

**Universidade de São Paulo**  
**Instituto de Física de São Carlos**  
**Departamento de Física e Ciência dos Materiais**

**“Caracterização Eletroóptica de Cristais Orgânicos”**

**Daniel Varela Magalhães**

at



Dissertação apresentada ao Instituto de Física de São Carlos, da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Mestre em Ciências: Física Aplicada.

**Orientador: Prof. Dr. Frederico Dias Nunes**

**São Carlos**  
**Abril - 1998**

DEPARTAMENTO DE BIBLIOTECA E  
INFORMAÇÃO

**Magalhães, Daniel Varela.**

**Caracterização Eletroóptica de Cristais Orgânicos /  
Daniel Varela Magalhães. São Carlos, IFSC- USP 1998  
90 p.**

**Dissertação (Mestrado) - Instituto de Física de São  
Carlos, 1998**

**Orientador: Prof. Dr. Frederico Dias Nunes**

**1. Optica. 2. Cristais orgânicos. 3. .**

**I. Título**



MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE Mestrado de DANIEL VARELA MGALHÃES APRESENTADA AO INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS, DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 29 DE ABRIL DE 1998.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Frederico Dias Nunes/IUFPe

Prof. Dr. José Alberto Giacometti/FSC-USP

Prof. Dr. Jaime Frejlich/UNICAMP

Dedico este trabalho ...

A Deus, porque sem Ele nada do que foi feito se fez.

Ao meus pais, Tomaz e Virgínia, pelo amor e por seus esforços que me permitiram chegar até aqui.

Ao meu irmão, Davi e minha irmã, Débora, pelo carinho e união.

E a minha esposa, Kílvia, por sua inestimável paciência e compreensão, principalmente nos momentos difíceis.

## AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, Prof. Frederico, pelos ensinamentos, dedicação e amizade desde meus tempos de graduação, influenciando bastante na minha formação.

Ao Prof. Zilio, por seu apoio no desenvolvimento experimental, bem como pelas discussões que muito contribuíram para a realização desse trabalho.

Aos Profs. Vanderlei Bagnato e Luis Marcassa por sua confiança e apoio.

Aos companheiros de laboratório: Lino, Cléber, Fernando e Joatan, pela estima.

Aos colegas de sala Serginho e Gustavo pela convivência e amizade.

Ao pessoal da “república”: Flávio, Guilherme, Arthur e Humberto.

A todo o pessoal do grupo de óptica, pelo acolhimento quando cheguei.

Ao pessoal das oficinas de óptica e mecânica pela presteza de sempre.

Ao Sílvio pela amizade e ajuda no sistema de aquisição de dados.

A todo o pessoal de suporte do grupo. A Isabel, por seu auxílio, eficiência e sobretudo paciência; o Gilberto, pelos inúmeros favores. O Rui, o Carlos, pelo apoio técnico em eletrônica.

Ao pessoal da biblioteca e da seção de alunos, que sempre se mostrou muito paciente e eficiente. E também, ao Ítalo, da gráfica, pela ajuda imprescindível na entrega da tese

À FAPESP, CNPq, FINEP e CAPES pelos recursos que deram suporte ao trabalho desenvolvido.

## Sumário

|  |           |
|--|-----------|
| <b>1. Introdução</b>   | <b>7</b>  |
| Referências  | 9         |
| <b>2. Propagação de Luz em Meios Anisotrópicos</b>                     | <b>10</b> |
| 2.1 O Tensor Dielétrico  | 11        |
| 2.2 O Elipsóide de Índices   | 12        |
| 2.3 Propagação de uma Onda Plana em um Meio Anisotrópico               | 14        |
| 2.3.1 Caso 1: Propagação ao longo do eixo x                            | 16        |
| 2.3.2 Caso 2: Propagação no plano x-y                                  | 17        |
| Referências  | 21        |
| <b>3. O Efeito Eletroóptico</b>  | <b>22</b> |
| 3.1 O Efeito Eletroóptico  | 23        |
| 3.2 Cristais de Simetria Tetragonal ( $\bar{4}2m$ ) (KDP)              | 25        |
| 3.3 Cristais de Simetria Ortorrômbica 222 (L-Alanina, L-Treonina)      | 28        |
| 3.4 Cristais de Simetria Monoclínica ( $2  y$ ) (L-Arginina Fosfatada) | 31        |
| 3.5 - Comentários  | 35        |
| 3.6 Referências  | 36        |
| <b>4. A Influência Piezoelétrica</b>                                   | <b>37</b> |
| 4.1 – O Efeito Eletroóptico Efetivo                                    | 38        |
| 4.2 O Efeito Piezoelétrico   | 39        |
| 4.3 Cristais de Simetria Tetragonal ( $\bar{4}2m$ )                    | 41        |
| 4.4 Cristais de Simetria Ortorrômbica (222)                            | 42        |
| 4.5 Cristais de Simetria Monoclínica ( $2  y$ )                        | 43        |
| 4.6 Referências  | 43        |
| <b>5. Desenvolvimento Experimental</b>                                 | <b>45</b> |
| 5.1 Sistema Experimental   | 46        |
| 5.2 Placa de Aquisição de Dados  | 47        |
| 5.3 Programa de Aquisição e Controle                                   | 47        |
| 5.4 Interferômetro para medida de coeficiente eletroóptico             | 49        |
| 5.5 Interferômetro para medida de coeficiente piezoelétrico            | 51        |
| 5.6 Referências  | 53        |
| <b>6. Resultados Experimentais</b>                                     | <b>54</b> |
| 6.1 Medidas de Coeficiente Eletroóptico                                | 55        |
| 6.1.1 Aferição do Sistema de Medida                                    | 55        |
| 6.1.2 Cristais de L-Arginina Fosfatada Monohidratada (LAP)             | 56        |
| 6.1.3 Cristais de L-Alanina e L-Treonina                               | 62        |
| 6.2 Medidas de Coeficiente Piezoelétrico                               | 63        |

|  |           |
|--|-----------|
| 6.2.1 Cristais de KDP                                | 63        |
| 6.2.2 Cristais de L-Arginina Fosfatada Monohidratada | 64        |
| 6.2.3 Cristais de L-Alanina e L-Treonina             | 65        |
| <b>6.3 – Influência Piezoelétrica</b>                | <b>65</b> |
| <b>6.4 Referências</b>                               | <b>66</b> |
| <b>7. Conclusões e Observações</b>                   | <b>67</b> |
| <b>Referências</b>                                   | <b>71</b> |

## Lista de Figuras

|  |           |
|--|-----------|
| <i>Figura 2.1 – Elipsóide de índices de refração.....</i>  | <i>13</i> |
| <i>Figura 2.2 – Eixos ópticos de um material anisotrópico. ....</i>  | <i>14</i> |
| <i>Figura 2.3 – Soluções encontradas para uma onda plana propagando-se na direção x do meio anisotrópico.....</i>  | <i>17</i> |
| <i>Figura 2.4 – Possíveis soluções para uma onda eletromagnética propagando-se numa direção qualquer do plano x-y. ....</i>  | <i>19</i> |
| <i>Figura 2.5 – Forma de propagação da onda eletromagnética no caso em que o campo elétrico não é paralelo ao deslocamento elétrico. ....</i>  | <i>20</i> |
| <i>Figura 3.1 – Alterações do elipsóide de índices pela ação de um campo elétrico em um material eletroóptico. (a)Rotação, (b)Deformação. ....</i>   | <i>23</i> |
| <i>Figura 3.2 – Mudança de coordenadas dos eixos principais pela aplicação de campo elétrico na direção z em cristais de KDP .....</i>   | <i>26</i> |
| <i>Figura 3.3 - Representação da rotação dos eixos coordenados pela ação de dois coeficientes cruzados do tensor eletroóptico em cristais de LAP. ....</i>   | <i>33</i> |
| <i>Figura 4.1 – Deformações decorrentes da aplicação de um campo em z em um cristal de simetria tetragonal <math>\bar{4}2m</math>. ....</i>  | <i>42</i> |
| <i>Figura 5.1 – Esquema do sistema experimental utilizado na realização das medidas de coeficiente eletroóptico.....</i>   | <i>46</i> |
| <i>Figura 5.2 – Circuito para ligação do foto-detetor. ....</i>  | <i>46</i> |
| <i>Figura 5.3 – Tela do programa de aquisição de dados e controle do sistema de medida. ....</i>   | <i>48</i> |
| <i>Figura 5.4 – Interferômetro de Mach-Zehnder utilizado para medidas de coeficiente eletroóptico.....</i>   | <i>50</i> |
| <i>Figura 5.5 - Interferômetro de Mach-Zehnder para medida de coeficiente piezoelétrico.....</i>   | <i>51</i> |
| <i>Figura 5.6 - Relação entre o strain e o efeito medido no experimento.....</i>   | <i>52</i> |
| <i>Figura 5.7 - Interferômetro de Michelson para medida de piezoelectricidade. ....</i>  | <i>52</i> |
| <i>Figura 6.1 – Gráficos obtidos durante a medida de coeficiente eletroóptico para um cristal de KDP. ....</i>   | <i>56</i> |
| <i>Figura 6.2 - Medida do coeficiente eletroóptico <math>r_{12}</math> para um cristal de LAP. ....</i>  | <i>57</i> |
| <i>Figura 6.3 - Medida do coeficiente eletroóptico <math>r_{22}</math> para um cristal de LAP. ....</i>  | <i>57</i> |
| <i>Figura 6.4 - Medida do coeficiente eletroóptico <math>r_{32}</math> para um cristal de LAP. ....</i>  | <i>58</i> |
| <i>Figura 6.5 – Gráfico representativo para as medidas do coeficiente eletroóptico <math>r_{22}</math> em função dos comprimentos de onda utilizados em um cristal de LAP. A curva sólida representa o ajuste através da equação 6.1.....</i>                                    | <i>60</i> |
| <i>Figura 6.6 – Comparação entre a curva de ajuste de Sellmeier para medidas de índice de refração encontrados em literatura e a curva obtida da mesma expressão traçada para a frequência de ressonância encontrada do ajuste para o eletroóptico <math>r_{22}</math>. ....</i> | <i>61</i> |
| <i>Figura 6.7 – Gráfico característico obtido nas medidas de coeficiente piezoelétrico para cristais de KDP.....</i>   | <i>64</i> |



## **Lista de Tabelas**

|  |           |
|--|-----------|
| <b>Tabela 6.1 - Coeficientes <math>r_{ij}</math> medidos para os cristais de LAP. ....</b>   | <b>58</b> |
| <b>Tabela 6.2 – Valores de coeficiente piezoelétrico medidos para cristais de LAP. ....</b>  | <b>64</b> |
| <b>Tabela 6.3 - Coeficientes <math>r_{ij}</math> obtidos para os cristais de LAP considerando a influência do efeito piezoelétrico. ....</b> | <b>65</b> |

## **Resumo**

Este trabalho trata da caracterização eletroóptica de cristais orgânicos, a saber: L-arginina fosfatada, L-alanina e L-treonina. O aspecto teórico que envolve este efeito nestes cristais é descrito, discutindo a forma de manifestação do efeito em cada um dos grupos de simetria cristalina aos quais pertencem. Além disso, discutimos e observamos a ocorrência de efeitos de natureza piezoelétrica durante o processo de caracterização eletroóptica.

## **Abstract**

This work reports on the electrooptical characterization of organic crystals, namely: L-arginine phosphate monohidrate, Lalanine and L-threonine. We describe the theoretical aspect in these crystals discussing how the effect occurs according to the symmetry groups of each one. Furthermore, we discuss and observe the occurrence of piezoelectric effects during the electrooptical characterization.

## 1. Introdução

As propriedades eletroópticas de meios cristalinos são observadas e discutidas há bastante tempo [1-3], sendo suas aplicações ainda hoje utilizadas amplamente das mais variadas formas, seja em dispositivos moduladores [4], geradores de “sidebands” [5], etc. A utilização de materiais eletroópticos pode se dar ainda na forma integrada, para utilização em transmissores de sistemas digitais de comunicações e processamento, ou na forma volumétrica, para controle de lasers pulsados por exemplo.

Alguns materiais que apresentam este tipo de característica, como é o caso de cristais de KDP ( $KH_2PO_4$ ) e niobato de lítio ( $LiNbO_3$ ), possuem suas propriedades eletroópticas já muito bem determinadas [6], sendo várias vezes utilizados como referência na caracterização de outros materiais. Neste trabalho, estes novos materiais dizem respeito a cristais orgânicos, cujas características se apresentam bastante interessantes [7], não apenas em aplicações eletroópticas, mas também em outros campos de óptica não-linear, como, por exemplo, dobramento de frequência [6]. Tais cristais orgânicos possuem diferentes formas de manifestação do efeito eletroóptico, não só pela magnitude como também pelas características direcionais com que o mesmo ocorre, graças às diferentes classes de simetria cristalina desses materiais. As características cristalinas de cristais orgânicos, geralmente biaxiais, fazem surgir ainda a necessidade de uma análise detalhada desse efeito, pois, normalmente, o mesmo é muito bem definido para cristais de características uniaxiais, cuja simetria facilita sobremaneira sua determinação. Neste trabalho apresentamos um método de análise do efeito eletroóptico já bastante utilizado em cristais uniaxiais [6], fazendo sua aplicação em meios de características biaxiais. Além disso, também estudamos a influência de efeitos de natureza piezoelétrica que também ocorrem nesses cristais. Esse interesse decorre do fato de que, durante a caracterização eletroóptica desses materiais, a piezoelectricidade interfere nas medidas do efeito eletroóptico.

Apresentamos no Capítulo 2 uma análise de meios anisotrópicos, verificando, algumas características ópticas desses meios, bem como o comportamento de uma onda eletromagnética propagando-se em um meio desse tipo. No Capítulo 3 descrevemos o efeito eletroóptico, tomando como exemplo algumas simetrias cristalinas. Do mesmo modo, no Capítulo 4 analisamos o efeito piezoelétrico e sua

influência no coeficiente eletroóptico. No Capítulo 5 apresentamos o suporte experimental utilizado na caracterização eletroóptica e piezoelétrica realizada nesse trabalho. Tal sistema é utilizado para a obtenção dos resultados mostrados no Capítulo 6. Finalmente, no Capítulo 7 são apresentadas as conclusões obtidas do trabalho, bem como futuros desdobramentos.

### ***Referências***

- [1] – J.F. Hard and P.A. Franken, “Structure of nonlinear optical phenomena in Potassium Dihydrogen Phosphate”, *Phys. Rev.*, 133, No. 1A, A183-A190, jan. de 1964.
- [2] – I.P. Kaminow, “Strain effects in electrooptic modulators”, *Appl. Opt.*, Vol.3, No. 4, 511-515, abril de 1964.
- [3] – J. Fousek, “Refractive indices and electro-optics at ferroelectric and structural phase transitions”, *Ferroelectrics*, Vol.20, 11-20, 1978.
- [4] – “Practical uses and applications of electro-optic modulators”, New Focus, Inc., Application Note 2.
- [5] – S.C. Zilio, “Óptica Física”, Notas de Aula.
- [6] – A. Yariv, P. Yeh, “Optical Waves in Crystals”, John Wiley & Sons, INC, 1984, 590p.
- [7] – Ch. Bosshard, K. Sutter, R. Schlessler, and P. Günter, “Electro-optic effects in molecular crystals”, *J. Opt. Soc. Am. B*, Vol. 10, No 05, Maio de 1993.

## **2. Propagação de Luz em Meios Anisotrópicos**

Neste capítulo realizamos uma breve explanação teórica sobre materiais anisotrópicos. Isso se faz necessário já que os materiais com os quais estaremos tratando em todo o decorrer do trabalho possuem esse tipo de característica. Desse modo estaremos tratando aqui de uma das bases que iremos utilizar na análise do trabalho desenvolvido.

## 2.1 O Tensor Dielétrico

A polarização de um material é caracterizada como a resposta do meio físico à influência de um campo elétrico aplicado ao mesmo. Tal influência, a qual pode se dar em maior ou menor escala, dependendo do material em questão, é quantificada pela susceptibilidade elétrica do meio. Isto pode ser descrito como:

$$\vec{P} = \epsilon_0 \chi_e \vec{E} \quad (2.1)$$

onde  $\vec{P}$  é a polarização do meio,  $\vec{E}$  é o campo elétrico aplicado ao mesmo,  $\epsilon_0$  a permissividade elétrica do vácuo e  $\chi_e$  a susceptibilidade elétrica do material.

