler, "Thermally poled silica glass: Laser induced pressure pulse probe of charge distribution," *Applied Physics Letters* **68**, 269-271 (1996).
93. J. Vermeer, "The Electrical Conduction of Glass at High Field Strengths," *Physica* **22**, 1257-1268 (1956).
94. C. P. Bean, J. C. Fisher, e D. A. Vermilyea, "Ionic Conductivity of Tantalum Oxide at Very High Fields," *Physical Review* **101**, 551-554 (1956).
95. M. S. Meikhail, "Conduction Modeling in Mixed Alkali Borate Glasses," *International Journal of Pure & Applied Physics* **1**, 191 (2005).
96. U. K. Krieger, e W. A. Lanford, "Field Assisted Transport of Na⁺ Ions, Ca²⁺ Ions and Electrons in Commercial Soda-Lime Glass .1. Experimental," *Journal of Non-Crystalline Solids* **102**, 50-61 (1988).
97. A. L. R. Brennand, e J. S. Wilkinson, "Planar waveguides in multicomponent glasses fabricated by field-driven differential drift of cations," *Optics Letters* **27**, 906-908 (2002).
98. A. Narazaki, K. Tanaka, K. Hirao, e N. Soga, "Induction and relaxation of optical second-order nonlinearity in tellurite glasses," *Journal of Applied Physics* **85**, 2046-2051 (1999).
99. G. Martinelli, Y. Quiquempois, A. Kudlinski, e H. Zeghlache, "Method to improve thermal poling efficiency in silica glasses," *Electronics Letters* **38**, 570-571 (2002).
100. "Soda lime glass," (Disponível em <http://www.cidraprecisionservices.com/pm/materials/soda-lime.html>. Acessado em 18/11/2008).
101. E. M. T. Njiokep, e H. Mehrer, "Diffusion of Na-22 and Ca-45 and ionic conduction in two standard soda-lime glasses," *Solid State Ionics* **177**, 2839-2844 (2006).

102. E. M. T. Njiokep, A. W. Imre, e H. Mehrer, "Tracer diffusion of Na-22 and Ca-45, ionic conduction and viscosity of two standard soda-lime glasses and their undercooled melts," *Journal of Non-Crystalline Solids* **354**, 355-359 (2008).
103. M. V. D. Vermelho, "Tese de doutorado: A Study on the Feasibility of a Silica-on-Silicon Blue Upconversion Laser Fabricated by Flame Hydrolysis Deposition," (University of Glasgow, 1999).
104. A. L. R. Brennand, P. G. Kazansk, e J. S. Wilkinson, "Evaluation of alkali-rich glasses for poling," in *CLEO*(2002).
105. A. L. R. Brennand, "Tese de doutorado: Thermal poling of multioxide silicate glasses and ion-exchanged waveguides," (University of Southampton, 2002).
106. N. Godbout, e S. Lacroix, "Characterization of thermal poling in silica glasses by current measurements," *Journal of Non-Crystalline Solids* **316**, 338-348 (2003).
107. C. S. Franco, "Dissertação de mestrado: Polarização Eletrotérmica de Vidros e Técnicas de Caracterização," (Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2004).
108. Y. Quiquempois, G. Martinelli, P. Duthéage, P. Bernage, P. Niay, e M. Douay, "Localisation of the induced second-order non-linearity within Infrasil and Suprasil thermally poled glasses," *Optics Communications* **176**, 479-487 (2000).
109. A. C. Liu, M. J. F. Digonnet, e G. S. Kino, "Characterization of the second order nonlinearity in poled fused silica," *SPIE* **2289** (1994).

Apêndices

I. Propriedades do tensor $\chi_{Ind}^{(2)}$

Apesar dos tensores possuírem uma enorme quantidade de elementos, a quantidade de componentes independentes e não nulas é reduzida levando em conta as propriedades de simetria do material em estudo. Considerando a simetria de Kleinman, onde é assumido que as frequências ópticas envolvidas são muito menores que as frequências de ressonância do material (absorção desprezível) tem-se que $\chi_{ijk}^{(2)}$ independe da ordem dos campos j e k , ou seja $\chi_{ijk}^{(2)} = \chi_{ikj}^{(2)}$ [1, 2]. Além do mais, esta simetria vale sempre para o caso da geração de segundo harmônico, pois $\omega_j = \omega_k = \omega$. Assim vamos usar uma notação contraída, onde $jk = m$. O índice m é definido conforme tabela abaixo.

Índices j, k	Índice equivalente m
1,1	1
2,2	2
3,3	3
2,3	4
3,1	5
1,2	6

Tabela 2 – notação contraída para os índices jk do tensor $\chi_{ijk}^{(2)}$.

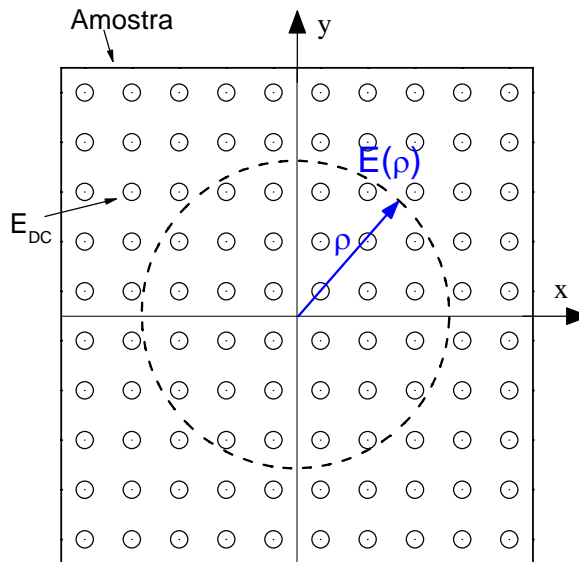


Figura 1 – representação da simetria polar do campo elétrico E_{DC} criado na amostra pelo processo termo-elétrico de polarização.

Na Figura 1 está representado a amostra e o campo elétrico E_{DC} criado pelo processo termo-elétrico de polarização. Conforme pode-se observar, o campo elétrico criado apresenta simetria polar em relação às faces do material que são perpendiculares ao

mesmo. Em teoria de grupo esta simetria é denotada por $C_{\infty v}$ [3]. Assim sendo, o tensor

$\chi_{Ind}^{(2)}$ pode ser escrito como segue [4]:

$$\chi_{Ind}^{(2)} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & \chi_{31} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \chi_{31} & 0 & 0 \\ \chi_{31} & \chi_{31} & \chi_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix},$$

com $\chi_{33} = 3\chi_{31}$.

No apêndice seguinte é discutida a determinação experimental das componentes de $\chi_{Ind}^{(2)}$.

Referências:

1. R. W. Boyd, *Nonlinear Optics*, 2ª edição (Academic press, 2003).
2. D. A. Kleinman, "Nonlinear Dielectric Polarization in Optical Media," *Physical Review* **126**, 1977- & (1962).
3. A. Narazaki, K. Tanaka, K. Hirao, e N. Soga, "Induction and relaxation of optical second-order nonlinearity in tellurite glasses," *Journal of Applied Physics* **85**, 2046-2051 (1999).
4. A. Okada, K. Ishii, K. Mito, e K. Sasaki, "Phase-matched 2nd-harmonic generation in novel corona poled glass wave-guides," *Applied Physics Letters* **60**, 2853-2855 (1992).

II. Determinação experimental das componentes de $\chi_{Ind}^{(2)}$

A determinação das componentes de $\chi_{Ind}^{(2)}$ pode ser realizada com medidas de segundo harmônico. A intensidade da onda gerada na frequência 2ω com a incidência de uma onda na frequência ω é obtida partindo das equações de Maxwell. Conforme Butcher e Cotter [1], realizando algumas aproximações, dentre estas, que a eficiência na conversão de energia do feixe de bombeamento para o feixe gerado é pequena, tem-se que a intensidade deste sinal pode ser escrita como:

$$I_{2\omega}(z) = \frac{(2\omega)^2}{8\epsilon_0 c^3} \frac{|\chi^{(2)}(-2\omega; \omega, \omega)|^2}{n_\omega^2 n_{2\omega}} I_\omega^2 z^2 \text{sinc}^2\left(\frac{\pi}{2} \frac{z}{L_c}\right), \quad (1.1)$$

onde $I_{2\omega}(z)$ é a intensidade do segundo harmônico na posição z , n_ω e $n_{2\omega}$ são os índices de refração linear para as frequências ω e 2ω , respectivamente, e por fim, $L_c = |\pi / \Delta k|$ é o comprimento de coerência. Nesta última definição, $\Delta k = 2\omega(n_\omega - n_{2\omega})c^{-1}$ é denominado parâmetro de casamento de fase. Podemos ver da equação (1.1) que se tem eficiência máxima na conversão quando $\Delta k = 0$. De acordo com a definição, para que esta condição seja satisfeita é necessário que os índices de refração para o feixe de bombeamento e o segundo harmônico sejam iguais, ou seja, é necessário que as ondas associadas se propaguem com a mesma velocidade. Quando isto ocorre, os dipolos elétricos existentes no meio emitem radiação de forma coerente. Esta condição não é satisfeita para materiais de uma maneira geral. Em cristais birrefringentes como calcita, é possível, através de variações do ângulo de incidência no material, casar a velocidade de propagação das ondas. Para $\Delta k \neq 0$, os feixes incidente e gerado propagam-se trocando energia entre si. Essas duas ondas se tornam defasadas de πrad após se propagarem uma distância $L_c = |\pi / \Delta k|$. Assim, L_c é a distância a qual os dipolos elétricos emitem radiação coerentemente.