Em determinados tipos de materiais a resposta do meio não é colinear com o campo externo aplicado. Em tais materiais, denominados de *anisotrópicos*, a polarização e o campo elétrico são relacionados através de uma susceptibilidade elétrica de natureza tensorial, ou seja,

$$\vec{P} = \epsilon_0 \hat{\chi}_e : \vec{E} \quad (2.2)$$

Podemos descrever o vetor deslocamento elétrico  $\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P}$  como sendo

$$\vec{D} = \hat{\epsilon} : \vec{E} \quad (2.3)$$

onde  $\hat{\epsilon} = (I + \hat{\chi}_e)\epsilon_0$  é uma grandeza tensorial.

Considerando agora a forma matricial do tensor  $\hat{\epsilon}$ , podemos definir um segundo tensor que caracteriza o índice de refração de acordo com a direção considerada:

$$n_{ij}^2 = \frac{\epsilon_{ij}}{\epsilon_0} \quad (2.4)$$

onde  $i = 1, 2, 3$  e  $j = 1, 2, 3$ . Assim,

$$D_i = n_{ij}^2 \epsilon_0 E_j \quad (2.5)$$



Considerando o meio anisotrópico em questão como sendo homogêneo ( $\epsilon$  e  $\mu$  constantes), não absorvedor (índice de refração real) e não-magnético ( $\mu = \mu_o$ ) [1], temos que uma onda eletromagnética propagando-se através do mesmo possui uma densidade de energia elétrica  $U_e$ , correspondente ao campo elétrico, dada por:

$$U_e = \frac{1}{2} \vec{E} \cdot \vec{D} = \frac{1}{2} \epsilon_o \sum_{ij} n_{ij}^2 E_i E_j \quad (2.6)$$

Utilizando um sistema de referência adequado (eixos principais), o tensor  $\hat{\epsilon}$  pode ser diagonalizado de acordo com:

$$\epsilon_{ij} = \sum_i \epsilon_i \delta_{ij} \quad (2.7)$$

e conseqüentemente o tensor  $\hat{n}^2$  também fica na forma diagonal, de forma que a energia fica:

$$U_e = \frac{\epsilon_o}{2} (n_x^2 E_x^2 + n_y^2 E_y^2 + n_z^2 E_z^2) \quad (2.8)$$

ou ainda,

$$n_x^2 E_x^2 + n_y^2 E_y^2 + n_z^2 E_z^2 = \left( \frac{2U_e}{\epsilon_o} \right) \quad (2.9)$$

Se considerarmos a energia do meio como sendo constante temos:

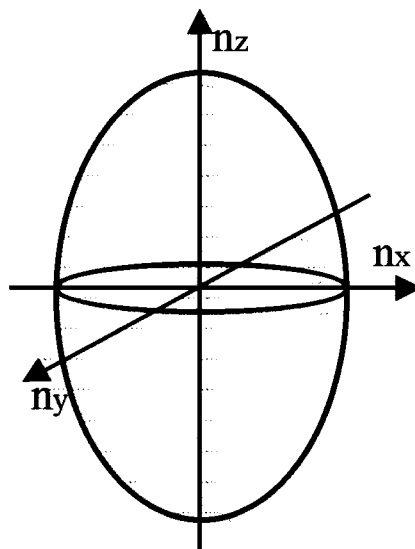
$$\frac{D_x^2}{n_x^2} + \frac{D_y^2}{n_y^2} + \frac{D_z^2}{n_z^2} = C \quad (2.10)$$

## 2.2 O Elipsóide de Índices

Considerando a origem do sistema de referência de  $\vec{D}$  como sendo a de um sistema de coordenadas espaciais  $(x,y,z)$ , obtidas através da normalização do vetor deslocamento elétrico com respeito à energia do sistema, obtemos:

$$\frac{x^2}{n_x^2} + \frac{y^2}{n_y^2} + \frac{z^2}{n_z^2} = 1 \quad (2.11)$$

que é a equação de um elipsóide. Tal elipsóide, denominado elipsóide de índices, possui os eixos principais com comprimentos  $n_x$ ,  $n_y$  e  $n_z$ . Uma ilustração desse elipsóide pode ser visualizada na figura 1.



*Figura 2.1 – Elipsóide de índices de refração*

Se considerarmos um plano qualquer passando pela origem do sistema de coordenadas, cortando o elipsóide de índices, observamos, na interseção dos dois, uma elipse. Para duas orientações particulares, simétricas com respeito ao plano  $(x,y)$ , a elipse da interseção se degenera em um círculo. As direções perpendiculares a esses planos são tais que uma onda eletromagnética propagando-se ao longo delas perceberá um mesmo índice de refração, independentemente da direção de sua polarização. Tais eixos são denominados eixos ópticos do material, como ilustra a figura 2.

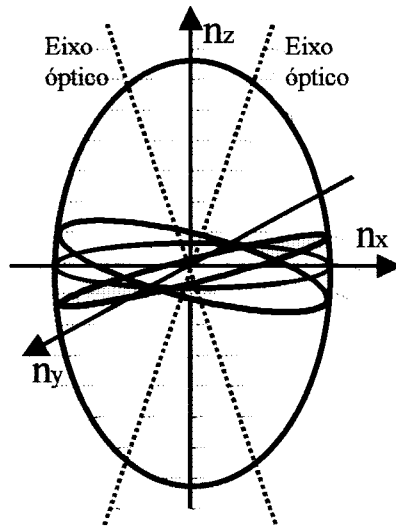


Figura 2.2 – Eixos ópticos de um material anisotrópico.

### 2.3 Propagação de uma Onda Plana em um Meio Anisotrópico

Consideremos agora uma onda plana propagando-se através de um meio anisotrópico sem cargas livres ( $\rho = 0$ ) e sem correntes elétricas ( $\vec{J} = 0$ ). Os campos elétricos e magnéticos podem ser descritos por

$$\vec{E} = \vec{E}_o e^{-i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)} \quad (2.12)$$

$$\vec{H} = \vec{H}_o e^{-i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)} \quad (2.13)$$

onde  $\vec{E}_o = E_x \vec{i} + E_y \vec{j} + E_z \vec{k}$ ,  $\vec{H}_o = H_x \vec{i} + H_y \vec{j} + H_z \vec{k}$  e  $\vec{k} = \frac{\omega}{c} n \vec{s} = nk_o \vec{s}$

Das equações de Maxwell temos que

$$\nabla \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (2.14)$$

$$\nabla \times \vec{H} = -\frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \quad (2.15)$$

Utilizando as equações que descrevem os campos nas equações de Maxwell acima obtemos:

$$\vec{k} \times \vec{E} = \omega \mu \vec{H} \quad (2.16)$$

$$\vec{k} \times \vec{H} = -\omega \mu \vec{E} \quad (2.17)$$

Multiplicando vetorialmente estas equações por  $\vec{k}$  chegamos a:

$$\vec{k} \times \vec{k} \times \vec{E} = \omega \mu \vec{k} \times \vec{B} = -\omega^2 \mu \hat{\epsilon} \vec{E} \quad (2.18)$$

Logo:

$$\vec{k} \times \vec{k} \times \vec{E} + \omega^2 \mu \hat{\epsilon} \vec{E} = 0 \quad (2.19)$$

Desse modo, utilizando o tensor  $\hat{n}^2$  e substituindo  $\vec{k} = \frac{\omega}{c} n \vec{s} = n k_o \vec{s}$  temos:

$$n^2 (\vec{s} \times \vec{s} \times \vec{E}) + \hat{n}^2 \vec{E} = 0 \quad (2.20)$$

e como  $\vec{s} \times \vec{s} \times \vec{E} = (\vec{s} \cdot \vec{E}) \vec{s} - (\vec{s} \cdot \vec{s}) \vec{E} = -\vec{E} + (\vec{s} \cdot \vec{E}) \vec{s}$ , a equação anterior fica:

$$n^2 ((\vec{s} \cdot \vec{E}) \vec{s} - \vec{E}) + \hat{n}^2 \vec{E} = 0 \quad (2.21)$$

ou, de outra forma,

$$n^2 \left[ \left( \sum_j s_j E_j \right) s_i - E_i \right] + \sum_j n_{ij}^2 E_j = 0 \quad (2.22)$$

Da mesma forma que antes, adotando um sistema de referência adequado tal que  $n_{ij}^2 = \sum_j n_i^2 \delta_{ij}$ , rescrevemos a expressão anterior como:

$$\sum_j [n_i^2 \delta_{ij} - n^2 (\delta_{ij} - s_i s_j)] E_j = 0 \quad (2.23)$$

Esta equação pode ser considerada como uma equação de autovalores. Sua solução determina os valores de  $n$  e os valores das componentes de  $\vec{E}$  correspondentes à cada um dos valores de  $n$ .

Assim, dada uma determinada direção de propagação  $\vec{s}$  em um meio anisotrópico, a solução da equação de autovalores informa as possíveis soluções associadas ao processo de propagação.

Considerando o fato de nosso sistema de referência possuir três possíveis valores para  $j$  (1, 2, 3, ou,  $x, y, z$ ), temos então um sistema determinado por três equações homogêneas. Este sistema possui solução trivial apenas se o determinante principal referente ao mesmo seja nulo, ou seja,

$$DET[n_i^2 \delta_{ij} - n^2(\delta_{ij} - s_i s_j)] \equiv 0 \quad (2.24)$$

ou ainda,

$$\begin{bmatrix} [n_{xx}^2 - n^2(1 - s_x^2)] & (-n^2 s_x s_y) & (-n^2 s_x s_z) \\ (-n^2 s_y s_x) & [n_{yy}^2 - n^2(1 - s_y^2)] & (-n^2 s_y s_z) \\ (-n^2 s_z s_x) & (-n^2 s_z s_y) & [n_{zz}^2 - n^2(1 - s_z^2)] \end{bmatrix} \equiv 0 \quad (2.25)$$

Desse modo temos:

$$An^4 + Bn^2 + C = 0 \quad (2.26)$$

onde

$$A = n_x^2 s_x^2 + n_y^2 s_y^2 + n_z^2 s_z^2 \quad (2.27)$$

$$B = (1 - s_x^2)n_y^2 n_z^2 + (1 - s_y^2)n_x^2 n_z^2 + (1 - s_z^2)n_x^2 n_y^2 \quad (2.28)$$

$$C = n_x^2 n_y^2 n_z^2 \quad (2.29)$$

Trataremos agora de dois casos particulares para a propagação de uma onda plana em um meio anisotrópico. Tais casos serão de bastante utilidade no desenvolvimento desse trabalho.

### 2.3.1 Caso 1: Propagação ao longo do eixo x

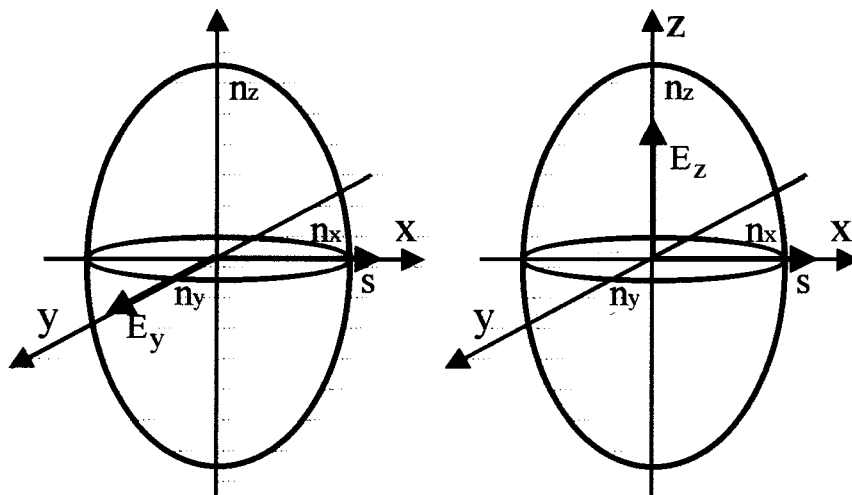
Consideremos uma onda propagando-se ao longo do eixo x do sistema de referência adotado. Neste caso temos  $\vec{s} = s_x \vec{i} + 0\vec{j} + 0\vec{k}$ , que aplicado ao sistema de equações descrito anteriormente resulta em:

$$n_x^2 E_x = 0 \quad (2.30)$$

$$(n_y^2 - n^2)E_y = 0 \quad (2.31)$$

$$(n_z^2 - n^2)E_z = 0 \quad (2.32)$$

Da primeira equação temos  $E_x = 0$ , já que  $n_x$  é não nulo por definição. Desse modo, não há campo elétrico na direção de propagação. No caso da segunda equação, se  $E_y \neq 0$  temos  $n = n_y$ . Assim, essa onda propagando na direção x possui um campo elétrico orientado na direção y, que sofre a ação de um índice de refração  $n_y$ . Substituindo-se o valor de  $n$  obtido na equação (2.32) obtemos que  $E_z = 0$ . Se considerarmos  $n = n_z$  e  $E_z \neq 0$  na equação (2.32), então a situação se inverte e  $E_y = 0$ , sendo a polarização observada no eixo z, sofrendo a ação de  $n_z$ . A figura 3 ilustra as possíveis soluções para este caso.



*Figura 2.3 – Soluções encontradas para uma onda plana propagando-se na direção x do meio anisotrópico.*

### 2.3.2 Caso 2: Propagação no plano x-y

Considerando agora uma onda propagando-se em uma direção qualquer do plano x-y do sistema de referência utilizado para o elipsóide. Desse modo temos

$s_x = \cos \varphi$ ,  $s_y = \sin \varphi$  e  $s_z = 0$ . Substituindo esses valores no sistema geral de equações temos:

$$[n_x^2 - n^2 \sin^2 \varphi]E_x + (n^2 \cos \varphi \sin \varphi)E_y = 0 \quad (2.33)$$

$$(n^2 \cos \varphi \sin \varphi)E_x + [n_y^2 - n^2 \cos^2 \varphi]E_y = 0 \quad (2.34)$$

$$(n_z^2 - n^2)E_z = 0 \quad (2.35)$$

o determinante principal do sistema fica então:

$$\begin{bmatrix} [n_x^2 - n^2 \sin^2 \varphi] & (n^2 \cos \varphi \sin \varphi) & 0 \\ (n^2 \cos \varphi \sin \varphi) & [n_y^2 - n^2 \cos^2 \varphi] & 0 \\ 0 & 0 & [n_z^2 - n^2] \end{bmatrix} \equiv 0 \quad (2.36)$$

ou seja,

$$(n_z^2 - n^2)(n_x^2 n_y^2 - n^2(n_x^2 \cos^2 \varphi + n_y^2 \sin^2 \varphi)) = 0 \quad (2.37)$$

Com isso temos duas soluções possíveis:

$$n = n_z \quad (2.38)$$

e

$$n = \left[ \frac{n_x^2 n_y^2}{n_x^2 \cos^2 \varphi + n_y^2 \sin^2 \varphi} \right]^{1/2} \Rightarrow \frac{1}{n^2} = \frac{\cos^2 \varphi}{n_y^2} + \frac{\sin^2 \varphi}{n_x^2} \quad (2.39)$$

No caso de considerarmos a primeira solução temos  $n = n_z$  e  $E_z \neq 0$ . Se substituirmos esse resultado no sistema inicial de equações temos:

$$(n_z^2 \cos \varphi \sin \varphi)E_x + (n_z^2 - n_z^2 \cos^2 \varphi)E_y = 0 \quad (2.40)$$

$$(n_z^2 - n_z^2 \cos^2 \varphi)E_x + (n_z^2 \cos \varphi \sin \varphi)E_y = 0 \quad (2.41)$$

Para o caso de não haver solução trivial para  $E_x$  e  $E_y$ , o determinante principal do sistema formado por essas duas equações deve ser nulo. Entretanto, neste caso temos:

$$n_z^2 = \frac{n_x^2 n_y^2}{n_x^2 \cos^2 \varphi + n_y^2 \sin^2 \varphi} \text{ ou } \frac{1}{n_z^2} = \frac{\cos^2 \varphi}{n_y^2} + \frac{\sin^2 \varphi}{n_x^2} \quad (2.42)$$

que não é possível, já que  $n_z$  não pode ter esse valor. Assim sendo, para  $n = n_z$  temos  $E_z \neq 0$  e  $E_x = E_y = 0$ .