Para $\Delta k = 0$, $L_c \rightarrow \infty$, de acordo com a equação (1.1) a intensidade do SH cresce com o quadrado da distância de propagação. Desta forma, a eficiência na conversão pode se tornar relativamente alta. Assim, esta equação deixa de ser válida, pois em integrando esta, foi assumido que tal eficiência é baixa. Neste caso, é necessário considerar que a intensidade do feixe de bombeamento diminui com a distância de propagação. Não vamos nos deter a este caso, pois nesta dissertação tratamos de eficiência de conversão muito baixa. A Figura 2 é uma representação de como essas ondas variam com a distância de propagação para ambos os casos de Δk diferente e igual à zero. Como se pode observar, no caso em que a

condição de casamento de fase é satisfeita, a intensidade do feixe de bombeamento diminui com a distância de propagação, enquanto que a do segundo harmônico aumenta, sendo este crescimento quadrático para distâncias relativamente pequenas onde a eficiência de conversão é pequena a ponto da equação (1.1) ser válida, conforme comentado anteriormente. No outro caso, as intensidades dos feixes de bombeamento e segundo harmônico oscilam fora de fase, numa forma tal que quando a intensidade do SH aumenta a do feixe de bombeamento diminui, ou seja, essas ondas se propagam no meio trocando energia entre si. Observa-se que essas ondas se tornam defasadas de πrad para $z = jL_c$, onde j são números inteiros positivos.

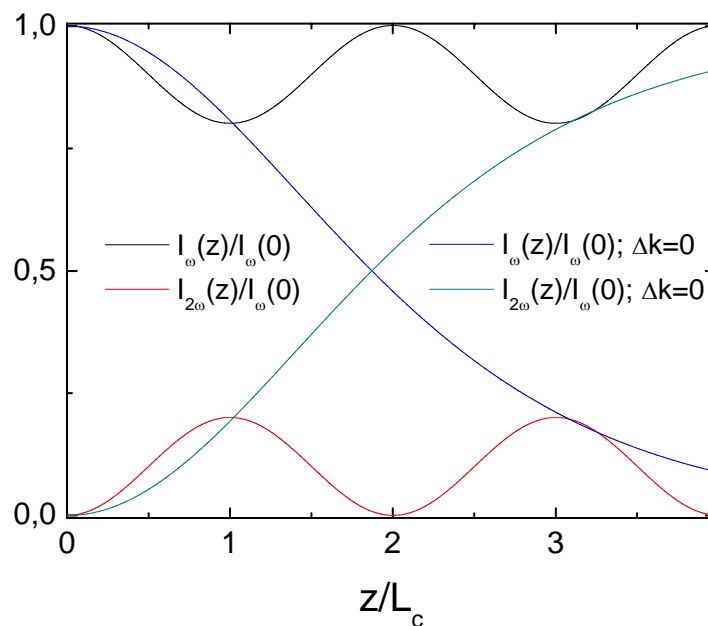


Figura 2 – curvas normalizadas para o feixe de bombeamento e o SH em função da distância de propagação no meio para os casos $\Delta k = 0$ e $\Delta k \neq 0$.

Em 1962 Maker e colaboradores [2] observaram a variação do SH com o ângulo de incidência do feixe de bombeamento. Esta variação se deve a mudança no comprimento percorrido pelo feixe, como também com a componente da polarização associada à componente do tensor. Com essas medidas é possível determinar as componentes do tensor não-linear de segunda ordem do material ajustando os resultados experimentais a teoria. Esta técnica é conhecida como franjas de Maker em referência ao autor. A Figura 3 mostra o ângulo formado pelo feixe incidente e a normal a amostra (θ_e), como também o caminho percorrido pelo feixe. Neste caso a espessura da amostra é L . O ângulo θ é determinado pela lei de Snell. Na aplicação desta técnica é necessário fazer uma mudança de referencial da amostra com relação ao feixe no seu interior [3]. As componentes do tensor $\chi_{3j}^{(2)}$ são

escritas como $\chi_{3j}^{(2)} \sin \theta$; onde $j = 1$ ou 3 , correspondendo à polarização do feixe de bombeamento linearmente polarizada perpendicularmente (s) e paralelamente ao plano de incidência, respectivamente (p).

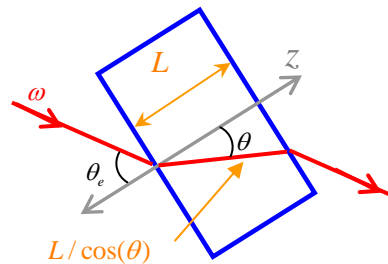


Figura 3 – dependência do comprimento percorrido na amostra pelo feixe de bombeamento, ω , com o ângulo de incidência θ_e .

Além do mais, dependendo do meio externo pode existir reflexão interna total na face de trás da amostra [4]. Devido a isso, tem sido introduzido um fator de correção a (1.1) [5]. Este termo é conhecido como fator de reflexão de Fresnel e é dado na equação abaixo. A Figura 4 mostra a dependência deste fator com o ângulo θ .

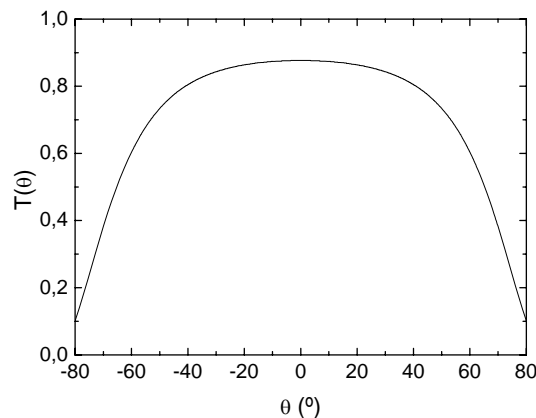


Figura 4 - dependência do fator de transmissão de Fresnel com θ .

$$T(\theta) \approx 64 \frac{n_{\omega}^2 \sin^2 \theta_e \cos^4 \theta_e \sin^4 \theta \cos^2 \theta}{n_{2\omega} \sin^6 (\theta_e + \theta) \cos^6 (\theta_e - \theta)}$$

Os parâmetros desta equação são os mesmos definidos acima. A Figura 5 mostra curvas obtidas com a equação (1.1) para alguns valores de L em função do ângulo θ , mantendo os outros parâmetros fixos.

Utilizamos a técnica de franjas de Maker para determinar a não-linearidade de segunda ordem induzida pelo processo termo-elétrico de polarização com o aparato experimental descrito no capítulo 2. Os resultados mostraram-se independente da

incidência do laser na face da amostra que durante o procedimento ficou em contato com o eletrodo positivo ou negativo. Mas por questões de comparações, em todas as medidas de SH o laser foi incidido no lado da amostra que durante a polarização permaneceu em contato com o eletrodo positivo.

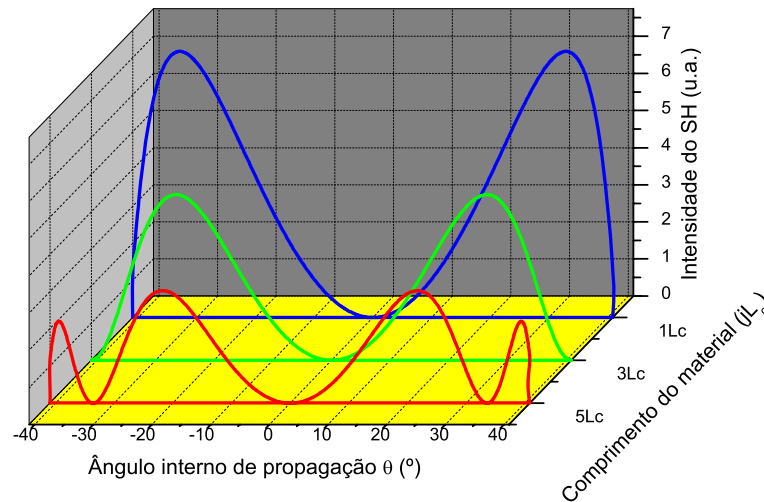


Figura 5 – dependência do SH com o ângulo de incidência e o comprimento do material.

Os valores de índice de refração para os feixes de bombeamento e segundo harmônico foram determinados pela relação de dispersão de Sellmeier com parâmetros típicos dos vidros silicatos. Os valores correspondentes são: $n_{\omega} = 1,50344$ e $n_{2\omega} = 1,51482$. Com isso, tem-se que o comprimento de coerência da ordem de $L_c \approx 24\mu m$.

Um resultado típico das medidas de SH em função de θ_e é mostrado na Figura 6. Os dados medidos são representados por círculos abertos e a curva ajustada utilizando a teoria é mostrada em vermelho. A determinação da não-linearidade de segunda ordem induzida é determinada ajustando os valores dos parâmetros referentes ao comprimento da região não linear L_{NL} e da não-linearidade induzida na equação (1.1).

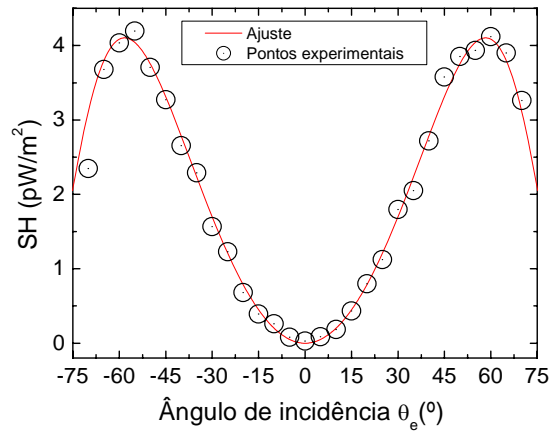


Figura 6 - resultado típico das medidas de SH em função do ângulo de incidência θ_e . Em vermelho tem-se a curva teórica da teoria Maker Fringe.

Referências:

1. P. N. Butcher, e D. Cotter, *The elements of nonlinear optics* (Cambridge University Press, 1990).
2. P. D. Maker, C. M. Savage, R. W. Terhune, e M. Nisenoff, "Effects of Dispersion and Focusing on Production of Optical Harmonics," *Physical Review Letters* **8**, 21 (1962).
3. A. Kudlinski, "Tese de doutorado: Étude des non-linéarités d'ordre deux créées dans les verres de silice par poling thermique," (Université des Sciences et Technologies de Lille, 2005).
4. A. C. Liu, M. J. F. Digonnet, e G. S. Kino, "Characterization of the second order nonlinearity in poled fused silica," *SPIE* **2289** (1994).
5. Y. Quiquempois, N. Godbout, e S. Lacroix, "Model of charge migration during thermal poling in silica glasses: Evidence of a voltage threshold for the onset of a second-order nonlinearity," *Physical Review A* **65**, 43816 (2002).

III. Análise da função exponencial deformada

Neste apêndice vamos analisar a função descrita no capítulo 1 dada por

$$f(t) = I_0 \exp\left[-\left(\frac{t}{\tau}\right)^\beta\right],$$

onde t é o tempo, I_0 a intensidade inicial, τ o tempo médio de relaxação e β um parâmetro que diz o quão o decaimento deixa de ser uma exponencial simples.

No caso de $0 < \beta < 1$ a equação é a soma de várias exponenciais simples com constantes de tempo diferentes, no caso de $\beta = 1$ a função é uma exponencial simples e para $\beta > 1$ $f(t)$ é a soma de várias funções degraus com larguras diferentes [1]. A função $f(t)$ é esboçada na Figura 7-a para $I_0 = 1$, $\tau = 1s$ e três valores de β . A Figura 7-b mostra o caso de $\beta = 0,5$ como sendo a soma de três exponenciais simples com constantes de tempo iguais a $\tau = 0,13s$, $\tau = 1,7s$ e $\tau = \infty s$. Esta função tem sido usada para estudar o decaimento do segundo harmônico com o tempo em amostras submetidas ao *poling* [1, 2, 3].

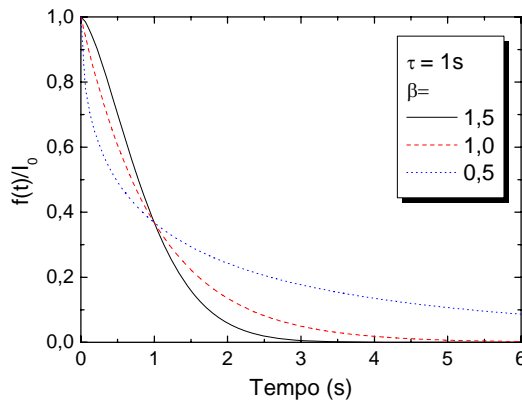


Figura 7-a – função $f(t)$ para $\tau = 1s$ e β variando.

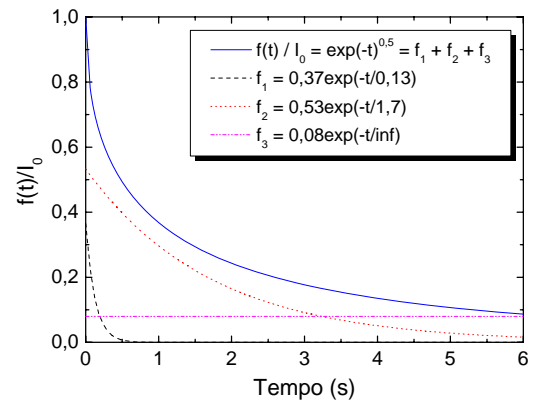


Figura 7-b - função $f(t)$ para $\tau = 1s$ e $\beta = 0,5$ decomposta como a soma de três exponenciais simples.

Referências:

1. H. Y. Chen, F. F. Chang, J. C. Liao, e S. Chao, "Humidity effect on the decay of second-order nonlinearity in thermally poled fused silica," *Optics Express* **14**, 12334-12340 (2006).
2. M. X. Qiu, F. Pi, G. Orriols, e M. Bibiche, "Signal damping of second-harmonic generation in poled soda-lime silicate glass," *Journal of the Optical Society of America B-Optical Physics* **15**, 1362-1365 (1998).
3. A. Narazaki, K. Tanaka, K. Hirao, e N. Soga, "Induction and relaxation of optical second-order nonlinearity in tellurite glasses," *Journal of Applied Physics* **85**, 2046-2051 (1999).

Anexos

Artigos publicados

1. A. L. Moura, M. T. de Araujo, M. V. D. Vermelho, and J. S. Aitchison, "Improved stability of the induced second-order nonlinearity in soft glass by thermal poling," *Journal of Applied Physics* **100**, 33509 (2006).
2. A. L. Moura, M. T. de Araujo, E. A. Gouveia, M. V. D. Vermelho, and J. S. Aitchison, "Deep and shallow trap contributions to the ionic current in the thermal-electric field poling in soda-lime glasses," *Optics Express* **15**, 143-149 (2007).
3. A. L. Moura, E. M. Nascimento, M. T. de Araujo, M. V. D. Vermelho, and J. S. Aitchison, "Voltage threshold-like evidence during thermal-electric field induction of second order nonlinearity in soda-lime glasses," *Journal of Applied Physics* **105**, 36106.

Improved stability of the induced second-order nonlinearity in soft glass by thermal poling

A. L. Moura, M. T. de Araujo, and M. V. D. Vermelho^{a)}

Instituto de Física — Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 57072/970, AL — Brazil

J. S. Aitchison

*Department of Electrical and Computer Engineering, University of Toronto, Toronto, Ontario M5S 3G4
Canada*

(Received 4 August 2005; accepted 1 June 2006; published online 3 August 2006)

Stable and intense second-order nonlinearity in soda lime glass is investigated tailoring the induced electric current. This procedure allows the determination of the relative contributions of the dipole orientation as well as the ionic contributions to the poling process. The experiments are developed in the light of multiple-carrier models controlling the output power supply applied current to tailor the frozen-in induced electric field — E_{dc} . This method permits the induction of the stable nonlinearity for applied electric fields above ~ 5 kV/cm and temperatures ~ 250 °C. It is also possible to reach higher temperatures than the ones used in normal poling procedures avoiding the electric current breakdown. The controlled E_{dc} formation enables it to participate in essential chemical reactions that determine the intensity and stability of the nonlinearity. The induced d_{33} of ~ 0.41 pm/V measured 20 days after poling reduced only $\sim 50\%$ during the next seven months.

© 2006 American Institute of Physics. [DOI: 10.1063/1.2227482]

I. INTRODUCTION

All-optical technologies suitable for optical fiber telecommunication networks expansion have been directing the research towards a constant improvement of materials to fabricate the required optoelectronic devices. Silica-based optical fibers dominate the optical communications market. Thus, devices based on this glass host are certainly the most appropriate to them. However, silica-based glass is naturally an amorphous material with a macroscopic inversion symmetry that prevents second-order nonlinear effects. Consequently, devices based on this second-order nonlinearity (SON), such as fast electro-optical modulators, frequency conversion, and optical memories, are unlikely to be developed in these glass hosts. Nevertheless, both its suitability with the existent networks and its low cost have been directing the research to overcome this drawback.

Several poling techniques have been used to break this centrosymmetry and achieve nonzero SON susceptibility. Among them, we can mention the thermal electric field poling (TEFP),¹ the ultraviolet poling,² and the proton implantation.³ The TEF procedure, due to Myers, Mukherjee, and Brueck,¹ has largely been used owing to its potentiality to induce efficient SON and its reproducible results. Besides bulk fused silica glasses,^{4,5} this poling technique has also been done in several other matrices. Among them we can mention the borophosphate,⁶ the chalcogenide,⁷ and phosphate glasses.⁸ The typical preparation procedure for TEF for these glasses is summarized as follows: the bulk samples are heated to about 300 °C while applying a high voltage from 2–5 kV. After scores of minutes (10–90 min.) of poling, the samples are cooled to room temperature while

keeping the voltage constant. The applied voltage is removed as soon as the room temperature is achieved.

Several numerical modelings have already been developed to predict this poling procedure.^{9,10} In general, they consider that, driven by the external electric field (E_0) and thermally activated by the temperature, the light positively charge carriers (such as Na^+ , Ca^{++} , K^+), move from the anode area towards the cathode. Since these alkali-metal-ion impurities are, in general, directly bounded to the broken silica lattice structure, it is assumed that the negative charges due to the nonbridging oxygen are relatively motionless compared to the positive ones. As a result, a negatively charged depletion layer forms near the anodic surface area. Due to the existence of these charges, a large frozen-in electric field (E_{dc}) is built up inside the bulk and the effective second-order nonlinearity is established.