Se considerarmos o caso em que  $n \neq n_z$  e, conseqüentemente,  $E_z = 0$ , podemos utilizar o segundo valor obtido para  $n$  dado pela equação (2.39). Substituindo este valor de índice de refração nas expressões (2.33) e (2.34) chegamos a uma relação entre os campos das direções  $x$  e  $y$  como sendo:

$$\frac{E_y}{E_x} = -\frac{n_x^2 - n^2 \sin^2 \varphi}{n^2 \sin \varphi \cos \varphi} = -\frac{n \left[ \frac{\cos^2 \varphi}{n_y^2} + \frac{\sin^2 \varphi}{n_x^2} \right] - \sin^2 \varphi}{\cos \varphi \sin \varphi} = -\frac{n_x^2}{n_y^2} \operatorname{ctg} \varphi \quad (2.43)$$

ou ainda,

$$\frac{E_x}{E_y} = -\left( \frac{n_y}{n_x} \right)^2 \operatorname{tg} \varphi \quad (2.44)$$

A ilustração das duas possíveis soluções podem ser visualizadas na figura 4.

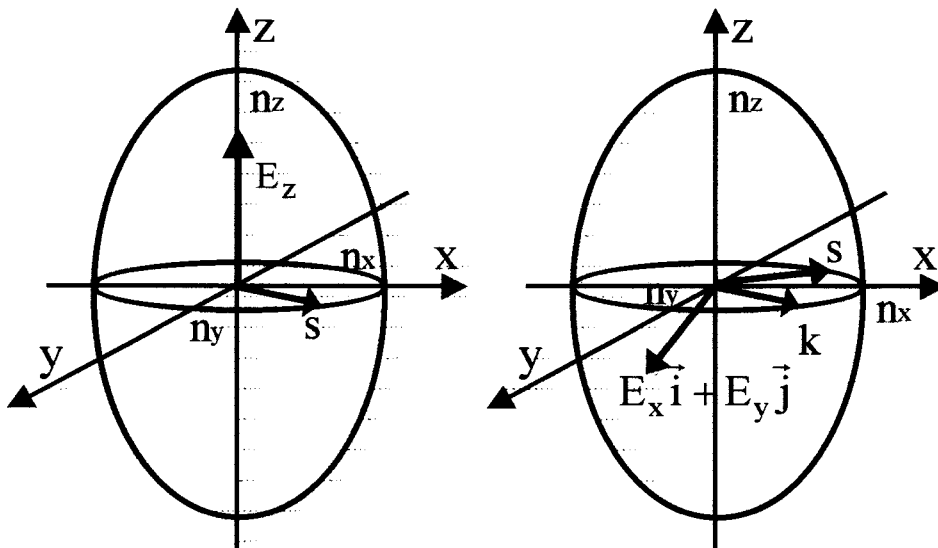
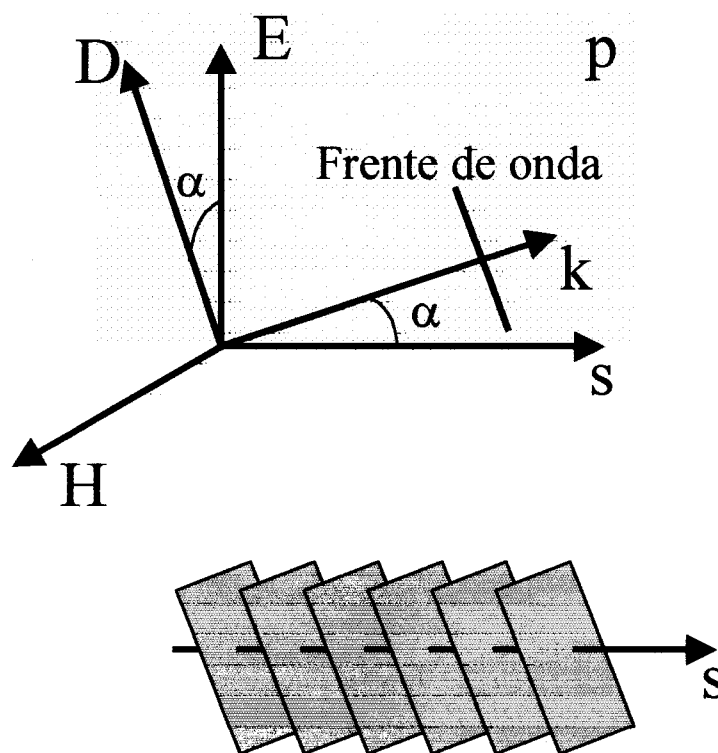


Figura 2.4 – Possíveis soluções para uma onda eletromagnética propagando-se numa direção qualquer do plano  $x$ - $y$ .



Neste caso específico temos uma particularidade interessante no que diz respeito à segunda solução. Como pode ser observado, o campo elétrico da segunda solução não se encontra na mesma direção do vetor deslocamento elétrico\*. Isso acontece porque o meio possui características anisotrópicas. Assim, o vetor de Poynting, que aponta na direção do fluxo de energia e é perpendicular ao campo elétrico, não se encontra paralelo ao vetor  $\vec{s}$ , que caracteriza a frente de onda [2]. A ilustração desse caso específico pode ser vista na figura 5, onde  $\vec{D}$ ,  $\vec{E}$ ,  $\vec{k}$  e  $\vec{s}$  estão contidos no mesmo plano  $p$ .



**Figura 2.5** – Forma de propagação da onda eletromagnética no caso em que o campo elétrico não é paralelo ao deslocamento elétrico.

---

\* - Isto pode ser verificado na equação (2.44). Nela, caso  $\vec{E}$  fosse perpendicular a  $\vec{s}$ , teríamos  $\frac{E_x}{E_y} = -\text{tg}(\varphi)$ . Como

$n_x \neq n_y$  isto não ocorre.

### *Referências*

- [1] – J.R. Reitz, F.J. Milford, R.W. Christy; Tradução de R.B. Sander - Fundamentos da Teoria Eletromagnética” - Editora Campus, Rio de Janeiro - 1991 - 516p.
- [2] – G.R Fowles - “Introduction to Modern Optics” - Dover Publications, INC., New York – 1975.

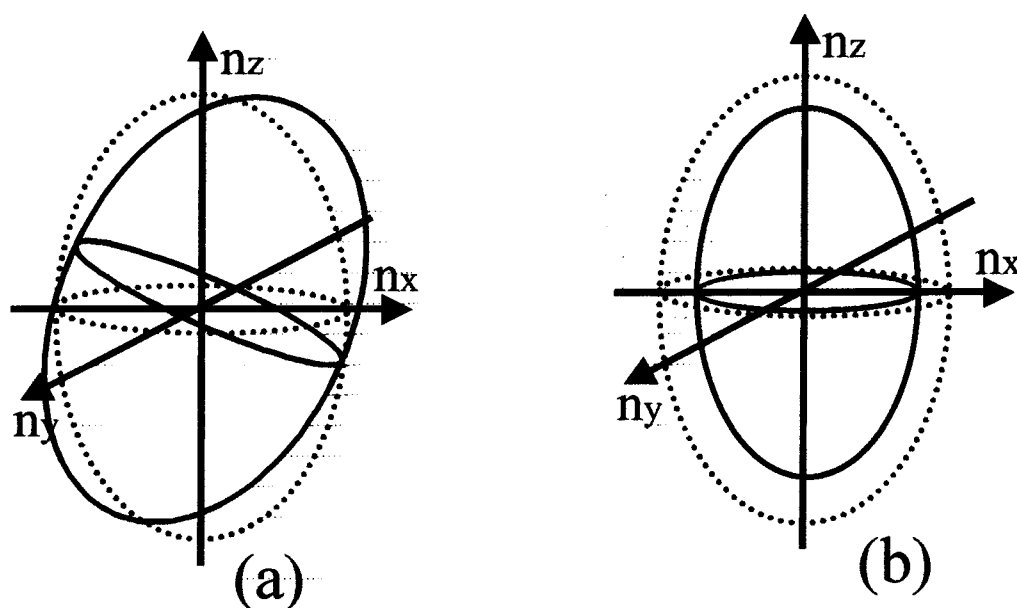
### 3. O Efeito Eletroóptico

Como descrito no capítulo anterior, uma onda eletromagnética propagando-se em um meio anisotrópico obedece às condições impostas pelo meio em questão, como direção de polarização de campo elétrico e direção de fluxo de energia para a onda propagante. Desse modo, caso possamos alterar os parâmetros que caracterizam o meio, podemos alterar também as condições de propagação impostas pelo mesmo.

Em meios cristalinos, pode-se induzir uma alteração de índice de refração através da aplicação de uma tensão elétrica ao mesmo. Tal fenômeno é denominado de efeito eletroóptico.

### 3.1 O Efeito Eletroóptico

Como já foi dito, um efeito de natureza eletroóptica diz respeito a uma resposta do material à ação de um campo elétrico aplicado ao mesmo. Isso se dá através de uma alteração no elipsóide de índices que caracteriza o meio cristalino. Os efeitos observados nos diversos materiais dizem respeito a deformações e/ou rotações desse elipsóide, como pode ser visto na figura 1.



*Figura 3.1 – Alterações do elipsóide de índices pela ação de um campo elétrico em um material eletroóptico. (a) Rotação, (b) Deformação.*

Quando aplicamos um campo elétrico em um determinado material cristalino e os eixos principais do elipsóide mudam de orientação e/ou de tamanho, deve-se determinar então a nova posição desse elipsóide no espaço. Tomemos a expressão mais geral para um elipsóide [1]:

$$\left(\frac{1}{n_1^2}\right)x^2 + \left(\frac{1}{n_2^2}\right)y^2 + \left(\frac{1}{n_3^2}\right)z^2 + 2\left(\frac{1}{n_4}\right)yz + 2\left(\frac{1}{n_5}\right)xz + 2\left(\frac{1}{n_6}\right)xy = 1 \quad (3.1)$$

sendo cada um dos termos descritos por:

$$\left(\frac{1}{n_i'^2}\right) = \left(\frac{1}{n_i^2}\right) + \Delta\left(\frac{1}{n_i^2}\right) \quad (3.2)$$

para  $i = 1, 2$  e  $3$  ou

$$\left(\frac{1}{n_i'^2}\right) = \Delta\left(\frac{1}{n_i^2}\right) \quad (3.3)$$

para  $i = 4, 5$  e  $6$ . Os termos de variação dados pelos  $\Delta$ 's mencionados devem-se à resposta eletroóptica do material e são dados por:

$$\Delta\left(\frac{1}{n_i^2}\right) = \sum_{j=1}^3 r_{ij} E_j \quad (3.4)$$

ou:

$$\Delta \begin{bmatrix} n_1 \\ n_2 \\ n_3 \\ n_4 \\ n_5 \\ n_6 \end{bmatrix}^{-2} = \begin{bmatrix} r_{11} & r_{12} & r_{13} \\ r_{21} & r_{22} & r_{23} \\ r_{31} & r_{32} & r_{33} \\ r_{41} & r_{42} & r_{43} \\ r_{51} & r_{52} & r_{53} \\ r_{61} & r_{62} & r_{63} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_1 \\ E_2 \\ E_3 \end{bmatrix} \quad (3.5)$$

onde  $\hat{r}$  é o tensor eletroóptico do material. O tensor eletroóptico de um determinado material varia de acordo com o grupo cristalino do mesmo, pois dependendo da classe a qual pertence, alguns elementos do tensor eletroóptico são nulos e isso muda à maneira como o efeito se apresenta em cada um desses materiais.

O processo de análise trata de descrever o elipsóide de maneira generalizada quando o campo elétrico é aplicado ao material. Após isso deve-se encontrar o novo sistema de referência que permita diagonalizar a expressão do elipsóide, determinando então os novos valores para cada um dos eixos que o caracterizam. Com este procedimento pode-se determinar como cada tipo de material cristalino responde à excitação elétrica que é imposta ao mesmo.

### 3.2 Cristais de Simetria Tetragonal ( $\bar{4}2m$ ) (KDP)

Cristais pertencentes a este grupo de simetria possuem uma particularidade, pois os mesmos são uniaxiais. Esta classe cristalina possui ainda exemplares bastante conhecidos na literatura, como é o caso de cristais da família do KDP ( $KH_2PO_4$ ) [2,3]. Os cristais do grupo tetragonal  $\bar{4}2m$  têm tensor eletroóptico descrito por:

$$r_{ij} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ r_{41} & 0 & 0 \\ 0 & r_{41} & 0 \\ 0 & 0 & r_{63} \end{bmatrix} \quad (3.6)$$

Consideraremos um caso para o qual o campo é aplicado ao longo do eixo z do material, de maneira que

$$\Delta\left(\frac{1}{n_i}\right) = 0 \quad (3.7)$$

para  $i = (1 \text{ a } 5)$ , pois  $r_{1j} = r_{2j} = r_{3j} = 0$ . Desse modo temos apenas:

$$\Delta\left(\frac{1}{n_6}\right) = r_{63}E_z \quad (3.8)$$

de forma que:

$$\frac{1}{n_1^2} = \frac{1}{n_o^2}, \quad \frac{1}{n_2^2} = \frac{1}{n_o^2} \text{ e } \frac{1}{n_3^2} = \frac{1}{n_e^2} \quad (3.9)$$

onde chamamos  $n_x = n_y = n_o$  e  $n_z = n_e$ , como é comum fazer no tratamento de cristais uniaxiais. Neste caso a equação do elipsóide dada por (3.1) fica reduzida a:

$$\frac{x^2 + y^2}{n_o^2} + \frac{z^2}{n_e^2} + 2r_{63}E_z xy = 1 \quad (3.10)$$

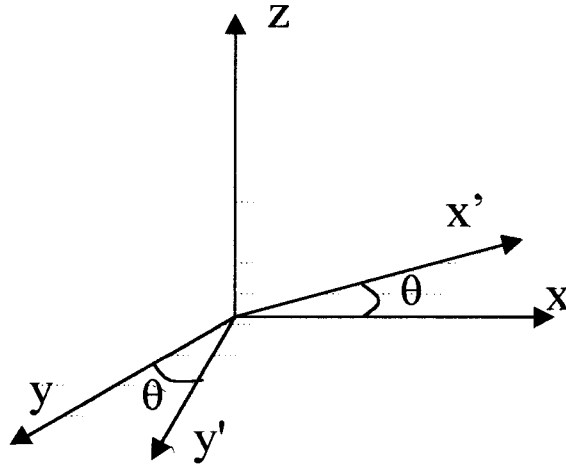
O que queremos, agora, é encontrar um novo sistema  $(x', y', z')$ , no qual se tenha

$$\frac{x'^2}{n_x^2} + \frac{y'^2}{n_y^2} + \frac{z'^2}{n_z^2} = 1 \quad (3.11)$$

Para isto, fazemos uma transformação de coordenadas, a saber:

$$x = x' \cos \theta - y' \sin \theta \quad (3.12)$$

$$y = x' \sin \theta + y' \cos \theta \quad (3.13)$$



*Figura 3.2 – Mudança de coordenadas dos eixos principais pela aplicação de campo elétrico na direção z em cristais de KDP*

Com isso chegamos às seguintes relações:

$$x^2 + y^2 = x'^2 + y'^2 \quad (3.14)$$

$$xy = (x'^2 - y'^2) \sin \theta \cos \theta + x'y'(\cos^2 \theta - \sin^2 \theta) \quad (3.15)$$