The SON induced in soft glass via the preparation process mentioned above possesses a very fast decay.^{11,12} While in silica glass it lasts months;¹³ usually in soda lime glass its efficiency on the second harmonic generation (SHG) is reduced by one order of magnitude in just a few hours after the poling procedure.¹¹ Moreover, due to the typical soda lime glass composition, a large induced electric current is allowed into the samples when poled under traditional procedure. This frequently leads to the sample dielectric breakdown.¹¹ Nevertheless, this glass offers optical quality samples with high transparency in the infrared region and high damage threshold. Furthermore, the well-established technology of ion exchange in soda lime glass offers a suitable option for the fabrication of planar lightwave circuits. This work, based on a theoretical analysis for the TEF employing a multiple-carrier model, describes a manner in which to apply the thermoelectrical poling procedure due to Myers¹ in soda lime glass inducing large and relatively stable SON.

^{a)} Author to whom correspondence should be addressed; electronic mail: vermelho@df.ufal.br

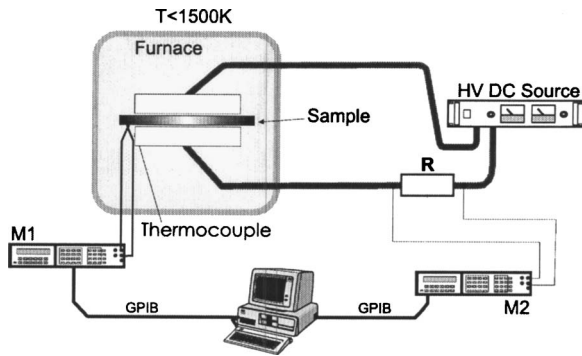


FIG. 1. Thermal-electric field poling experimental setup.

II. EXPERIMENTAL PROCEDURE

In order to monitor parameters such as the induced electrical current, the temperature, and the applied electric field during the TEFP processes, the experimental setup shown in Fig. 1 is used. It consists of a dc high voltage power supply (GLASSMAN) with the output voltage (0–5 kV) and the short-circuit output current (0–25 mA) independently set. The samples hold in pressed-on stainless-steel electrodes which are heated inside a temperature adjustable furnace (EDGCON 1P). The temperature is monitored via thermocouple type *N* and a digital multimeter (AGILENT 34401). The dynamic of the induced current across the sample is observed through the voltage drop in the resistor *R* measured via digital multimeter (HP3457A). Both the electrical current and the furnace temperature are acquired during each poling procedure and stored in a computer. The output power supply voltage and current are set and monitored via an analog-digital board in the same computer. The samples are cut with the dimensions of about 25 × 40 mm and 1 mm thick. Their typical composition includes 73% SiO₂-13% Na₂O-9% CaO-4% MgO and a small amount of other oxides.

III. RESULTS AND DISCUSSIONS

A. Induced current measurements

The theoretical analysis for the TEFP employing multiple-carrier model supports that the mechanism underlying the formation of the induced second-order nonlinearity in bulk glass is a combination of two different mechanisms: the charge transport of mobile ions creating the negative depleted region, followed by reorientation of dipoles. This mechanism induces the strong electric field E_{dc} that breaks the centrosymmetry of the bulk and establishes the permanent effective SON⁹ $\chi_{eff}^{(2)} \propto 3\chi^{(3)}E_{dc} + NL(E_{dc})\beta_{eff}$. The first term is related to the interaction between the residual electric field E_{dc} inside the material and the third-order nonlinearity. The second term is the resulting macroscopic SON induced by reorientations of polar bonds during the poling treatment. Here *N* is the number of hyperpolarizable entities, and $L(E)$ is an orientation factor under the total electric field E_{dc} within the material. Figure 2 depicts these two predicted contributions to the induced current. It shows the induced current (thick line) and temperature (dashed line) behavior during a TEFP owing to a low external electric field $E_0 < 5$ kV/cm. After an exponential induced current grows, it

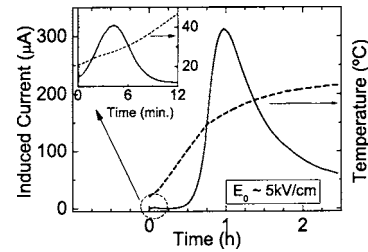


FIG. 2. The temperature (right axis) and induced ionic current (left axis) during a poling procedure under low external electric fields with the output power supply current set to zero. The inset shows the elevation in the induced current occurring at ~ 320 K during ~ 4 min. This suggests the contribution of the dipole orientations.

monotonically reduces despite the temperature increasing. The inset of Fig. 2 shows the evidence of the dipole orientation contribution to the current. Its small value as compared to the alkali ions migration is a consequence of the glass composition. The full width at half maximum of this contribution is ~ 4 min.—time long enough to disregard whichever electronic transient. The temperature at the peak of the current is about 320 K, in agreement with the expected in the literature.¹⁴ It was also observed that this contribution is host composition dependent.

According to the silica-based glass formation, when metal oxides (e.g., Na₂O, CaO) are incorporated into SiO₂ the glass network connectivity is decreased by breaking the oxygen bonds forming an open structure such as a nonbridging oxygen (NBO) hole center $\equiv\text{Si}-\text{O}^-$ and $\equiv\text{Si}-\text{OH}$.¹⁰ Liu and De Zhang¹⁰ describe such a configuration as electrical dipoles, i.e., polar structural units; and the vicinity of these NBO is the most likely place for alkalis ions to exist. Thus, even low external electric fields and at low temperature can induce jumps between neighboring sites within polar units due to its low activation energy. And when the motion is inside the polar structural units, it may be regarded as a transient due to a dipole-type of orientation within the unit. Consequently, this charge movement shows a short range of action. Otherwise, heating the glass gives the thermal excitation to the mobile ionic species (such as Na⁺, Ca²⁺, K⁺, H⁺, H₃O⁺) to overcome their characteristic potential barriers and, consequently, to flow to the cathode by hopping through the silica glass network. Thus, this contribution of different ions to the dynamic of the poling process is depicted in Fig. 3. This result shows the induced current measured at the same temperature in different samples when submitted to crescent

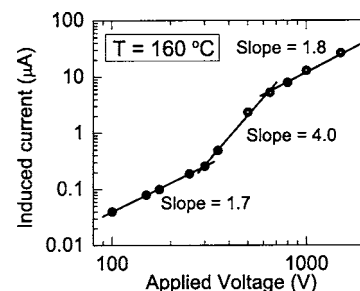


FIG. 3. Ionic induced current as a function of the applied voltage. The change in the slope suggests the contribution of more than one ion with different activation energy. The solid lines are only a guide to the eyes.

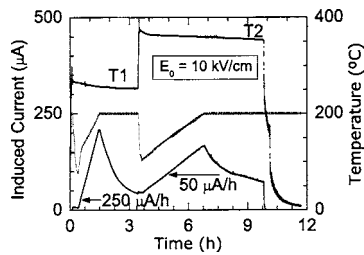


FIG. 4. The controlled induced current (left axis) and the two steps in the temperatures T_1 and T_2 (right axis). The two linear portions of the induced current correspond to the rates that were set for the power supply output current. The not scaled gray line corresponds to the behavior of the power supply voltage during the poling process.

electric fields. The change in the slopes suggests the contribution of other ions with different activation energy to the current. Similar results were obtained by submitting a unique sample at a fixed temperature, $\sim 190^\circ\text{C}$, to the continuously varying external electric field in the range of 0–1.7 kV (upper voltage limit of the sample at this temperature).

It is worth mentioning that the induced ionic currents in soft glass have distinct behavior depending on the power supply output current configuration. When the latter is set close to zero, the former shows the typical behavior depicted in Fig. 2. On the contrary, if the power supply current is let to deliver higher currents the thermal runaway occurs and the samples are damaged as reported by Garcia *et al.*¹¹

In order to avoid this effect, an alternative procedure to the poling of this soft glass is attempted in this work. The preparation process for thermal-electric field poling glass adopted in our experiments can be described by following Fig. 4. The soda lime samples are heated up in two steps. Initially the temperature is raised from room temperature up to 250°C followed by a second higher temperature step that can reach values as high as 450°C , which is the upper limit condition of this glass. The output power supply voltage is set such that a constant initial external electric field (E_0) ranging from 5 to 20 kV/cm is applied. Each temperature time span is established according to the electrical current behavior. Referring to the poling procedure shown in Fig. 4, initially the power supply current is set to zero letting a very low flow ($\sim 6\ \mu\text{A}$) induced ionic current be established when $T_1=250^\circ\text{C}$. This tiny current at first shields the applied voltage, reducing its value as seen in the not scaled gray line in Fig. 4. In practice it is observed that turning off the temperature at this time of the process the induced current reduces and the initial applied voltage is restored. This voltage restoring is also observed when the power supply current is set to values above zero. Thus, the power supply output current is allowed to increase via software controlled linear ramp with a slope previously established. Consequently, the voltage recovery allows the induced current to increase at the same rate, and to avoid the glass breakdown. After a maximum induced current value, the applied voltage is recovered and the current starts a monotonically reduction due to the Coulombian repulsion of the gathered mobile ionic charges underneath the cathode, as will be discussed later. When it attains a minimum, the furnace temperature is raised again. As soon as the temperature reaches the second

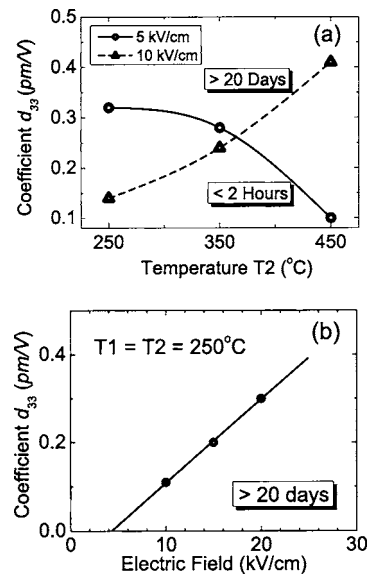


FIG. 5. (a) Nonlinear coefficient d_{33} in soda lime samples under electric field below and above the threshold value as a function of the second step temperature. The first step was fixed at 250°C to all samples. The high electric field induced a larger and more stable coefficient than the low one. (b) Stable nonlinear coefficient as a function of the applied electric field. This result shows a threshold electric field to induced permanent nonlinearity as predicted in Ref. 10.

step, the current is increased again via the controlled process as described previously. However, the linear ramp slope is reduced. When it reaches the minimum again, the temperature is turned off and the sample is cooled down with the external electric field applied as the usual poling procedure described elsewhere.

B. Nonlinear coefficients d_{33}

Maker fringes (MF) setup was used to evaluate the nonlinear coefficient d_{33} assuming a step profile.⁹ The parameters d_{33} and L were determined through the best fit to the data minimizing the sum of squares of the residuals. Despite the step profile approximation adopted for the nonlinear region, its width was estimated in $\sim 15\ \mu\text{m}$ showing a good agreement with the literature.^{11,15,16} This value increased up to $\sim 22\ \mu\text{m}$ with the applied voltage, showing a saturation behavior above 1500 V. The estimate of the nonlinear region width variation against the temperature did not show any trend. The value varied around $\sim 15\ \mu\text{m}$. The measured nonlinear coefficients as a function of the temperature due to two different applied electric fields, namely 5 and 10 kV/cm, are depicted in Fig. 5(a). Each sample was poled using the two steps temperature range described previously. In the first step the temperature was fixed at 250°C and the second varied from 250 to 450°C . Samples poled at 5 kV/cm (open circles) have shown relatively high d_{33} coefficients however the fast decay of the induced nonlinearity is seen. The MF measurements were done just after the poling procedures, because the signal decreased more than one order of magnitude in 24 h. On the contrary, samples poled at 10 kV/cm electric fields (open triangles and dashed line) have shown considerable SON 20 days past the poling procedure. Even samples poled at 250°C still have $d_{33} \sim 0.15\ \text{pm/V}$ at that

time. The most significant result is observed at higher poling temperature with $d_{33} \sim 0.4$ pm/V. A less pronounced aging effect was also observed in these samples. After 7 months the measured SON reduced to about 50% of the values reported in Figs. 5(a) and 5(b). The decrease was less pronounced for poling at higher voltages and at higher temperatures. These results show the remarkable difference between the SON induced in soft glass reported previously:¹¹ the long term stability.

According to the multiple-carriers model, the formation process of the depletion region in fused silica glass occurs when the sodium ions move to the cathode electrode and are neutralized by electrons from the power supply current. This leaves a thin depleted region inside the glass of ~ 5 μm on the bottom of the anode electrode surface⁹ creating a very intense electric field E_{dc} with the order of magnitude of $\sim 10^7$ V/cm. This model predicts yet that water molecules in the air diffuse into the sample and react with the silica network to form immobile hydroxyl which then reacts with water producing H_3O^+ inside the samples underneath the anode electrode surface. As its mobility is \sim three orders of magnitude smaller than the Na^+ ions, this positive layer deepness into the glass is small. Hence, it acts as a shield avoiding the recombination of the bulk positive ions displaced towards the cathode, giving stability to the induced SON. The fundamental factors that contribute to the satisfactory result of this process in silica glass are the low alkali concentrations and electrical conductivity.¹⁷ This allows a low induced current that helps the formation of such a thin depleted layer and the intense E_{dc} .

Experimental evidence has been shown that, under similar poling conditions, the higher the alkali content of the glass the larger the depleted region,¹¹ however this statement disagrees with the theoretical models.^{9,10} The origin of the discrepancy is probably related to charge injection occurring during the poling process due to local heating up caused by the induced current. In soda lime glass, owing to its high alkali ions concentration, an abrupt variation in the applied electric field is followed by large induced currents which quickly form a large depleted negative layer. The alkali shock-front position can be estimated by the model of von Hippel *et al.*¹⁸ This charge displacement is also consistent with the observed white oxide deposit under the cathode owing to the large amount of alkali ions that come out of the samples.¹⁰ This thick negative layer reduces the induced electric field E_{dc} intensity consequently reducing the production of the H_3O^+ and its role in the stability of the induced second-order nonlinearity. In this manner, the poling procedure controlling the power supply current applied to soda lime allows the induction of the intense electric field E_{dc} . The initial induced current is established with the power supply set to zero permitting only a thin layer of negative charges to be formed due to the neutralization of the alkalis by the negative charges of the cathode electrode. The remaining accumulates at the cathode side forming a screening charge region reducing the ionic current by Coulomb repulsion. The power supply controlled current procedure prevents the abrupt formation of large negative layers. The induced current flowing at a very slow rate forces the intense electric

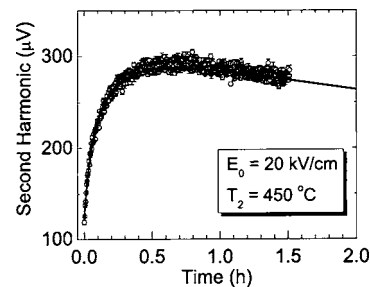


FIG. 6. Threefold enhancement of the second harmonic for a constantly pumped by radiation delivered by a 1 kHz – QSML Nd:YAG laser. The solid line is only a guide to the eyes.

field E_{dc} to be set up at the same speed. This procedure allows induced current dynamics similar to the fused silica glass poling, where the electric field reaches high intensities during periods of time long enough to allow the chemical reactions underneath the anode establishing the positive layer and inside the material to create the mobile H_3O^+ ions as described in Ref. 10. The dependence of the SON stability in soda lime on this positive layer shielding the recombination is associated with the high electrical conductivity of this glass. For instance, the conductivity of the soda lime glass at room temperature is about 10^6 higher than the quartz.¹⁹ Thus, the lack of this layer permits the recombination at the negative layer and the positive bulk interface considerably reducing the SON lifetime.

The second step at a higher temperature makes possible the induction of a more intense nonlinearity once the ions mobility increases exponentially with the temperature. These current slopes were chosen after manual tests preventing the samples breakdown. Figure 5(b) shows the SON induced as a function of the applied electric field for 20 days past the poling procedure as well. These samples were poled at a fixed temperature of 250 °C and subjected to an electric field in the range from 5 to 20 kV/cm. In the range of voltage investigated, it was observed that sample nonlinearities have shown linear dependence with the applied voltage. The non-linear region has shown a linear dependence with the applied voltage as reported in the literature.²⁰

Poled soda lime glass exposed to laser radiation shows fast second harmonic generation efficiency decay.¹¹ Reduction on the efficiency of SHG of three orders of magnitude is reported in a few hours of continuous pumping of laser radiation. In contrast with the soda lime glass poling reported in the literature, our results have shown enhancements in the SHG as shown in Fig. 6. All samples poled under electric fields above 5 kV/cm have shown an increase of the SHG efficiency when continuously pumped by a Q-switched and mode locked (QSML) Nd:yttrium–aluminum–garnet (YAG) laser at a fixed incident angle. It saturates and remains stable for ~ 3 h of laser radiation exposure. This is an evidence of the stability of the induced nonlinearity. The threefold enhancement of the SHG as shown in Fig. 6 was observed in samples where the largest d_{33} is induced. The angle of incidence dependence of the generated signal makes evident that the SH growth is a consequence of a grating induced in the glass similarly to the SG in optical fibers reported elsewhere.²¹

IV. CONCLUSION

We observed experimentally the influence of the poling condition in soda lime glasses to induce efficient and stable SON. In the light of TEFM multiple-carrier models it was evidenced the small contribution of the dipole orientation and the contribution of more than one ion to the induced ionic current to the rich-alkali glasses. Controlling the power supply output current enabled the induction of stable SON when the applied electric field was above ~ 5 kV/cm. TEFM under ~ 5 kV/cm has shown unstable SON decaying in 24 h time. In samples poled above 10 kV/cm the induced nonlinearity lasted for more than seven months reducing its initial value in $\sim 50\%$. The stable nonlinear coefficient d_{33} does scale with temperature and electric field. In conclusion, the slow rate of the power supply current guides the induced electric field E_{dc} permitting the chemical reaction to establish the positive layer in the anode electrode side. This layer denies, by Coulomb repulsion, the recombination of anions in the depleted region. The stability of the SON was tested under continuous pumping of Q -switched mode-locked (QSML) Nd:YAG laser observing the threefold second harmonic enhancement.

ACKNOWLEDGMENTS

The financial support for this research by FAPEAL, CNPq, FINEP, PADCT, and PRONEX, Brazilian agencies, is gratefully acknowledged. One of the authors, A.L.M., is supported by undergraduate studentship from CNPq (PIBIC).