Observando-se as equações de mudança de coordenadas, vemos que a transformação realizada corresponde a uma rotação  $\theta$  dos eixos x e y em torno do eixo z, ao longo do qual o campo é aplicado. Substituindo-se essas equações de mudança de coordenadas na expressão geral do elipsóide temos:

$$\frac{x'^2 + y'^2}{n_o^2} + \frac{z'^2}{n_e^2} + 2r_{63}E_z(x'^2 - y'^2) \sin \theta \cos \theta + x'y'(\cos^2 \theta - \sin^2 \theta) = 1 \quad (3.16)$$

que pode ser escrita na forma

$$\left(\frac{1}{n_o^2} + 2r_{63}E_z \sin\theta \cos\theta\right)x'^2 + \left(\frac{1}{n_o^2} - 2r_{63}E_z \sin\theta \cos\theta\right)y'^2 + \frac{z^2}{n_e^2} + x'y'(\cos^2\theta - \sin^2\theta) = 1 \quad (3.17)$$

Para que a expressão geral do elipsóide seja diagonalizada faz-se necessário que os termos cruzados sejam eliminados, de modo que:

$$\cos\theta = \sin\theta \Rightarrow \theta = 45^\circ \quad (3.18)$$

Como  $2\sin\theta \cos\theta = \sin 2\theta$ , e com isto  $2\theta = 90^\circ$ , podemos escrever:

$$\left(\frac{1}{n_o^2} + r_{63}E_z\right)x'^2 + \left(\frac{1}{n_o^2} - r_{63}E_z\right)y'^2 + \left(\frac{1}{n_e^2}\right)z^2 = 1 \quad (3.19)$$

ou alternativamente,

$$\frac{x'^2}{n_x^2} + \frac{y'^2}{n_y^2} + \frac{z^2}{n_e^2} = 1 \quad (3.20)$$

onde

$$\left(\frac{1}{n_x^2}\right) = \frac{1}{n_o^2} + r_{63}E_z \quad (3.21)$$

$$\left(\frac{1}{n_y^2}\right) = \frac{1}{n_o^2} - r_{63}E_z \quad (3.22)$$

Das expressões acima obteremos:

$$n_x^2 = \frac{n_o^2}{\left(\frac{1}{n_o^2} + r_{63}E_z\right)} \quad (3.23)$$

$$n_y^2 = \frac{n_o^2}{\left(\frac{1}{n_o^2} - r_{63}E_z\right)} \quad (3.24)$$

Como  $n_o^2 r_{63}E_z \ll 1$ , chegamos a



$$n_x \approx n_o - \frac{1}{2} n_o^3 r_{63} E_z \quad (3.25)$$

$$n_y \approx n_o + \frac{1}{2} n_o^3 r_{63} E_z \quad (3.26)$$

Diante dos resultados obtidos, vemos que o novo elipsóide de índice tem os seus eixos orientados segundo um sistema de coordenadas que está girado de  $45^\circ$  em torno do eixo z. Além disto,  $n_x$  e  $n_y$  são diferentes, de modo que o cristal que era uniaxial antes da aplicação do campo elétrico, passou a ser biaxial com tal aplicação. Isto significa dizer que foi induzida uma birrefringência.

### 3.3 Cristais de Simetria Ortorrômbica 222 (L-Alanina, L-Treonina)

Os cristais aqui mencionados são de natureza biaxial e possuem o seguinte tensor eletroóptico:

$$r_{ij} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ r_{41} & 0 & 0 \\ 0 & r_{52} & 0 \\ 0 & 0 & r_{63} \end{bmatrix} \quad (3.27)$$

Também aqui consideraremos o campo elétrico aplicado na direção z, de modo que:

$$\Delta \left( \frac{1}{n_i} \right) = 0 \quad (3.28)$$

para  $i=(1-5)$  uma vez que  $r_{1j} = r_{2j} = r_{3j} = 0$  e só há campo ao longo de z.

$$\Delta \left( \frac{1}{n_6} \right) = r_{63} E_z \quad (3.29)$$

Desta forma, repetindo-se o que foi feito anteriormente, encontraremos:

$$\frac{x^2}{n_x^2} + \frac{y^2}{n_y^2} + \frac{z^2}{n_z^2} + 2r_{63}E_z xy = 1 \quad (3.30)$$

Neste caso  $n_x$  e  $n_y$  são diferentes mesmo com  $E_z=0$ . Dentro do mesmo procedimento realizado para os cristais com simetria  $\bar{4}2m$ , faremos uso das equações de transformação de coordenadas. Substituindo-as no elipsóide, encontramos:

$$\begin{aligned} & \left( \frac{\cos^2 \theta}{n_x^2} + \frac{\sin^2 \theta}{n_y^2} + 2r_{63}E_z \sin \theta \cos \theta \right) x'^2 + \left( \frac{\cos^2 \theta}{n_x^2} + \frac{\sin^2 \theta}{n_y^2} - 2r_{63}E_z \sin \theta \cos \theta \right) y'^2 \\ & + \frac{z^2}{n_z^2} + \left[ 2r_{63}E_z - 2\sin \theta \cos \theta \left( \frac{1}{n_x^2} - \frac{1}{n_y^2} \right) \right] x'y' = 1 \end{aligned} \quad (3.31)$$

Para que o termo  $x'y'$  sejam eliminado da equação acima, para todo e qualquer valor de  $x'$  e  $y'$ , temos de anular o seu coeficiente, ou seja:

$$2r_{63}E_z - 2\sin \theta \cos \theta \left( \frac{1}{n_x^2} - \frac{1}{n_y^2} \right) = 0 \quad (3.32)$$

o que resulta em:

$$\operatorname{tg} 2\theta = 2r_{63}E_z \left( \frac{n_x^2 n_y^2}{n_x^2 - n_y^2} \right) \quad (3.33)$$

Com a expressão acima podemos calcular o ângulo de rotação sofrida pelo sistema de eixos principais do cristal, quando é aplicado o campo elétrico ao longo da sua direção  $z$ . Observamos que, caso  $n_x=n_y$ , como é o caso dos cristais de simetria  $\bar{4}2m$ , a expressão mostra que  $\tan 2\theta = \infty$ , exigindo que  $\theta = 45^\circ$ , como já foi obtido anteriormente. Já no caso de cristais biaxiais, o termo no denominador da fração não se anula, de modo que o lado direito da expressão possui valor finito. Por outro lado, considerando que o coeficiente eletroóptico em questão é da ordem de picômetros

por Volt, observa-se, por exemplo, que teríamos que aplicar um campo da ordem de  $10^6$  V/m para realizar uma rotação de centésimos de radianos.

Segundo os novos eixos principais, temos

$$\left(\frac{1}{n_x^2}\right) = \frac{\cos^2 \theta}{n_x^2} + \frac{\sin^2 \theta}{n_y^2} + r_{63} E_z \sin 2\theta \quad (3.34)$$

$$\left(\frac{1}{n_y^2}\right) = \frac{\sin^2 \theta}{n_x^2} + \frac{\cos^2 \theta}{n_y^2} - r_{63} E_z \sin 2\theta \quad (3.35)$$

Destas expressões obtemos

$$\frac{1}{n_x^2} \approx \frac{1}{n_x^2} + 2r_{63} E_z \theta \quad (3.36)$$

$$\frac{1}{n_y^2} \approx \frac{1}{n_y^2} - 2r_{63} E_z \theta \quad (3.37)$$

onde desprezamos os termos de segunda ordem em  $\theta$ . Agora podemos escrever

$$n_{x'} = n_x - n_x^3 r_{63} E_z \theta \quad (3.38)$$

$$n_{y'} = n_y + n_y^3 r_{63} E_z \theta \quad (3.39)$$

onde usamos o fato de  $n_o^2 r_{63} E_z \theta \ll 1$ . Isto decorre do fato de que  $\theta \approx r_{63} E_z$ , logo a variação no índice de refração  $\Delta n \approx (r_{63} E_z)^2$ , fazendo com que o efeito provocado seja de ordem muito pequena.

No caso de cristais deste tipo de simetria, o tensor eletroóptico traz apenas um componente não nulo do tensor para cada direção de campo aplicado. Como as direções influenciadas por estes termos são sempre perpendiculares à direção de campo elétrico aplicado (neste caso específico), o fato de aplicarmos campo em qualquer direção não muda em nada a análise inicial realizada, a não ser pelas direções referenciadas.

### 3.4 Cristais de Simetria Monoclínica (2||y) (L-Arginina Fosfatada)

Cristais pertencentes ao grupo de simetria monoclínica (2||y) são também biaxiais e possuem o tensor eletroóptico dado por:

$$r_{ij} = \begin{bmatrix} 0 & r_{12} & 0 \\ 0 & r_{22} & 0 \\ 0 & r_{32} & 0 \\ r_{41} & 0 & r_{43} \\ 0 & r_{52} & 0 \\ r_{61} & 0 & r_{63} \end{bmatrix} \quad (3.40)$$

Vamos inicialmente analisar o caso em que o campo é aplicado ao longo do eixo y, o que leva a uma expressão do elipsóide de índices dada por:

$$x^2 \left( \frac{1}{n_x^2} + r_{12} E_y \right) + y^2 \left( \frac{1}{n_y^2} + r_{22} E_y \right) + z^2 \left( \frac{1}{n_z^2} + r_{32} E_y \right) + 2xz (r_{52} E_y) = 1 \quad (3.41)$$

Observando-se a equação acima vemos que há um termo cruzado (xz), indicando a existência de uma rotação do elipsóide perturbado em torno do eixo y. Desta forma, para diagonalizarmos o tensor índice de refração, ou seja, encontrar o novo sistema de eixos principais do elipsóide, faremos a transformação de coordenadas já realizada nos casos anteriores. Com isto, chegamos à seguinte expressão para o elipsóide

$$\begin{aligned} & x'^2 \left( \frac{\cos^2 \theta}{n_x^2} + r_{12} \cos^2 \theta E_y + \frac{\sin^2 \theta}{n_z^2} + r_{32} \sin^2 \theta E_y + 2r_{52} \cos \theta \sin \theta E_y \right) + \\ & + y'^2 \left( \frac{1}{n_y^2} + r_{22} E_y \right) + z'^2 \left( \frac{\sin^2 \theta}{n_x^2} + r_{12} \sin^2 \theta E_y + \frac{\cos^2 \theta}{n_z^2} + r_{32} \cos^2 \theta E_y + 2r_{52} \cos \theta \sin \theta E_y \right) + \\ & + 2x'z' \left[ 2 \cos \theta \sin \theta \left( \frac{1}{n_z^2} + r_{32} E_y \right) - 2 \cos \theta \sin \theta \left( \frac{1}{n_x^2} + r_{12} E_y \right) + 2 \cos^2 \theta r_{52} E_y - 2 \sin^2 \theta r_{52} E_y \right] = 1 \end{aligned} \quad (3.42)$$

Para eliminarmos o termo  $x'z'$  deve-se fazer com que o seu coeficiente seja anulado, advindo disto que:

$$\frac{1}{2} \operatorname{sen} 2\theta \left[ \frac{1}{n_z^2} - \frac{1}{n_x^2} + (r_{32} - r_{12}) E_y \right] + \cos 2\theta r_{52} E_y = 0 \quad (3.43)$$

o que leva à expressão do ângulo  $\theta$  da rotação do elipsóide perturbado em torno do eixo  $y$ , devido à ação do campo externo sob o cristal em estudo. Encontramos então:

$$\operatorname{tg} 2\theta = \frac{2r_{52} E_y}{\left[ \frac{1}{n_x^2} - \frac{1}{n_z^2} + (r_{12} - r_{32}) E_y \right]} \quad (3.44)$$

Observando-se então as considerações já tomadas para o caso anterior de que o coeficiente eletroóptico é da ordem de  $pm/V$ , temos que  $\theta \approx 0$ . Assim, a expressão do elipsóide fica:

$$x'^2 \left( \frac{1}{n_x^2} + r_{12} E_y \right) + y'^2 \left( \frac{1}{n_y^2} + r_{22} E_y \right) + z'^2 \left( \frac{1}{n_z^2} + r_{32} E_y \right) = 1 \quad (3.45)$$

com o que chegamos a

$$n_{x'} \approx n_x - \frac{1}{2} r_{12} n_x^3 E_y \quad (3.46)$$

$$n_{y'} \approx n_y - \frac{1}{2} r_{22} n_y^3 E_y \quad (3.47)$$

$$n_{z'} \approx n_z - \frac{1}{2} r_{32} n_z^3 E_y \quad (3.48)$$

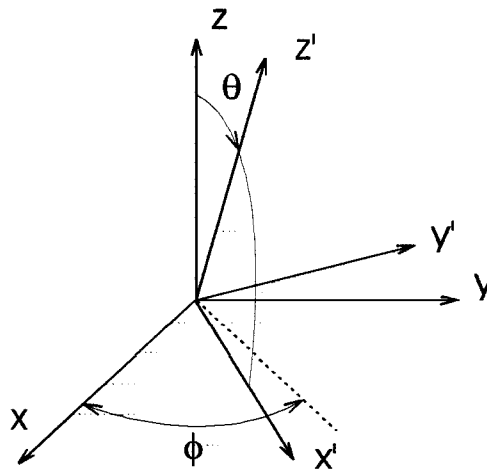
Passamos agora a observar o que acontece quando aplicamos campo elétrico em uma direção onde existem dois termos cruzados no tensor eletroóptico, significando duas rotações de coordenadas para diagonalizar a nova expressão para o elipsóide de índices do cristal. Vale observar aqui que os cristais de classe monoclinica têm sempre este tipo de característica, variando apenas a direção em que o efeito é observado.

Aplicando campo elétrico na direção z temos a expressão do elipsóide dada por:

$$x^2 \left( \frac{1}{n_x^2} \right) + y^2 \left( \frac{1}{n_y^2} \right) + z^2 \left( \frac{1}{n_z^2} \right) + 2yz(r_{43}E_z) + 2xy(r_{63}E_z) = 1 \quad (3.49)$$

onde observamos a presença de dois termos cruzados do tensor eletroóptico.

Temos então, uma rotação do elipsóide de índices em dois planos do sistema de coordenadas. Os eixos principais do elipsóide, que estavam coincidindo com os eixos do sistema de coordenadas, estão agora apontando em outra direção neste mesmo sistema. Para observarmos novamente a expressão de um elipsóide, temos que realizar uma mudança de coordenadas que leve os eixos a coincidirem novamente. Para tanto consideremos duas rotações nos eixos iniciais de acordo com dois ângulos  $\theta$  e  $\phi$  como mostrado na figura 3.



*Figura 3.3 - Representação da rotação dos eixos coordenados pela ação de dois coeficientes cruzados do tensor eletroóptico em cristais de LAP.*

A matriz de mudança de coordenadas para esse caso é

$$M = \begin{pmatrix} \cos\theta \cos\phi & \cos\theta \sin\phi & \sin\theta \\ -\sin\phi & \cos\phi & 0 \\ -\sin\theta \cos\phi & -\sin\theta \sin\phi & \cos\theta \end{pmatrix} \quad (3.50)$$

Aplicando esta mudança de coordenadas na equação do elipsóide de índices de refração obtemos uma expressão diagonalizada para determinados valores dos ângulos  $\theta$  e  $\phi$ . Tais ângulos podem ser estabelecidos de acordo com o sistema de equações descrito a seguir.

$$\begin{aligned}
 & y'z' \left[ \frac{2\text{sen}\theta \cos\theta \cos\phi}{n_x^2} - \frac{2\text{sen}\theta \cos\theta \cos\phi}{n_y^2} - 2\text{sen}\theta \text{sen}\phi r_{41} E_x - 2\text{sen}\theta \text{sen}\phi r_{61} E_x \right] + \\
 & x'z' \left[ \frac{2\text{sen}\theta \cos\theta \text{sen}\phi}{n_x^2} - \frac{2\text{sen}\theta \cos\theta \text{sen}\phi}{n_y^2} + 2\cos\theta \cos\phi r_{41} E_x + 2\text{sen}\theta \cos\phi r_{61} E_x \right] + \\
 & x'y' \left[ \frac{2\cos^2\theta \text{sen}\phi \cos\phi}{n_x^2} - \frac{2\text{sen}\phi \cos\phi}{n_y^2} + \frac{2\text{sen}^2\theta \text{sen}\phi \cos\phi}{n_z^2} - 2\text{sen}\theta \cos^2\phi r_{41} E_x + \right. \\
 & \left. 2\text{sen}\theta \text{sen}^2\phi r_{41} E_x + 2\cos\theta \cos^2\phi r_{61} E_x - 2\cos\theta \text{sen}^2\phi r_{61} E_x \right] = 0
 \end{aligned} \tag{3.51}$$

$$\begin{aligned}
 & y'z' \left[ 2\text{sen}\theta \cos\theta \cos\phi \left( \frac{1}{n_x^2} - \frac{1}{n_z^2} \right) - 2\text{sen}\phi E_x (r_{41} \cos\theta + r_{61} \text{sen}\theta) \right] + \\
 & x'z' \left[ 2\text{sen}\theta \cos\theta \text{sen}\phi \left( \frac{1}{n_x^2} - \frac{1}{n_z^2} \right) - 2\cos\theta E_x (r_{41} \cos\theta + r_{61} \text{sen}\theta) \right] + \\
 & x'y' \left[ 2\text{sen}\phi \cos\phi \left( \frac{\cos^2\theta}{n_x^2} - \frac{1}{n_y^2} + \frac{\text{sen}^2\theta}{n_z^2} \right) - 2\text{sen}\theta r_{41} E_x (\cos^2\phi - \text{sen}^2\phi) + \right. \\
 & \left. 2\cos\theta r_{61} E_x (\cos^2\phi - \text{sen}^2\phi) \right] = 0
 \end{aligned} \tag{3.52}$$

$$\begin{aligned}
 & y'z' \left[ 2\text{sen}\theta \cos\theta \cos\phi \left( \frac{1}{n_x^2} - \frac{1}{n_z^2} \right) - 2\text{sen}\phi E_x (r_{41} \cos\theta + r_{61} \text{sen}\theta) \right] + \\
 & x'z' \left[ 2\text{sen}\theta \cos\theta \text{sen}\phi \left( \frac{1}{n_x^2} - \frac{1}{n_z^2} \right) - 2\cos\theta E_x (r_{41} \cos\theta + r_{61} \text{sen}\theta) \right] + \\
 & x'y' \left[ 2\text{sen}\phi \cos\phi \left( \frac{\cos^2\theta}{n_x^2} - \frac{1}{n_y^2} + \frac{\text{sen}^2\theta}{n_z^2} \right) - 2\cos 2\phi E_x (r_{41} \text{sen}\theta - r_{61} \cos\theta) \right] = 0
 \end{aligned} \tag{3.53}$$

Este sistema de equações deve ser resolvido em função dos dois ângulos em questão, de maneira a determinar a rotação sofrida pelo elipsóide de índices em função dos parâmetros do material cristalino. A solução destas equações resulta em

respostas que mostram uma dependência entre os dois ângulos. Apesar disso, o que se observa é que devido à ordem de grandeza dos valores envolvidos chegamos aos mesmos resultados que no caso de cristais ortorrômbicos do tipo 222, ou seja, seria necessário a aplicação de um campo por demais elevado para a observação de uma pequena variação nos ângulos mencionados.

### **3.5 - Comentários**

De todas essas considerações expostas aqui podemos agora observar algumas características bastante interessantes no que diz respeito à utilização desse efeito para aplicações práticas. É fácil notar que podemos dividir o tensor eletroóptico característico para cada grupo de simetria em duas regiões. A metade superior do tensor eletroóptico diz respeito a deformações diretas do elipsóide de índices de refração do material quando da aplicação de campo elétrico ao mesmo. Desse modo, cristais eletroópticos que possuem elementos não nulos nessa região do tensor respondem ao estímulo elétrico externo sem mudanças nas direções de polarização características do meio, ou seja, uma onda eletromagnética propagando-se nesse material sentirá apenas a mudança de índice de refração.

Já para os materiais que possuem elementos não nulos na metade inferior do tensor eletroóptico observa-se que esses elementos agem de forma a provocar rotações no elipsóide de índices original. Desse modo poderíamos observar alterações nas direções de polarização referentes ao meio não perturbado. O que observamos ainda é que dois casos interessantes acontecem nessa segunda forma de manifestação do efeito eletroóptico. O primeiro deles diz respeito a cristais de natureza uniaxial, onde a rotação do elipsóide é observada sempre a  $45^\circ$  do sistema de referência original, independentemente da intensidade de campo elétrico que é aplicada ao material. Temos então um novo elipsóide de índices, agora com



características biaxiais, cujos valores de índices de refração dependem diretamente do campo elétrico aplicado.

No caso de cristais biaxiais, temos uma rotação do elipsóide de índices que é proporcional à intensidade de campo elétrico aplicado. Essa rotação é, por natureza, muito pequena, já que consideramos aqui casos de aplicações de campo elétrico de intensidade não muito elevadas. Como a mudança de índice de refração é também proporcional ao ângulo de rotação do elipsóide, temos mudanças imperceptíveis nos índices de refração causadas através da ação desses termos. Esse tipo de característica é também observado para cristais uniaxiais, desde que o campo elétrico aplicado esteja em um dos eixos de índice de refração ordinário do material, de forma que o campo aplicado age então, em um meio de natureza biaxial.

### ***3.6 Referências***

- [1] – A. Yariv, P. Yeh, “Optical Waves in Crystals”, John Wiley & Sons, INC, 1984, 590p.
- [2] – R.O’B. Carpenter, J.Opt.Soc.Am., Vol.40, N.4, abril de 1950.
- [3] – J.H. Ott, T.R. Sliker, J.Opt.Soc.Am., Vol.54, N.12, dezembro de 1964.

## **4. A Influência Piezoelétrica**

Neste capítulo estaremos tratando da influência piezoelétrica na caracterização eletroóptica. Discutiremos inicialmente o efeito piezoelétrico para três tipos de classes cristalinas, as mesmas analisadas anteriormente, pois como veremos na continuação do trabalho, estas classes fazem referência aos cristais que estaremos utilizando no desenvolvimento experimental. A seguir é discutida a influência deste efeito na resposta eletroóptica de um material.

#### 4.1 – O Efeito Eletroóptico Efetivo

Durante a caracterização de um material com respeito às suas propriedades eletroópticas, devemos levar em conta a ocorrência de algum outro efeito no meio cristalino. Um dos efeitos que podem ser constatados trata-se do efeito piezoelétrico reverso (ou converso), pois este ocorre como uma resposta de deformação do material devido a uma aplicação de campo elétrico ao mesmo.

O que ocorre em uma estrutura cristalina é que a característica eletroóptica da mesma encontra-se diretamente relacionada com a piezoelétrica [1] da seguinte forma:

$$\hat{r}^T = \hat{r}^S + \hat{p} : \hat{d} \quad (4.1)$$

onde  $\hat{d}$  e  $\hat{p}$  são os tensores piezoelétrico e elastoóptico do material. Desse modo observamos que ocorre uma variação de índice de refração causada de maneira indireta, pois o coeficiente elastoóptico causa uma variação de índice de refração como uma resposta a uma deformação na estrutura cristalina, deformação esta, causada pelo efeito piezoelétrico converso.

Ainda com respeito à equação (4.1), o tensor  $\hat{r}^T$  é definido como um coeficiente eletroóptico para baixas frequências, onde o cristal fica livre para se deformar acompanhando a lei de piezoeletricidade, explicada mais adiante no capítulo. Estas condições são encontradas quando a frequência de modulação está muito abaixo da frequência fundamental de ressonância acústica da amostra. Já o tensor  $\hat{r}^S$ , temos que a frequência de modulação encontra-se bem acima da frequência de ressonância da amostra, de modo que o mesmo não deforma, estando virtualmente preso ou sob condições de deformação constante (“clamped”).

Apesar da existência deste tipo de influência, o que iremos observar é que o efeito observado durante a medida experimental do efeito eletroóptico no material, trata-se do valor para baixas frequências, já que as caracterizações foram realizadas utilizando-se frequências de modulação sempre da ordem de KHz. Além disso, outro tipo de influência ocorre devida ao efeito piezoelétrico. Esta última ocorre por causa do processo de caracterização, já que o mesmo permite a verificação do efeito eletroóptico através de uma variação de caminho óptico causada pela mudança de índice de refração do material. Acontece que o caminho óptico também varia se ocorrer uma alteração de tamanho do meio por onde a luz está se propagando, variação esta causada diretamente pela ação do efeito piezoelétrico. [2]

#### **4.2 O Efeito Piezoelétrico**

O efeito piezoelétrico trata da relação entre uma deformação do material e o campo elétrico associado com esta deformação. As direções de deformação e sua relação com as direções do campo nos materiais cristalino são definidas de acordo com os grupos de simetria dos mesmos.

Existem dois tipos de efeito piezoelétrico, o efeito direto e o converso. No primeiro caso temos uma polarização induzida pela ação de um esforço mecânico no material. Tal relação é dada por:

$$\vec{P} = \hat{d}\sigma \quad (4.2)$$

onde  $\hat{d}$  é um tensor denominado módulo piezoelétrico, relacionando o vetor polarização  $\vec{P}$  e a matriz de esforço mecânico  $\sigma$ .

Um outro tipo de efeito piezoelétrico, dito converso, relaciona uma deformação no material cristalino com uma intensidade de campo elétrico aplicado ao mesmo. Esta relação, também tensorial, é descrita como:

$$s = \hat{d}^t : \vec{E} \quad (4.3)$$

onde  $\vec{E}$  é o vetor intensidade de campo elétrico que age no material e  $\hat{d}^t$  é a matriz transposta do mesmo módulo piezoelétrico já descrito para o outro efeito. O parâmetro  $\hat{s}$  é definido como uma deformação relativa do material definida escalarmente como:

$$s = \frac{\Delta L}{L} \quad (4.4)$$

Como pode ser observado,  $s$  é uma matriz do tipo coluna, já que o tensor módulo piezoelétrico é uma matriz 3x6. Desse modo, podemos entender a matriz de deformação relativa como sendo um indicativo de onde acontece tal deformação do material e qual o seu agente causador. Para melhor esclarecer isso, tomemos a expressão para o efeito piezoelétrico converso na forma matricial:

$$\begin{bmatrix} s_1 \\ s_2 \\ s_3 \\ s_4 \\ s_5 \\ s_6 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} \\ d_{21} & d_{22} & d_{23} \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} \\ d_{41} & d_{42} & d_{43} \\ d_{51} & d_{52} & d_{53} \\ d_{61} & d_{62} & d_{63} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_1 \\ E_2 \\ E_3 \end{bmatrix} \quad (4.5)$$

Essa equação matricial informa quais as direções afetadas pela aplicação de um campo elétrico aplicado ao meio cristalino.

Desse modo, tomando inicialmente como exemplo de análise o termo dado por  $s_1$  teremos:

$$s_1 = d_{11}E_1 + d_{12}E_2 + d_{13}E_3 \quad (4.6)$$

Assim, temos deformações nas direções 1, 2 e 3 (x, y e z) causadas por campos elétricos aplicados nas mesmas direções. Para um segundo caso, tomemos o termo  $s_5$  da expressão:

$$s_5 = d_{51}E_1 + d_{52}E_2 + d_{53}E_3 \quad (4.7)$$

onde observamos termos ditos cruzados no tensor piezoelétrico, os quais aparecem quando tratamos os tensores em notação matricial [3]. O termo cruzado 5 especificamente diz respeito às direções 1 e 3 (x e z), ou seja, estamos tratando de deformações causadas simultaneamente nessas direções através de campos elétricos aplicados nas três direções.

Pode-se notar então que, dependendo das direções de campo elétrico aplicado e da forma do tensor piezoelétrico, podemos definir em que direções o meio cristalino irá sofrer algum tipo de deformação.

Vamos a partir de agora analisar a forma como o efeito piezoelétrico se manifesta nas classes cristalinas já descritas anteriormente para o efeito eletroóptico.

#### 4.3 Cristais de Simetria Tetragonal ( $\bar{4}2m$ )

O grupo de simetria cristalina do tipo tetragonal  $\bar{4}2m$  possui tensor piezoelétrico descrito como:

$$d = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & d_{14} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & d_{14} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & d_{36} \end{pmatrix} \quad (4.8)$$

Aplicando este tensor na equação para o efeito de natureza piezoelétrica temos então

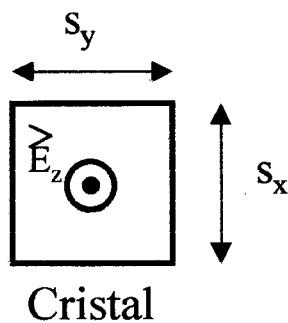
$$s_4 = d_{14}E_1 \quad (4.9)$$

$$s_5 = d_{14}E_2 \quad (4.10)$$

$$s_6 = d_{36}E_3 \quad (4.11)$$

onde podemos perceber que, neste caso, obteremos deformações do cristal nas direções y e z (índice 4 no tensor de deformação) se aplicarmos um campo elétrico na direção x. Da mesma forma, deformações em x e z (índice 5) para um campo

aplicado na direção y e, finalmente, deformações em x e y (índice 6) para um campo elétrico aplicado em z.



**Figura 4.1** – Deformações decorrentes da aplicação de um campo em z em um cristal de simetria tetragonal  $\bar{4}2m$ .

Para cada direção de campo elétrico aplicado no material a magnitude do efeito é caracterizada pelo elemento do tensor piezoelétrico indicado na expressão correspondente.

É interessante observar de início que, para o caso dos cristais dessa classe de simetria, o efeito piezoelétrico observado é sempre transversal à direção em que o campo elétrico é aplicado ao material.

#### 4.4 Cristais de Simetria Ortorrômbica (222)

Os cristais que pertencem ao grupo ortorrômbico 222 têm o tensor módulo piezoelétrico definido como

$$d = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & d_{14} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & d_{25} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & d_{36} \end{pmatrix} \quad (4.12)$$

Este tensor indica que, da mesma forma que no caso anterior, ao aplicarmos campo elétrico a uma material deste tipo, as direções irão sofrer deformações são sempre transversais a cada componente do campo aplicado.

O coeficiente  $d_{14}$  indica que a componente na direção  $x$  do campo ocasionará deformações nas direções  $y$  e  $z$ . Já  $d_{25}$  indica deformação nas direções  $x$  e  $z$  devido à componente  $y$  do campo aplicado. Finalmente  $d_{36}$  mostra que a componente na direção  $z$  do campo causa deformação nas direções  $x$  e  $y$ .

#### 4.5 Cristais de Simetria Monoclínica (2||y)

Os cristais que pertencem à classe cristalina monoclínica (2||y) possuem o tensor piezoelétrico dado por

$$d = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & d_{14} & 0 & d_{16} \\ d_{21} & d_{22} & d_{23} & 0 & d_{25} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{34} & 0 & d_{36} \end{pmatrix} \quad (4.13)$$

Desse modo, vemos que uma aplicação de campo elétrico na direção  $x$  provoca deformações devidas a  $d_{14}$  (direções  $y$  e  $z$ ) e a  $d_{16}$  ( $x$  e  $y$ ). Para um campo na direção  $y$  temos a ação de  $d_{21}$ ,  $d_{22}$  e  $d_{23}$  ( $x$ ,  $y$  e  $z$  respectivamente) e ainda de  $d_{25}$  ( $x$  e  $z$ ). Finalmente, para um campo aplicado em  $z$  temos deformações causadas por  $d_{34}$  ( $y$  e  $z$ ) e  $d_{36}$  ( $x$  e  $y$ ).

Como este tipo de cristal possui mais elementos em seu tensor piezoelétrico observa-se que haverá dificuldades em separar, durante uma caracterização, o efeito devido a um determinado coeficiente. Por outro lado, deve-se considerar sempre possíveis valores combinados de elementos do tensor quando quisermos utilizar cristais deste tipo para determinadas aplicações como, por exemplo, modulação eletroóptica.

#### 4.6 Referências

- [1] – A. Yariv, P. Yeh, “Optical Waves in Crystals”, John Wiley & Sons, INC, 1984, 590p.



[2] – Ducharme, S.; Feinberg, J.; Neurgaonkar, R.R., "Electrooptic and Piezoelectric Measurements in Photorefractive Barium Titanate and Strontium Barium Niobate", IEEE Journal of Quantum Electronics, Vol. QE-23, No 12, December 1987, pp.2116-2121.

[3] – J.F. Nye, "Physical Properties of Crystals, Oxford University Press, 1993, 329p.

## **5. Desenvolvimento Experimental**

Realizamos agora o detalhamento experimental para o sistema desenvolvido como suporte ao trabalho aqui descrito. Iniciaremos com uma visão geral do sistema, para então passar a uma explicação mais detalhada de cada uma das partes envolvidas.