- ¹R. A. Myers, N. Mukherjee, and S. R. J. Brueck, *Opt. Lett.* **16**, 1732 (1991).
- ²A. J. Ikushima and T. Fujiwara, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **353**, 499 (2000).
- ³H. Y. Chen, C. L. Lin, Y. H. Yang, S. Chao, H. Niu, and C. T. Shih, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 081107 (2005).
- ⁴Y. Quiquempois, G. Martinelli, P. Duth erage, P. Bernage, P. Niay, and M. Douay, *Opt. Commun.* **176**, 479 (2000).
- ⁵Z. Chu, L. Liu, Z. Hou, P. Yang, X. Liu, L. Xu, W. Wang, M. Affatigato, and S. Feller, *Opt. Commun.* **174**, 475 (2000).
- ⁶B. Ferreira, E. Fargin, J. P. Manaud, G. Le Flem, V. Rodriguez, and T. Buffeteau, *J. Non-Cryst. Solids* **343**, 121 (2004).
- ⁷E. Lopez-Lago, V. Couderc, L. Griscom, F. Smektala, and A. Barth el my, *Opt. Mater. (Amsterdam, Neth.)* **16**, 413 (2001).
- ⁸P. Thamboon and D. M. Krol, *J. Appl. Phys.* **93**, 32 (2003).
- ⁹Y. Quiquempois, N. Godbout, and S. Lacroix, *Phys. Rev. A* **65**, 043816 (2002).
- ¹⁰X. M. Liu and M. De Zhang, *Jpn. J. Appl. Phys., Part 1* **40**, 4069 (2001).
- ¹¹F. C. Garcia, I. C. S. Carvalho, E. Hering, and W. Margulis, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 3252 (1998).
- ¹²M. Qiu, T. Mizunami, R. Vilaseca, F. Pi, and G. Orriols, *J. Opt. Soc. Am. B* **19**, 37 (2002).
- ¹³A. Kudlinsk, Y. Quiquempois, and G. Martinelli, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 161909 (2005).
- ¹⁴J. M. Dell and M. J. Joyce, *SPIE Doped Fiber Devices and Systems* **2289**, 185 (1994).
- ¹⁵T. G. Alley and S. R. J. Brueck, *Opt. Lett.* **23**, 1170 (1998).
- ¹⁶Y. Quiquempois, A. Kudlinski, G. Martinelli, W. Margulis, and I. C. S. Carvalho, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 181106 (2005).
- ¹⁷J. Vermeer, *Physica (Amsterdam)* **22**, 1257 (1956).
- ¹⁸A. von Hippel, E. P. Gross, J. G. Jelatis, and M. Geller, *Phys. Rev.* **91**, 568 (1955).
- ¹⁹A. Suzuki, Y. Matsuoka, and A. Ikushima, *Jpn. J. Appl. Phys., Part 2* **30**, L1493 (1991).
- ²⁰M. Qiu, S. Egawa, K. Horimoto, and T. Mizunami, *Opt. Commun.* **189**, 161 (2001).
- ²¹U.  sterberg and W. Margulis, *Opt. Lett.* **11**, 516 (1986).

Deep and shallow trap contributions to the ionic current in the thermal-electric field poling in soda-lime glasses

A. L. Moura, M. T. de Araujo, E. A. Gouveia and M. V. D. Vermelho

Instituto de Física - Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 57072/970, AL - Brazil
vermelho@df.ufal.br

J. S. Aitchison

Department of Electrical and Computer Engineering - University of Toronto - Toronto, Ontario M5S 3G4 Canada

Abstract: In this paper, we investigate the contribution of deep and shallow trapped ions on the second-order nonlinearity during typical poling procedures in soda-lime glass. The zero-electric field potential barriers of each contribution were estimated. The shallow traps, measured through the electrical ionic current, was determined as ~ 0.34 eV; while deep trap activation energy, measured by means of the thermal/electric field activated luminescence, was estimated ~ 3.8 eV. The traps show different dependence on its thermal energy onset for different applied electric field. The ionic current is linearly dependent on the electric field. The luminescence has a minimum electric field ~ 3.6 kV/cm and thermal energy ~ 31 meV ($\sim 87^\circ\text{C}$) to occur. The average ionic jump lengths for both processes are also estimated, and the deep trap length is about ten times shorter than the shallow trap one. Samples poled at the border of the luminescence onset parameters revealed that the higher its contributions the more stable the induced second order nonlinearity.

©2007 Optical Society of America

OCIS codes: (190.0190) Nonlinear Optics; (130.0250) Optoelectronics

References and Links

1. R. A. Myers, N. Mukherjee, S. R. J. Brueck, "Large second-order nonlinearity in poled fused-silica," *Opt. Lett.* **16**, 1732-1734 (1991).
2. A. L. C. Triques, C. M. B. Cordeiro, V. Balestrain, B. Lesche, W. Margulis, I. C. S. Carvalho, "Depletion region in thermally poled fused silica," *Appl. Phys. Lett.* **76**, 2496-2498 (2000)
3. M. Qiu, S. Egawa, K. Horimoto, T. Mizunami, "The thickness evolution of the second-order nonlinearity layer in thermally poled fused silica," *Opt. Commun.* **189**, 161-166 (2001).
4. X. M. Liu, M. De Zhang, "Theoretical Study for thermal/electric field poling of fused silica," *Jpn. J. Appl. Phys.* **40**, 4069-4076 (2001).
5. Y. Quiquempois, N. Godbout, S. Lacroix, "Model of charge migration during thermal poling in silica glasses: Evidence of a voltage threshold for the onset on the second-order nonlinearity," *Phys. Rev. A* **65**, 043816-1-043816-14 (2002).
6. C. Corbari, P.G. Kazansky, S. A. Slattery, D. N. Nikogosyan, "Ultraviolet poling of pure silica by high-intensity femtosecond radiation," *Appl. Phys. Lett.* **86**, 071106-1-071106-3 (2005)
7. A. L. Moura, M. T. de Araujo, M. V. D. Vermelho, J. S. Aitchison, "Stable induced second-order nonlinearity in soft glass by thermal poling," *J. Appl. Phys.* **100**, 033509-1-033509-5 (2006).
8. N. Godbout, S. Lacroix, "Characterization of thermal poling in silica glasses by current measurements," *J. Non-Cryst. Solids* **316**, 338-348 (2003).
9. Y. Quiquempois, A. Kudlinski, G. Martinelli, W. Margulis, I.C.S. Carvalho, "Near-surface modification of the third-order nonlinear susceptibility in thermally poled Infrasil™ glasses," *Appl. Phys. Lett.* **86**, 181106-1 - 181106-3 (2005).
10. T. G. Alley, S. R. J. Brueck, "Visualization of the nonlinear optical space-charge region of the bulk thermally poled fused-silica glass," *Opt. Lett.* **23**, 1170-1172 (1998).

11. H. An, S. Fleming, G. Cox, "Visualization of the second-order nonlinear layer in thermally poled fused silica glass," *Appl. Phys. Lett.* **85**, 5819-5821 (2004).
12. L. J. Henry, "Correlation of Ge E' defect sites with second-harmonic generation in poled high-water fused silica," *Opt. Lett.* **20**, 1592-1594 (1995).
13. R. A. B. Devine, C. Fiori, "Thermally activated peroxy radical dissociation and annealing in vitreous SiO₂," *J. Appl. Phys.* **58**, 3368-3372 (1985).
14. C. P. Bean, J. C. Fisher, and D. A. Vermilyea, "Ionic conductivity of tantalum oxide at very high fields," *Phys. Rev.* **101**, 551-554 (1956)
15. J. Vermeer, "The electrical conduction of glass at high field strengths," *Physica* **22**, 1257-1268 (1956)
16. M. Tomozawa, D. W. Shin, "Charge carrier concentration and mobility of ions in a silica glass," *J. Non-Cryst. Solids* **241**, 140-148 (1998)
17. A. Pitarch, J. Bisquert, G. Garcia-Belmonte, "Mobile cation concentration in ionically conducting glasses calculated by means of Mott-Schottky capacitance-voltage characteristics," *J. Non-Cryst. Solids* **324**, 196-200 (2003)
18. T. S. Hutchison, D. C. Baird, "Diffusion in Solids," in *The physics of engineering solids*, (2nd Edition – A John Wiley and Sons, NY, London, Sydney, 1968)
19. F. C. Garcia, I. C. S. Carvalho, E. Hering, W. Margulis, B. Lesche, "Inducing a large second-order optical nonlinearity in soft glasses by poling," *Appl. Phys. Lett.* **72**, 3252-3254 (1998).
20. T. G. Alley, S.R.J. Brueck, R.A. Myers, "Space Charge dynamics in thermally poled fused silica," *J. Non-Cryst. Solids* **242**, 165-176 (1998)
21. M. Qiu, E. Pi, G. Orriols, M. Bibiche, "Signal damping of second-harmonic generation in poled soda-lime silicate glass," *J. Opt. Soc. Am. B* **15**, 1362-1365 (1998).
22. M. Guignard, V. Nazabal, F. Smektala, H. Zeghlache, A. Kudlinski, Y. Quiquempois, G. Martinelli, "High second-order nonlinear susceptibility induced in chalcogenide glasses by thermal poling," *Opt. Express* **14**, 1524-1532 (2006).

1. Introduction

Since Myers *et al.* [1] experimentally showed the possibility of induction of second order nonlinearity (SON) as high as 1 pm/V in silica based glass using a poling technique, much effort has been devoted to understand and optimize the process. Despite the intense research on this field, a complete mechanism underlying the formation of the nonlinearity has yet to be achieved. However, it is common sense that the efficiency of the effect is related to the internal transport of mobile cations, such as Na⁺, K⁺, Ca⁺⁺, H⁺, present even in the most uncontaminated silica glass. An asymmetrical charge distribution inside the material is observed when the samples are submitted to intense external electric fields ranging in the order of 10-80 kV/cm [2] and to temperatures as high as 350 °C during time from minutes up to days [3]. During this poling process, the diffusion of these ions towards the cathode let a motionless depleted negative region underneath the anode. This asymmetry establishes an intense electric field (E_{DC}) inside the material, and a stable effective SON related to the third order nonlinearity - $\chi_{eff}^{(2)} = 3\chi^{(3)}E_{DC}$ - is induced [1,4].