### 5.1 Sistema Experimental

O sistema experimental em sua totalidade pode ser visualizado como na figura 5.1.

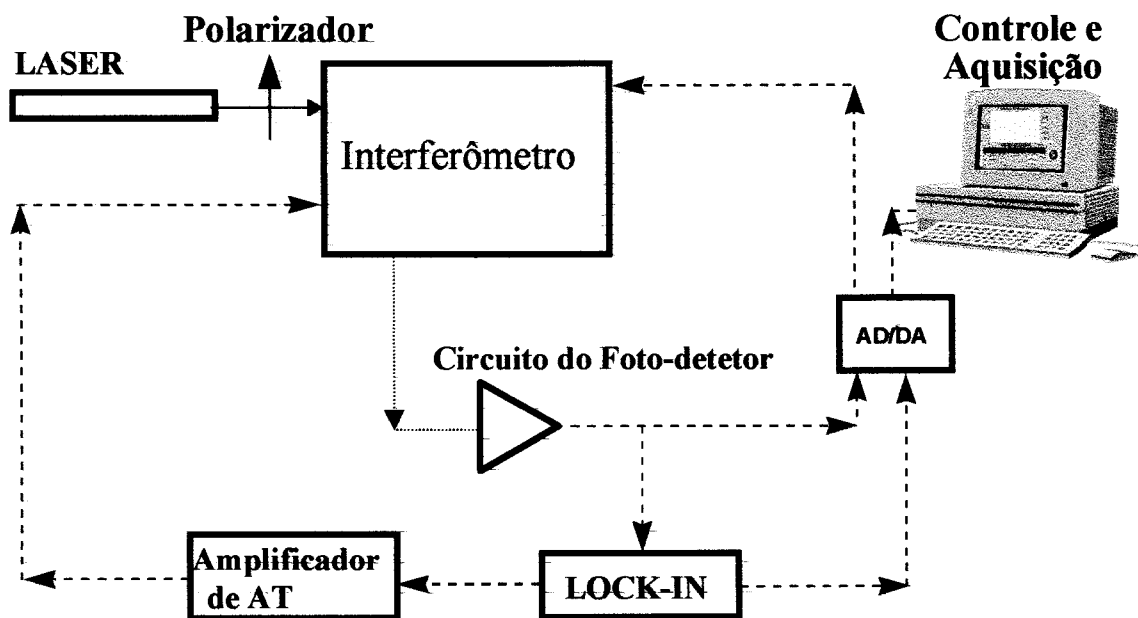


Figura 5.1 – Esquema do sistema experimental utilizado na realização das medidas de coeficiente eletro-óptico

Para a maior parte das medidas realizadas fizemos uso de um laser de He-Ne ( $\lambda=632,8\text{nm}$ ) de 5mW. Além disso utilizamos um laser de argônio (514,5 e 488; nm), um laser de diodo (850nm) e um de Nd:YAG (1060nm) para a realização de medidas em diferentes comprimento de onda de luz. O circuito do foto-detetor ilustrado trata-se de um circuito bastante simples para conexão com um sensor do tipo MRD-300. Tal circuito pode ser visualizado na figura 5.2.

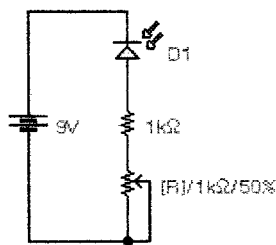


Figura 5.2 – Circuito para ligação do foto-detetor.

O amplificador “Lock-in” utilizado trata-se do modelo 5209 EG&G. Já o circuito amplificador de AT (alta tensão) foi implementado na própria oficina de eletrônica do laboratório, destinando-se a amplificar o sinal de referência proveniente do amplificador “Lock-in” para um valor da ordem de dezenas de volts. Este circuito amplificador de AT possui uma resposta em frequência de até 40KHz, que é mais do que suficiente pois sempre utilizamos frequências próximas a 1KHz para as medidas realizadas.

### ***5.2 Placa de Aquisição de Dados***

Na parte de controle e aquisição temos uma placa de aquisição de dados [1] fabricada por Tonissi & Silva da qual utilizamos dois canais com conversor analógico/digital de entrada e uma saída digital/analógica. A precisão digital de todos os canais, sejam de entrada ou saída é de 12 bits, significando que na escala utilizada nas medidas (-10 a 10V) possuímos uma precisão de aproximadamente 5mV, sendo que pode ser ajustada para uma escala de (-1 a 1V) se necessário.

### ***5.3 Programa de Aquisição e Controle***

Para a utilização dessa placa faz-se necessária a implementação de um programa que realize o controle das funções da mesma bem como receba e processe os dados provenientes desta. Tais dados tratam-se de números binários correspondentes aos valores de tensão equivalentes que são lidos ou escritos nos canais de entrada e saída analógicos. O programa implementado foi escrito em linguagem Delphi 2.0 e sua tela de trabalho pode ser visualizada na figura 5.3.

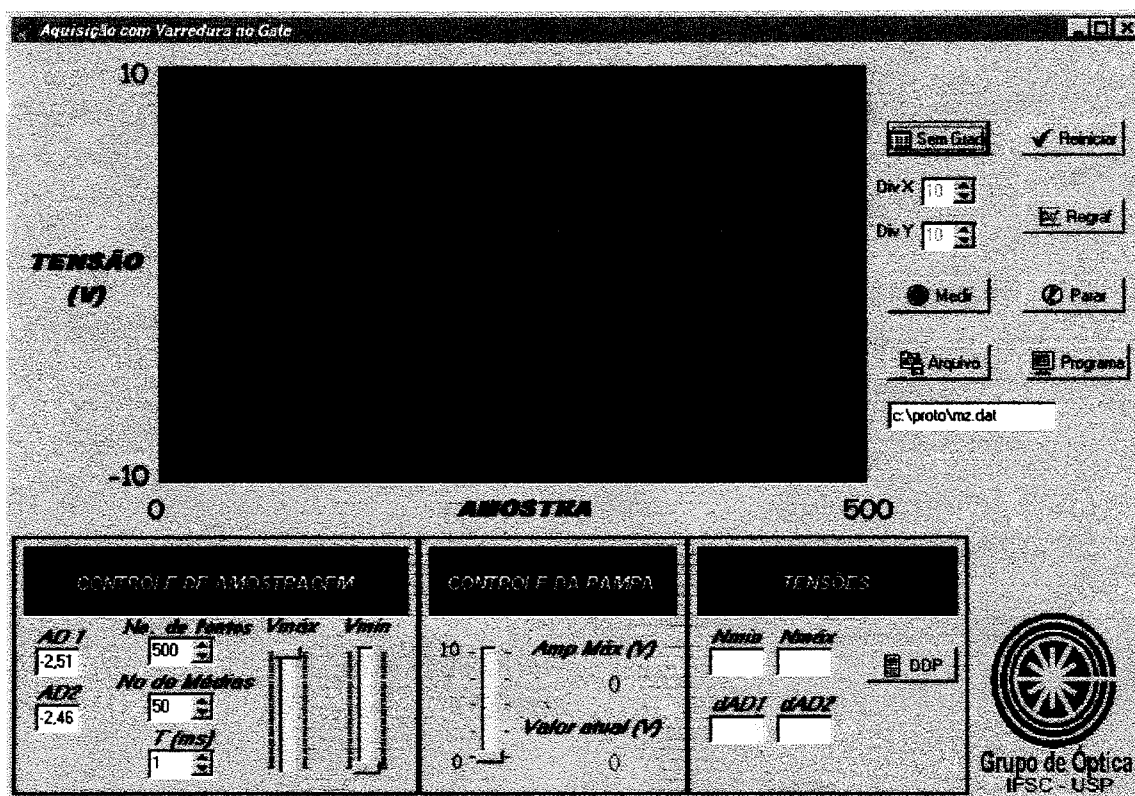


Figura 5.3 – Tela do programa de aquisição de dados e controle do sistema de medida.

Como pode ser visto temos uma série de botões virtuais na tela que permitem controlar o processo de medida apenas através do computador. Podemos desta forma comandar o início e parada da aquisição de dados (botões Medir e Parar) a reinicialização do sistema (botão Reiniciar) e a criação de um arquivo de dados no formato ASCII com os pontos dos gráficos obtidos da medida do sistema.

Como veremos adiante, para este tipo de medida é necessário gerar um sinal do tipo rampa para controlar o sistema. Este sinal é controlado pelo cursor localizado no quadro Controle de Rampa, onde é definido o valor máximo da rampa.

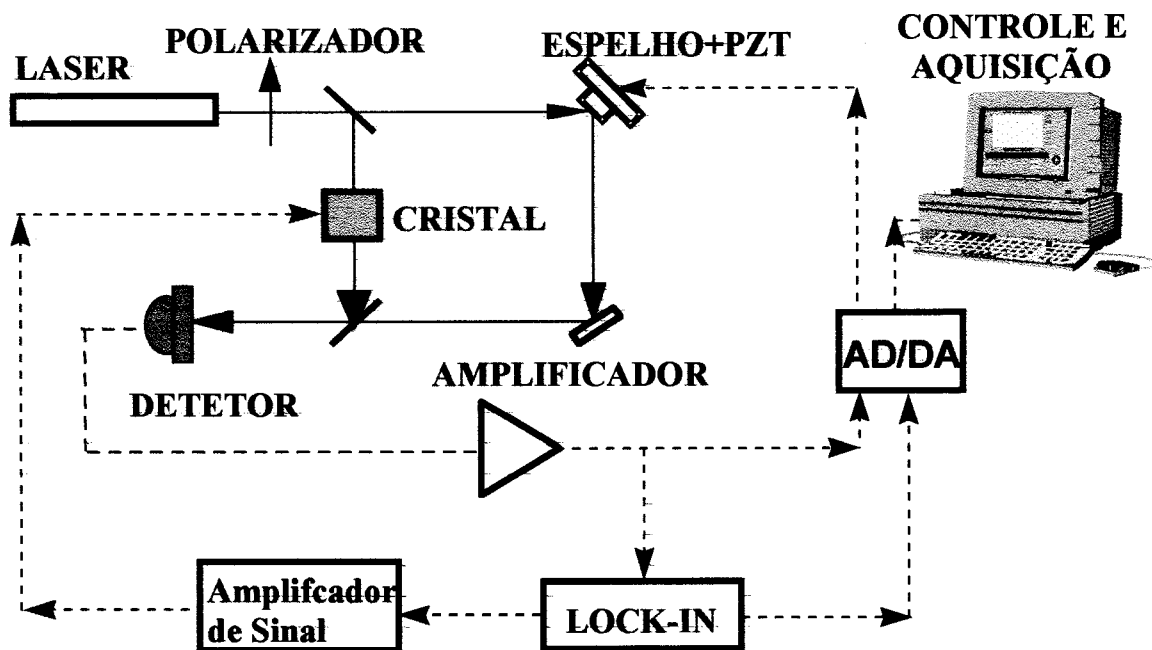
O processo de medida é bastante simples e trata-se da aquisição de uma série de pontos obtidos de medidas realizadas em sincronismo com a varredura efetuada pelo sinal de rampa na saída analógica do sistema. Para isso, ao se incrementar o valor de tensão do sinal de rampa são realizadas medidas dos dois canais analógicos,

faz-se uma média de valores obtidos para um número de medidas controlado pela entrada N<sup>o</sup> de Médias e então um ponto referente a cada canal de aquisição é impresso na tela gráfica, de acordo com a escala correspondente. Este procedimento repete-se sucessivamente até que se completem o número de pontos da medida e o sinal de rampa atinja o valor máximo programado.

Os parâmetros de medida, bem como a escala do gráfico mostrado na tela, podem ser alterados em tempo real, permitindo ajustes durante o processo de medida de maneira a facilitar sensivelmente o mesmo. Uma descrição detalhada do programa de aquisição é feita no Apêndice A.

#### ***5.4 Interferômetro para medida de coeficiente eletroóptico***

Neste sistema, utilizamos inicialmente um interferômetro de Mach-Zehnder [2] para realizar a modulação de um sinal óptico através de uma variação de fase causada por um cristal, o que nos possibilita a obtenção do valor do coeficiente eletroóptico (Uma descrição detalhada de como os valores de coeficiente eletroóptico são calculados a partir dos efeitos observados neste tipo de sistema é feita no Apêndice A). Para calibração fizemos uso de um cristal de KDP com um campo elétrico aplicado na mesma direção de propagação do sinal óptico. Foi feito também com que a luz se propagasse na direção do eixo óptico do cristal de KDP. A configuração do interferômetro pode ser vista na figura 5.4.



*Figura 5.4 – Interferômetro de Mach-Zehnder utilizado para medidas de coeficiente eletroóptico.*

No sistema de medida, o cristal modulador é colocado em um dos braços do interferômetro, de forma que um dos feixes irá atravessá-lo. Colocou-se também um dispositivo piezoelétrico junto com um espelho, como indicado na figura, cuja finalidade será explicada adiante. O cristal sofre a ação de um campo elétrico aplicado na direção longitudinal à direção de propagação, a qual é montada de maneira a coincidir com o eixo óptico do cristal (KDP).

O dispositivo piezoelétrico é acionado a partir do sinal do tipo rampa proveniente da placa de aquisição e age de modo a mover lenta e linearmente o espelho que está preso ao mesmo, variando a fase de um dos sinais do interferômetro. Desse modo, o sinal que atinge o foto-detector varia de maneira senoidal. Já o campo aplicado ao cristal faz com que o feixe que atravessa o mesmo sofra defasagem em relação ao outro pela alteração de caminho óptico da luz.

A expressão que nos permite obter o valor para o coeficiente eletroóptico, como descrito no Apêndice A, é dada por:

$$r = \frac{\lambda V_{Lock-in}}{\pi n^3 V_{detetor} V_{cristal}} \frac{L}{d} \quad (5.1)$$

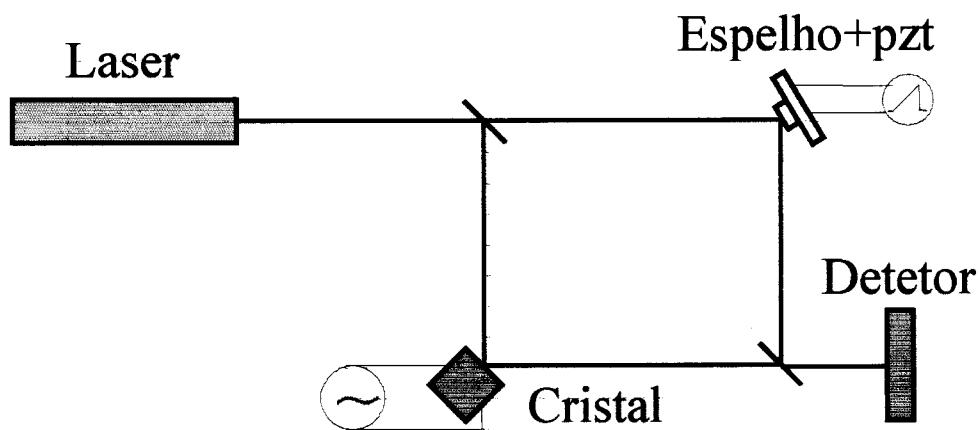
onde L é o comprimento do cristal e d é a distância entre os contatos do cristal. No caso de aplicação de campo na longitudinal estas duas medidas coincidem.

A eq.(5.1) relaciona a variação de intensidade de sinal modulado ( $V_{Lock-in}$ ), variação de intensidade de luz causada pelo dispositivo piezoelétrico ( $V_{detetor}$ ), tensão modulante aplicada no cristal ( $V_{cristal}$ ), índice de refração (n) do cristal para o comprimento de onda utilizado na medida ( $\lambda$ ), comprimento de onda da luz modulada e o coeficiente eletroóptico do cristal (r).

### 5.5 Interferômetro para medida de coeficiente piezoelétrico

Passando agora para o caso da medida de coeficiente piezoelétrico, utilizamos também interferometria, apenas com a troca no tipo de interferômetro utilizado.