The poling model in the approximation of single carriers diffusion explains many of the experimental observations, but there are a number of incompatibilities with experiments namely, a detailed spatial distribution of the nonlinearity, the observation of multiple time scales of the poling, and the dependence of the nonlinearity on the sample thermal poling history. Furthermore, in ref. [5], Quiquempois *et al.* suggests the contribution of orientation of hyperpolarizable moieties (bonds and defects) to the ionic diffusion current to explain the large SON.

Recently Corbari *et al.* [6] have demonstrated the ultraviolet poling of a pure silica sample by applying simultaneously intense electric field (~200 kV/cm) and ultra short laser pulses at 264 nm (~4.8 eV). This procedure induced estimated second order nonlinearity ~0.02 pm/V. This experimental result makes evident the participation of ions subjected to potential with activation energy higher than the reported to the Na⁺ ions. Usually the activation energy attributed to the diffusion of Na⁺ ions in silica based glass is ~1.0 eV. Moreover, it has been

observed in our soda-lime glass poling experiments, under certain poling conditions, a blue-violet luminescence generation [7]. This luminescence suggests the existence of ions subjected to potential deeper than the expected for Na^+ . Ions subjected to deeper potential barrier should also corroborate the existence of different carrier motions. Godbout and Lacroix theoretically investigated this assumption in poling dynamic simulations considering two kinds of carries (one fast and one slow) [8]. They predicted an eminent cations formation near the anode owing to the accumulation of slow carriers, which does not migrate over the whole volume. Such an accumulation was experimentally observed using different techniques, namely, the “layer peeling” using acid attack [9], or the visualization of the nonlinearity profile using atomic force microscopy [10], and visualizing the second harmonic in optical microscopy [11].

Thus, the aim of this work is to investigate the role played by different contributions to the ionic current in soda-lime glass. The samples undergo similar poling conditions as reported elsewhere, being the furnace replaced by electrode/heating elements so that we are able to acquire the optical and electrical signals simultaneously.

2. Glass framework and ionic conduction theory

We describe here the glass defects framework as in ref. [4]. The silica-based glasses are composed of tetrahedral SiO_2 linked to a nonperiodic lattice by strong bonds of bridging oxygen (BO). When impurities are added to the glass composition, they break some lattice bonds creating non-bridging oxygen (NBO), which together with environment forms potential wells with the lowest energy configuration. The three most important defects not related to the impurities are: the paramagnetic oxygen vacancy center, $\equiv\text{Si}^+-\text{Si}\equiv$, [12] the NBO hole center, $\equiv\text{Si}-\text{O}^-$, and the peroxy radical, $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{O}^-$ [13]. Such configurations are polar structural units; and the vicinity of these NBOs is the most likely place for alkalis ions to exist. Since it is not expected that all alkalis will bind in the defects with the ideal coordination number, part of them may be envisaged as responsible for the formation of an energy band composed by weakly bound states, acting as shallow traps. Moreover, only a fraction of the ions will be perfectly coordinated to the defects as highly localized characterizing deep traps. These two mechanisms have long-range displacement characteristics. The alkali ions leaves their sites in a polar unit and moves within the network of nonpolar units as charged point defects leaving behind a negative fixed charge cloud composed of NBO. In the short-range displacement, a less intense contribution to the ionic current is also estimated. It corresponds to the alkali ions moving in their polar units. It is macroscopically regarded to orientation at motions of dipoles [7].

To estimate the contributions of both, the shallow and deep traps, the current density equation defined from the mechanism of drift of ions due to jumps over potential barriers among defects in glasses was applied [14]. In such case, the individual ionic current exhibits dependences upon potential energy and applied electric field through a relation of the form [14,15]

$$j_i = j_{oi} \exp\left[-(\Phi_i - \alpha_i E)/k_B T\right] \quad (1)$$

where the zero-field activation energy Φ_i is reduced by the amount $\alpha_i E$, which is the work done on the ion as it moves to the top of the potential-energy peak. These energies are considered in eV unit, k_B is the Boltzmann constant, and T is the absolute temperature. Hence, the factor α is related to the average jump distance (l) between potential barriers as $\alpha = l/2$. Thus, in this work the high and low activation energy processes are evaluated using different techniques detecting the visible luminescence for the high energy process, and measuring the electrical current for the low energy one.

3. Experiments

3.1. Experimental Setup

The typical experimental procedure for thermal-electric field poling (TEFP) is reported elsewhere [1-4]. The apparatus used in this research consists of a DC high voltage power supply (GLASSMAN) with the output voltage (0-5kV) and the short-circuit output current (0-25mA) independently set. These power supply voltage and current outputs are computer controlled to set and read by means of an Analog-Digital board. The samples are pressed on two $1.0 \times 3.0 \text{ cm}^2$ stainless-steel electrodes which are heated up by temperature controlled heating elements. The leakage-surface current is negligible did not requiring the use of guard-electrode. It become evident when the very low dipole orientation current was measured as previously reported [7]. Furthermore, the poling conditions used in the present research are less critical than the one reported in ref. [7]. Thermocouple type *N* and a digital multimeter (AGILENT 34401) acquire the sample temperature during the TEF. The induced ionic current, the electrodes temperature, and the visible luminescence are simultaneously acquired during each poling procedure and digitally recorded. The luminescence was detected by an S-20 photomultiplier tube and acquired by an SR-530 Stanford Research lock-in amplifier coupled to the microcomputer. When applicable a McPherson 0.67m monochromator, with resolution $\sim 0.1 \text{ nm}$, is used to the light dispersion. A resistor voltage in series with the applied voltage and the samples follows the dynamics of the induced current. The typical samples compositions (commercial soda-lime) are 73%SiO₂- 13%Na₂O-9%CaO-4%MgO and small amount of other oxides. They are cut in pieces of about 25.0×40.0mm and $(1.0 \pm 0.2) \text{ mm}$ thick.

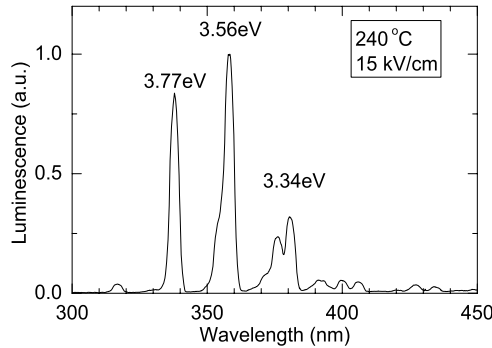


Fig. 1. Typical thermal-electric field luminescence spectra of soda-lime glass.

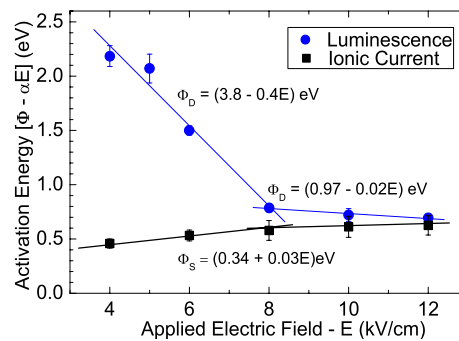


Fig. 2: Activation energies of the luminescence (solid circle) and the induced ionic current (solid square). The solid lines are only guide to the eyes.

3.2 Results and Discussion

The typical luminescence spectra in the region 300-450 nm is reported in Fig. 1. The signal was not corrected to the photomultiplier spectral efficiency. Three main contributions at 338 nm (3.77 eV), 358 nm (3.56 eV), and a double peak at 375/380 nm (3.40/3.34 eV) were observed. No radiation up to 2100 nm has been detected. The visible luminescence spectrum peaks obeyed an exponential growth upon fixed ionic currents ranging from $54 \mu\text{A}$ to $700 \mu\text{A}$. But it was not noticed substantial change in their normalized luminescence spectra. The visible signal showed in Fig. 1 was recorded setting the induced ionic current to $300 \mu\text{A}$. The temporal behavior of the ionic current and the signal in our measurements agree with the current in silicate glass reported in ref. [8]. It was also observed that within a certain range of temperature and applied electric field both, the total luminescence collected by the photomultiplier tube, and the induced ionic current have shown similar exponential

dependence obeying the simple theory of ionic conduction in crystalline materials described by eq. (1).

Figure 2 depicts the results of the activation energy of the luminescence and the ionic currents determined by fitting to the eq. (1) the experimental data of samples poled at 240 °C varying the applied electric field. Owing to the limitation of the model related by eq. (1) only those data that followed the exponential growth were applied to the fitting procedure. The luminescence measurements were performed directing the signal towards the photomultiplier without dispersion. As seen in Fig. 2, the luminescence data (solid circles) have shown two linear fitting regions. The turning point is around the applied electric field ~ 8 kV/cm. The linear fit to the data below the turning point enable us to evaluate the zero-field potential energy $\phi \sim 3.8$ eV (336 nm). This fitting shows excellent agreement with the energy associated to the signals depicted in Fig. 1 considering that the most intense peaks are around 3.77-3.54 eV (338-358 nm). This change in the slope was the subject of investigation of Bean *et al* [14], and it was attributed to the influence of high electric field in the ionic current. They showed that below a critical field both, the number of interstitial ions and their mobility are rapidly varying functions of the field. Consequently, the jump distance decreases discontinuously as the field increases. Above the critical field, the numbers of interstitials depends much less strongly, or not at all, on the field. The field acts only to increase the ionic mobility, and the jump distance is of the order of the interatomic spacing.

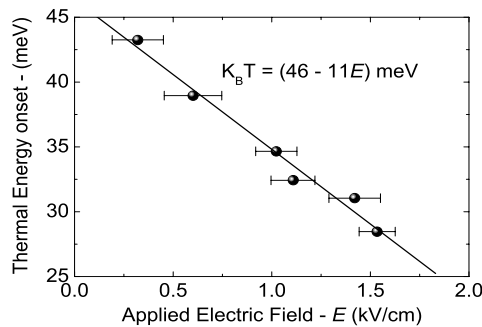


Fig. 3: The minimum electric field for the onset of the induced electrical ionic current in soda-lime glass.

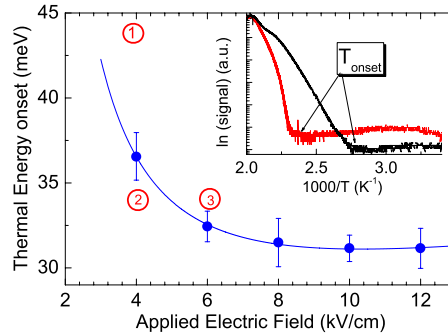


Fig. 4: The minimum electric field for the onset of the luminescence in soda-lime glass. The numbers inside circles correspond to distinct samples poling conditions

The electrical current (solid squares) has shown saturation like behaviour above the critical field ~ 8 kV/cm. The current was also estimated considering the two linear fitting regions. This procedure followed the determination of the luminescence signal activation energy. The zero-field potential barrier of the induced current was found $\phi \sim 0.34$ eV, letting an activation energy ~ 0.71 eV for electric fields above 10 kV/cm. This result is also in good agreement with the activation energy attributed to the Na^+ ions inducing ionic current at high electric field as reported in the literature [15]. These results make evident the contribution of ions trapped in deeper potential well to the ionic current. Referee 2 – Questão 1

The ionic current and luminescence showed distinct thermal energy onset dependence on the electric field strength. They are depicted in Fig. 3 and Fig. 4, respectively. The ionic current has shown a linear dependence given by the relation $k_B T = (46 - 11E)$ meV, where electric field E is given in kV/cm. However, for the luminescence onset it was required a minimum thermal energy even for intense electric field regimes. The minimum thermal energy to activate the luminescent signal was found around $k_B T \approx 31$ meV. The insert of Fig. 4 shows normalized signals and the location of the minimum temperature for two applied electric field strength. This trend was checked by applying electric fields as high as 50 kV/cm

at room temperature ($k_B T \approx 25 \text{ meV}$) and it was not observed neither luminescence nor induced current at all. It was also an indication that leakage-surface current contribution is negligible. Conversely, for electric field strengths lower than $\sim 3.5 \text{ kV/cm}$ there is no blue-violet luminescence even in the high thermal energy regime. This minimum applied electric field reminds the threshold voltage to the formation of the depletion region as reported in ref. [3,7], or the minimum voltage to the second harmonic generation reported in refs. [5].

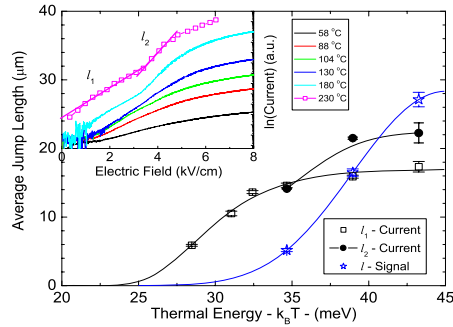


Fig. 5: The minimum electric field for the onset of the induced electrical ionic current in soda-lime glass.

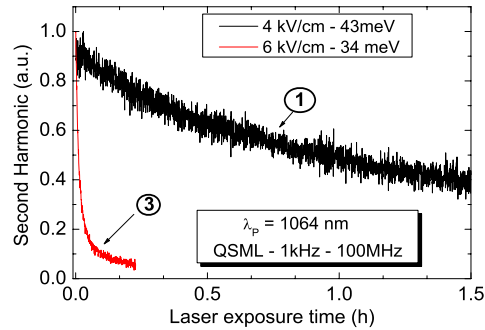


Fig. 6: Second harmonic decay of samples poled under conditions shown in numbered circles in Fig. 4.

The ionic average jump length, estimated through the density current parameter α , was also investigated for different thermal energies. The samples were initially heated at thermal energies ranging from 29-43 meV (58-230 °C). For each temperature, the applied electric field was continuously varied in the range 0-8kV/cm. The parameters α were determined from experimental data fitted to eq. (1) and the results are summarized in Fig. 5. The insert of Fig. 5 depicts its typical linearized trend for thermal energies above 32 meV. Two distinct slopes were observed, α_1 and α_2 . They are temperature dependent while the last part has a saturation-like behavior with small changes with temperature. Below 32 meV, only one slope is distinguished. It is worth to mention that this thermal energy onset reasonably agrees with the minimum thermal energy of the luminescence shown in Fig. 4. The results across the series are summarized in Fig. 5. Concerning the induced ionic current the first jump length (open squares) – α_1 – increases in the range 28-33 meV showing a monotonically behavior above this thermal energy. Owing to the range of temperature involved, this process is attributed to the low activation energy ionic current. An increasing in the average jump length (solid circles) is observed around $\sim 34 \text{ meV}$ suggesting a new contribution to the current. The consistence of this observation is also corroborated considering the average jump length evaluated through the luminescence data (blue solid stars) in Fig. 5. The lengths are 5-fold increased for thermal energy in the range $\sim 34\text{-}43 \text{ meV}$. This result matches the thermal energy of the onset of the luminescence. Another remarkable observation is the average distance of each process. The luminescence jumps, which is associated to the higher activation energy, is about $10\times$ shorter than the ionic current process related to the lower activation energy. The solid lines (black and blue) are guide to the eyes to follow the experimental data.

The influence of the deep traps in the poling stability in soda-lime glass was also investigated. Three samples were poled under conditions close to the boundary of the curve shown in Fig. 4. The samples poling conditions are depicted in Fig. 4 as red circles numbered from 1-3. Note that, according to Fig. 3, the shallow traps contribute to the ionic current in all cases. The efficiency of the processes was measured through the second harmonic generation using the maker fringes technique. A Q-Switched-Mode-Locked (QSML) Nd:YAG laser @1064 nm, operating at 1 kHz/100MHz repetition rates, respectively, was the radiation source. The main results are: no second harmonic was generated by the samples poled under

the parameters of the position 2 (4 kV/cm – 125 °C). Conversely, unstable second harmonic signals were detected in the other two positions. The decays of the SON when these samples were exposed to the laser radiation are shown in Fig. 6. Both have shown second order exponential decays with two time constants. Their respective slow and fast decays are (1.2 ± 0.3) h and (0.22 ± 0.08) h for curve 1, and (0.052 ± 0.003) h and (0.0100 ± 0.0003) h for curve 3. Note that, the fast and slow decay rates are different by a factor of five in both curves. This suggests the participation of at least two carriers in the formation of the SON [22]. Another remarkable difference was observed in the erasure time of the SON. Curve 3 has erased more than 20× faster than curve 1, and during the poling process the maximum luminescence of the former is ~10× smaller than the latter. These results agree with the assumption of deep and shallow traps suggested above. The shallow traps are more likely to be thermally excited with the poling parameter of curve 3 than the deep traps. Consequently, the thermal effect of the laser pumping radiation erases the SON, due to Coulombian repulsion caused by the internal poling charge distribution. The poling parameters applied to the curve 1 enable both processes. However, the high activation energy of the deep traps causes a slow down in the erasure time.

4. Conclusions

It was investigated the contribution of the luminescence on the ionic current in the soda-lime glass under poling condition. It was seen that the luminescence contributes to the ionic current as ions subjected to deeper potential barriers. Thus, the total current density is due to the combination of deep and shallow traps like $j_T = j_{Deep} + j_{Shallow}$. The activation energies associated to these traps were measured ~0.34 eV, owing to the shallow traps, and ~3.8 eV for the deep traps. The luminescence onset required a minimum thermal energy ($k_B T \approx 31$ meV) even for intense electric field regimes, as well as, a minimum electric field strength (~3.5 kV/cm) regardless of the thermal energy. Poling samples with electric fields and temperatures close to the border of the luminescence onset have shown that the occurrence of the luminescence is essential to the induction of second-order nonlinearity. Furthermore, the higher the luminescence contribution the more stable is the SON. These results were witnessed by the second-harmonic decay owing to thermal effect of the laser pumping. These decay curves also suggested the contribution of the more than one carrier to the ionic current. Finally, the average ionic jump length infers the signal contribution to the ionic current showing a substantial change in the potential barrier distance for temperature above the luminescence onset. Numerical modeling of poling using these assumptions has being extended and will appear elsewhere.

Acknowledgments

The financial support for this research by FINEP, CNPq, CAPES, PADCT, FAPEAL (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Alagoas), and PRONEX, Brazilian Agencies, are gratefully acknowledged. One of the authors A.L.M. is supported by undergraduate studentship from CNPq (PIBIC).