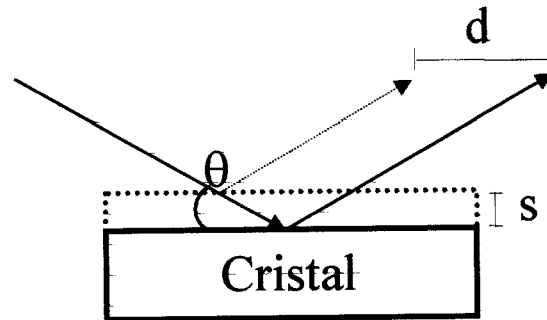
O principal motivo desta mudança é que o primeiro experimento trata-se de um interferômetro de Mach-Zehnder, de modo que, para realizar a medida o cristal deveria ser colocado no lugar de um dos espelho dos braços da montagem. Tal configuração é visualizada na figura 5.5.



**Figura 5.5 - Interferômetro de Mach-Zehnder para medida de coeficiente piezoelétrico.**



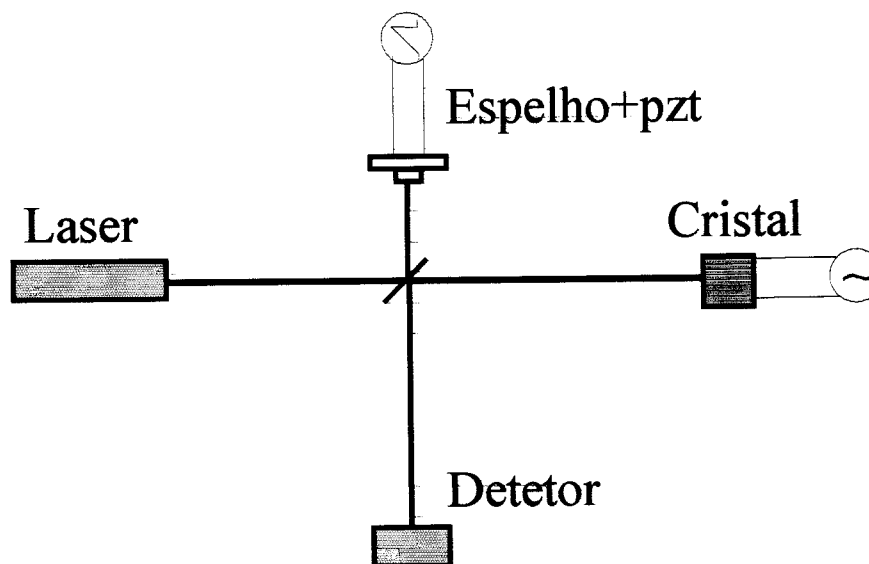
O problema neste tipo de configuração é o ângulo de incidência da luz no cristal, pois como estamos interessados em uma alteração no tamanho do cristal temos que, neste caso, determinar muito bem o valor do ângulo de incidência da luz, como mostrado na figura 5.6.



*Figura 5.6 - Relação entre o strain e o efeito medido no experimento.*

Fica claro através da figura que a variação de caminho óptico que o sistema detecta ( $d$ ) depende da deformação do cristal ( $s$ ) de acordo com o ângulo de incidência da radiação ( $\theta$ ).

Isto nos levou a alterar o sistema e realizamos a montagem de um interferômetro de Michelson, como visto na figura 5.7.



*Figura 5.7 - Interferômetro de Michelson para medição de piezoeletricidade.*

Com este tipo de montagem temos uma incidência de luz normal à face do cristal. A alteração de caminho óptico medida pelo sistema é a própria deformação do material.

A expressão deduzida para o cálculo do coeficiente piezoelétrico é similar àquela obtida para o cálculo do coeficiente eletroóptico deduzida no apêndice B. A diferença é a variação de fase causada em um dos feixes devida à variação de comprimento do cristal (Na medida de  $r$  ocorre uma mudança de caminho óptico causada pela variação de índice de refração do cristal). Com isso temos que o coeficiente piezoelétrico é dado por (Apêndice A):

$$d_{ij} = \frac{\lambda V_{lock-in} D}{2\pi L V_{detetor} V_{cristal}} \quad (5.2)$$

onde temos uma determinada tensão aplicada ao cristal ( $V_{cristal}$ ),  $V_{detetor}$  refere-se ao sinal lido diretamente do detetor, que serve de referência,  $V_{Lock-in}$  é o sinal modulado pela deformação do cristal,  $D$  é a distância dos eletrodos onde a tensão elétrica é aplicada,  $L$  é o comprimento inicial do cristal e  $\lambda$  é o comprimento de onda utilizado na medida.

### 5.6 Referências

- [1] – T&S Equipamentos Eletrônicos – “Manual de Hardware e Instalação – Placa de Aquisição AQB10/12” – Versão Preliminar.
- [2] – Ducharme, S.; Feinberg, J.; Neurgaonkar, R.R.; IEEE Journal of Quantum Electronics, Vol. QE-23, No 12, December 1987, pp.2116-2121.

## **6. Resultados Experimentais**

Nessa etapa expomos e discutimos os resultados obtidos nas medidas realizadas para os cristais utilizados nas caracterizações. Os detalhes de forma de medida são também descritos, além de referenciados à base teórica utilizada.

## 6.1 Medidas de Coeficiente Eletroóptico

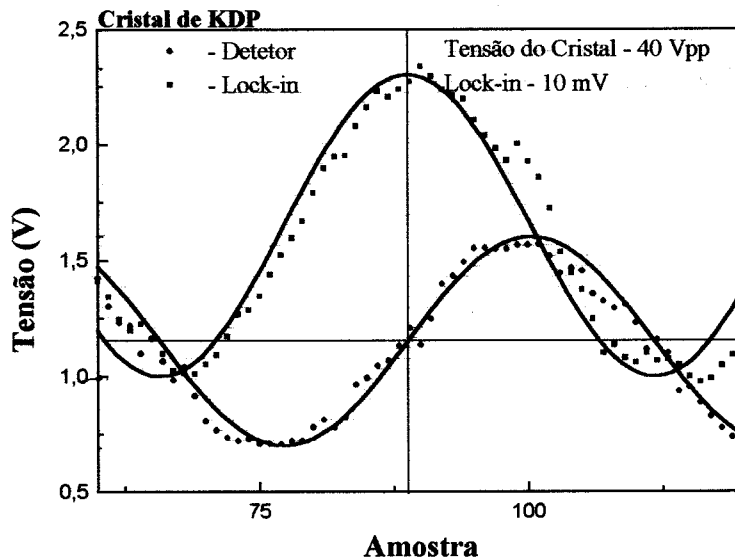
### 6.1.1 Aferição do Sistema de Medida

Para aferir o sistema realizamos medidas de coeficiente eletroóptico em cristais de KDP ( $KH_2PO_4$ ), cujos valor é bastante conhecido na literatura [1,2]. As características necessárias relativas ao KDP são dadas no apêndice C, onde são relacionados também os outros cristais caracterizados. No caso do KDP, que pertence ao grupo de simetria tetragonal  $\bar{4}2m$ , aplica-se o sinal elétrico paralelo ao eixo z do material. Desse modo utilizamos o coeficiente  $r_{63}$  para provocar modulação eletroóptica com o cristal.

O campo elétrico aplicado na direção z provoca variações de índice de refração nas direções x e y ao mesmo tempo. Assim, a luz do laser que atravessa o cristal será orientada de modo a propagar-se na direção z e polarizada a  $45^\circ$  dos eixos x e y originais do cristal, pois, como visto no capítulo 2, o elipsóide de índices sofrerá uma rotação de  $45^\circ$  quando da aplicação de um campo elétrico.

O campo elétrico de modulação foi aplicado com uma frequência de 1KHz, comum neste tipo de caracterização, para permitir uma boa medida através do amplificador "Lock-in". Mesmo assim foram feitas medidas em frequências variando entre 1KHz e 10KHz, não sendo constatada nenhuma alteração nos valores medidos. Quanto à amplitude do sinal de tensão elétrica aplicado ao cristal, este varia sempre entre 20 e 100V aproximadamente, de modo a verificar a linearidade do efeito observado para os valores medidos.

Um exemplo de gráfico obtido durante a medida do efeito eletroóptico em cristais de KDP pode ser visualizado na figura 6.1



**Figura 6.1** – Gráficos obtidos durante a medida de coeficiente eletroóptico para um cristal de KDP.

Para o valor do coeficiente  $r_{63}$  obtivemos  $10.9 \text{ pm/V}$  com um erro de 5%, para as várias medidas realizadas. O resultado desta medida está em acordo com o valor obtido na literatura, que no caso em questão é de  $11 \text{ pm/V}$  em  $632,8 \text{ nm}$  [1,2]. É importante ressaltar aqui a defasagem dos sinais na medida. O ajuste realizado por funções senoidais mostrou que a diferença entre a fase dos dois sinais é de  $90^\circ$ , concordando com o que é previsto na expressão do interferômetro (Apêndice B).

### 6.1.2 Cristais de L-Arginina Fosfatada Monohidratada (LAP)

Cristais de LAP pertencem à classe de simetria monoclinica do tipo  $2||y$ , sendo suas características eletroópticas já detalhadas no capítulo 3. Desse modo passaremos aos resultados experimentais obtidos para esse tipo de cristal.

Como já dissemos, cristais de LAP possuem resposta eletroóptica mensurável apenas para aplicações de campo elétrico na direção  $y$  do mesmo, fazendo uso então dos coeficientes ( $r_{12}, r_{22}, r_{32}$ ) para alterações de índices de refração nas direções  $x$ ,  $y$

e z, respectivamente, bastando então polarizar o laser em cada uma das direções para medir cada um dos coeficientes.

Gráficos representativos das medidas realizadas podem ser visualizados nas figuras 6.2, 6.3 e 6.4, para as direções x, y e z.

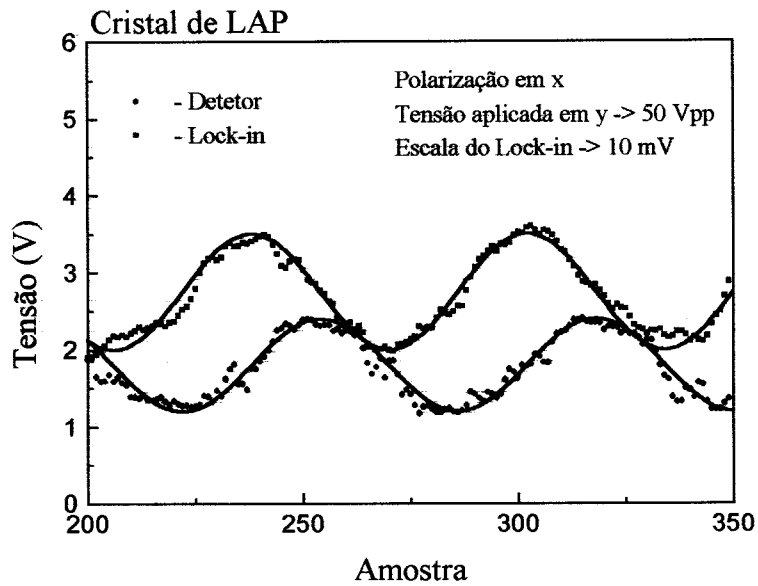


Figura 6.2 - Medida do coeficiente eletroóptico  $r_{12}$  para um cristal de LAP.

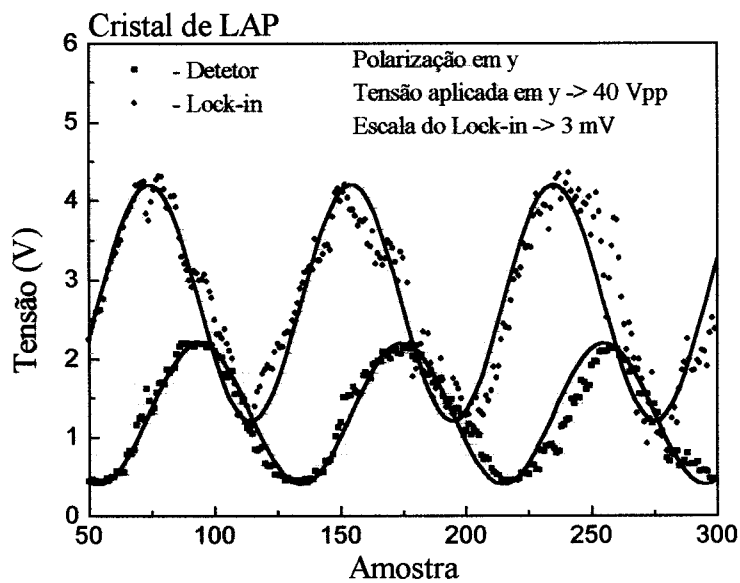
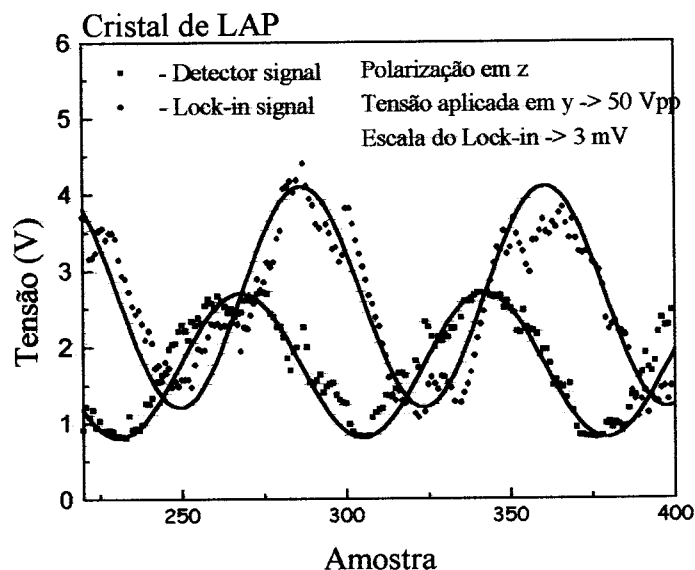


Figura 6.3 - Medida do coeficiente eletroóptico  $r_{22}$  para um cristal de LAP.



**Figura 6.4** - Medida do coeficiente eletroóptico  $r_{32}$  para um cristal de LAP.

Através dessas medidas chegamos aos resultados para os cristais de LAP, mostrados na tabela 6.1.

|          |          |
|----------|----------|
| $r_{12}$ | 4.2 pm/V |
| $r_{22}$ | 2.1 pm/V |
| $r_{32}$ | 1.5 pm/V |

**Tabela 6.1** - Coeficientes  $r_{ij}$  medidos para os cristais de LAP.

Como pode ser visto no apêndice C, os meios cristalinos apresentam uma dispersão para o índice de refração com o comprimento de onda de radiação. Além disso, as características eletroópticas de um material dizem respeito a uma variação desse mesmo índice de refração, variação essa que também sofre mudanças quando da utilização de diferentes comprimentos de onda de radiação [3]. O coeficiente eletroóptico possui relação com o índice de refração do material, além do comprimento de onda utilizado na caracterização, como pode ser visto na expressão para o cálculo do valor do coeficiente dada pela equação 5.1.

O coeficiente eletroóptico pode ser caracterizado com relação à dispersão através da utilização de um modelo de dois níveis, sendo a expressão obtida para este caso é dada por (Apêndice B):

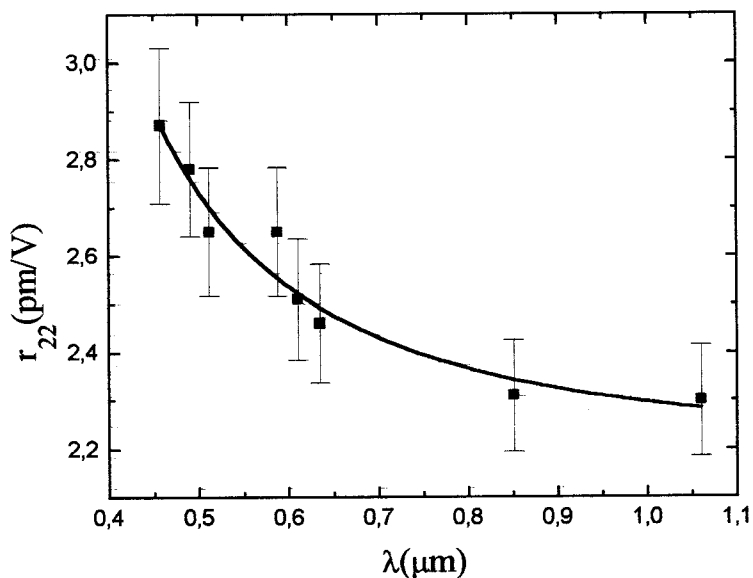
$$r_{ij}(\omega) = B \frac{3\omega_o^2 - \omega^2}{(\omega_o^2 - \omega^2)^2} \left( \frac{(n_i^\omega)^2 + 2}{3} \right)^2 \frac{1}{(n_i^\omega)^4} \quad (6.1)$$

onde  $B$  é um valor constante e depende de parâmetros de composição do material (número de moléculas por unidade de volume, índice de refração longe de ressonância, etc),  $\omega_o$  é a frequência da transição eletrônica e  $n_i^\omega$  é o índice de refração do material, cujo valor depende da direção e da frequência considerada.

Foram realizadas medidas em outro cristal de LAP. Esse segundo cristal não foi cortado de acordo com a orientação determinada para o mesmo, como mostram os dados no apêndice C. Ao invés disso, foram feitos cortes de maneira a determinar somente o eixo  $y$  do material, já que essa é a direção onde o campo elétrico deve ser aplicado. Isso é fácil de ser obtido no caso do LAP, já que a direção de crescimento, que é muito bem definida mesmo com o cristal na sua forma bruta, coincide com a direção  $y$  do mesmo. Desse modo, podemos aplicar o campo elétrico na direção  $y$  e polarizar o laser de modo que o feixe do mesmo esteja orientado na mesma direção, utilizando assim, o coeficiente  $r_{22}$  do tensor eletroóptico. As outras direções características do material não precisam ser determinadas, desde que a direção de propagação da luz esteja no plano  $x$ - $z$  do material. Para propagação de uma onda eletromagnética em um meio anisotrópico estamos no caso analisado no exemplo 2 do capítulo 2, cuja primeira solução encontra-se na direção transversal ao plano de propagação da onda (direção  $y$  no nosso caso).



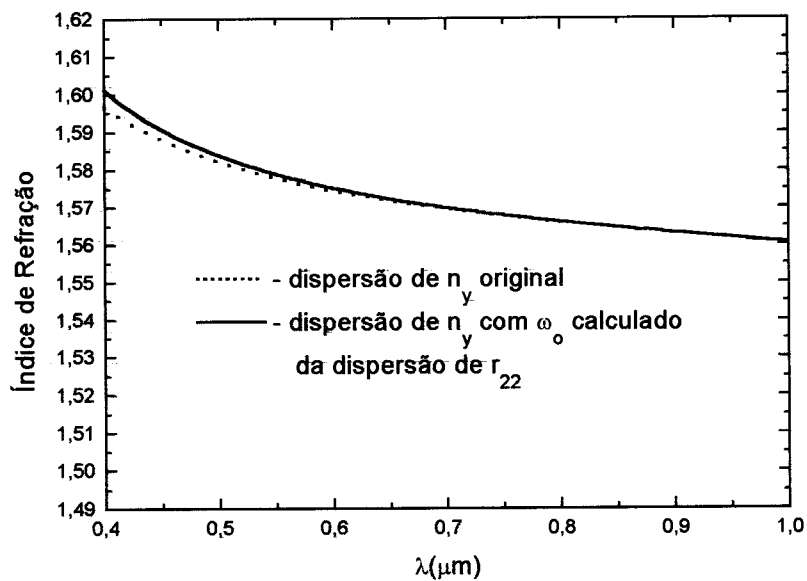
As medidas foram realizadas, como já dissemos no capítulo anterior, utilizando vários lasers. A figura 6.5 mostra graficamente o comportamento dos valores de coeficiente eletroóptico para os comprimentos de onda utilizados. A curva sólida corresponde ao ajuste realizado através da equação 6.1, sendo que os parâmetros de ajuste obtidos foram ( $B = 1,2956 \times 10^{32} \text{ pm/V}$ ) e ( $\omega_0 = 1,0186 \times 10^{15} \text{ Hz}$ ).



**Figura 6.5** – Gráfico representativo para as medidas do coeficiente eletroóptico  $r_{22}$  em função dos comprimentos de onda utilizados em um cristal de LAP. A curva sólida representa o ajuste através da equação 6.1.

Desse modo, o comprimento de onda de ressonância para o modelo proposto fica sendo  $\lambda_0 = 185\text{nm}$ . Este resultado difere do que é obtido a partir das curvas de índice de refração através do ajuste de Sellmeier (140nm - Apêndice C). Apesar disso, como mostra a figura 6.6, se considerarmos o valor de comprimento de onda de ressonância, encontrado através da expressão de ajuste para o coeficiente

eletroóptico na expressão de Sellmeier, a nova curva de ajuste diferencia-se muito pouco da curva encontrada na literatura, como mostra a figura 6.6.



*Figura 6.6 – Comparação entre a curva de ajuste de Sellmeier para medidas de índice de refração encontrados em literatura e a curva obtida da mesma expressão traçada para a frequência de ressonância encontrada do ajuste para o eletroóptico  $r_{22}$ .*

Também foram realizadas medidas de coeficiente eletroóptico com o aquecimento do LAP, no intuito de observar alguma variação, que estaria relacionada a mudanças na estrutura do meio. Não foi observada nenhuma alteração nas medidas de coeficiente eletroóptico com aquecimento do cristal. Isto se deve ao fato de o mesmo só poder ser aquecido num intervalo muito pequeno de temperatura, conforme ensaios prévios de características térmicas do material também encontrados e conferidos em literatura [4].

Cristais de LAP foram colocados em cápsulas lacradas a vácuo e aquecidas a temperaturas de até 150°C em um forno convencional. Observamos que os cristais já começam a derreter com temperaturas de 130 a 140°, não voltando à forma cristalina

depois de resfriados. Se permanecem nessa faixa de temperatura por algum tempo o resultado é uma pasta de coloração amarelada que decorre de um possível desprendimento de amônia do composto[5]. Conforme também encontrado em literatura [4] os cristais já começam a amolecer em temperaturas em torno de 100°C, o que torna indesejável a utilização desse material em temperaturas próximas dessa.

Do exposto realizamos medidas em temperaturas de, no máximo, 60°C. Nesse intervalo de temperatura não pôde ser notada nenhuma alteração nos valores de coeficiente eletroóptico medidos. Isto já poderia ser esperado, pois as alterações de índice de refração com a temperatura em cristais de LAP e similares encontram valores da ordem de  $10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$  [7], tornando as variações de coeficiente eletroóptico muito pequenas na região de 20 a 60°C. Esta região fica limitada pela temperatura máxima que os cristais de LAP podem ser aquecidos sem perder suas propriedades cristalinas (100°C) [4].

### 6.1.3 Cristais de L-Alanina e L-Treonina

Os cristais de L-Alanina e L-Treonina pertencem ao grupo de simetria ortorrômbico do tipo 222. Esse grupo de simetria, já descrito em termos de características eletroópticas no capítulo 3, possui uma resposta eletroóptica do tipo rotação do elipsóide de índices. Essa resposta de rotação, para o caso de cristais biaxiais, causa mudanças muito pequenas de índice de refração no cristal. Para confirmarmos esses dados, realizamos medidas de coeficiente eletroóptico nesses cristais utilizando aplicações de campo longitudinal, onde não obtivemos nenhum resultado mensurável, confirmando o que foi previsto pela teoria do efeito.

Por outro lado, no caso de aplicações de campo transversais à direção de propagação, foram observados sinais de resposta similares às obtidas para as medidas

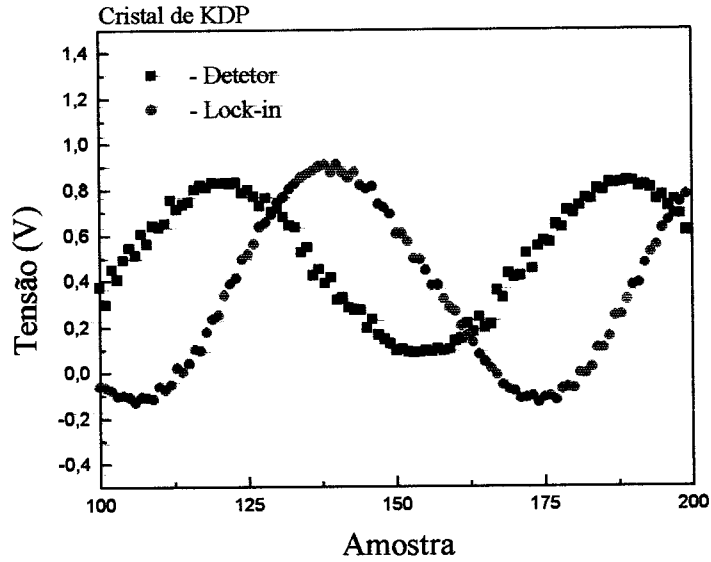
nos outros cristais eletroópticos (KDP e LAP). Esse tipo de medida (aplicação de campo na direção transversal) é descrito na literatura [5] para cristais do tipo ortorrômbico 222. Um fato interessante é que as medidas são sempre realizadas na direção transversal da aplicação de campo elétrico de modulação eletroóptica. Acontece que este tipo de aplicação de campo elétrico acarreta a observação de sinais de natureza puramente piezoelétrica (neste tipo de simetria), sendo necessária então, uma caracterização deste último efeito, de forma a confirmar estas observações.

### ***6.2 Medidas de Coeficiente Piezoelétrico***

Como já visto no capítulo 4, para a maioria dos meios cristalinos, a aplicação de um campo elétrico provoca deformações do meio pela ação de uma resposta piezoelétrica do material. No nosso sistema de medida isto pode levar à conclusões errôneas durante um processo de caracterização eletroóptica, pois o que é medido no interferômetro de Mach-Zehnder, como pode ser visto no apêndice B, é uma alteração de caminho óptico em um dos braços do interferômetro. As alterações de caminho óptico podem ser causadas, e essa é a intenção da medida inicial, por uma variação de índice de refração do material (coeficiente eletroóptico). Por outro lado, se o material apresenta uma resposta piezoelétrica, uma alteração de caminho óptico também é causada por uma mudança de tamanho do cristal sob medida.

#### **6.2.1 Cristais de KDP**

As medidas de coeficiente piezoelétrico em cristais de KDP foram realizadas com o mesmo intuito que as medidas de coeficiente eletroóptico, ou seja, para aferir o sistema. Com isso temos medidas que exibem o mesmo tipo de comportamento que as medidas de coeficiente eletroóptico, como pode ser observado na figura 6.7.



**Figura 6.7** – Gráfico característico obtido nas medidas de coeficiente piezoelétrico para cristais de KDP.

Através desses resultados obtidos, podemos calcular o valor do coeficiente piezoelétrico como sendo de 20pm/V, com um erro da ordem de 10%, concordando muito bem com valores encontrados em literatura [2].

### 6.2.2 Cristais de L-Arginina Fosfatada Monohidratada

Os cristais de LAP foram medidos com relação ao coeficiente piezoelétrico, sendo os valores obtidos sumarizados na tabela 6.3. Os erros de medida aqui são sempre da ordem de 10%.

| Coeficiente Piezoelétrico | Valor medido (pm/V) |
|---------------------------|---------------------|
| $d_{21} + d_{25}$         | 5,3                 |
| $d_{22}$                  | 6,1                 |
| $d_{14}$                  | 5                   |
| $d_{34} + d_{36}$         | 1                   |

**Tabela 6.2** – Valores de coeficiente piezoelétrico medidos para cristais de LAP.

### 6.2.3 Cristais de L-Alanina e L-Treonina

Como já descrito no capítulo 4, esses cristais, pertencentes à classe ortorrômbica do tipo 222, possuem características parecidas com o KDP, ou seja, as deformações cristalinas ocorrem sempre em direções transversais à direção de aplicação de campo elétrico. No caso de cristais de L-Alanina, uma aplicação de campo elétrico na direção z ocasiona deformações nas direções x e y ao mesmo tempo, graças a ação do coeficiente  $d_{36}$  do tensor piezoelétrico. Medidas realizadas nessas direções resultam em  $d_{36} = 0,35 \text{ pm/V}$ , com um erro também da ordem de 20%. Para os cristais de L-Treonina, que possui o mesmo tipo de tensor piezoelétrico o coeficiente fica  $d_{36} = 2 \text{ pm/V}$  com 20% de erro nas medidas.

As medidas de coeficiente piezoelétrico, apesar de apresentarem uma margem de erro maior que as medidas de coeficiente eletroóptico, mostram-se bastante satisfatórias para estimar a influência piezoelétrica na caracterização eletroóptica.

### 6.3 – Influência Piezoelétrica

Se retirarmos a influência direta do efeito piezoelétrico nas medidas de caracterização obtemos os seguintes valores para coeficiente eletroóptico nos cristais de LAP:

|          |          |
|----------|----------|
| $r_{12}$ | 5.3 pm/V |
| $r_{22}$ | 6.1 pm/V |

*Tabela 6.3 - Coeficientes  $r_{ij}$  obtidos para os cristais de LAP considerando a influência do efeito piezoelétrico.*

O valor de  $r_{32}$  não foi obtido devido à impossibilidade de medir o valor do coeficiente piezoelétrico na direção z do cristal devido ao tamanho da amostra.

No caso dos cristais de L-Treonina e L-Alanina, pudemos verificar também que os sinais medidos durante as medidas realizadas em direções transversais, conforme exposto anteriormente, são de natureza puramente piezoelétrica, pois obtemos que os valores medidos durante as caracterizações eletroópticas são de valor igual ao obtido se considerarmos o efeito como sendo puramente piezoelétrico.

#### **6.4 Referências**

- [1] – A. Yariv, P. Yeh, “Optical Waves in Crystals”, John Wiley & Sons, INC, 1984, 590p.
- [2] – Cleveland Crystals INC., Information Sheet, “Electro-optic Properties of  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  and Isomorphs”.
- [3] - J.F. Nye, “Physical Properties of Crystals, Oxford University Press, 1993, 329p
- [4] – B.A. Fuchs, C.K. Syn and S.P. Velsko – Applied Optics, Vol 68, No. 20, 5 October 1989.
- [5] – A.C. Hernandez, Comunicação privada.
- [6] – V.G. Dmitriev, G.G. Gurzadyan, D.N. Nikogosyan – “Handbook of Nonlinear Optical Crystals” – Springer Series in Optical Sciences , Vol 64, 413p.
- [7] – M. Sigelle and R. Hierle - “Determination of the electrooptic coefficients of 3-methyl 4-nitropyridine 1-oxide by na interferometric phase-modulation technique” - J. Appl. Phys. 52(6), Junho de 1981 - pp.4199 a 4204.

## **7. Conclusões e Observações**

Apresentamos aqui as conclusões obtidas de todo o trabalho em questão, bem como as observações pertinentes aos resultados observados e previsões teóricas confirmadas através das técnicas utilizadas.



A importância da medida descrita deve-se ao fato da utilização prática deste tipo de propriedade física na implementação de moduladores eletroópticos de luz. A obtenção de valores para os coeficientes em cristais novos permite-nos averiguar sua possível utilização em tais tipos de dispositivos, pois estes valores podem ser comparados com outros já utilizados como  $\text{LiNbO}_3$ , KDP e outros.

Como pode ser verificado, a técnica utilizada apresenta boa sensibilidade, necessária à obtenção de valores de coeficiente eletroóptico, apesar de não permitir a obtenção de certos elementos do tensor eletroóptico para determinadas simetrias de cristais, no caso dos biaxiais. A implementação de um sistema de medida apropriado apresenta-se vantajosa, pois permite uma maior sensibilidade ao tipo e forma de medida realizada, bem como um melhor controle do processo em questão.

No caso das medidas de coeficiente piezoelétrico, verificamos inicialmente na Tabela 6.3 de resultados que alguns coeficientes apresentam-se somados uns aos outros no caso do LAP. O que acontece é que quando aplicamos o campo elétrico em uma determinada direção, o efeito observado deve-se à ação de dois coeficientes do tensor piezoelétrico[1].

Deve-se observar também que nem todos os valores dos coeficientes do tensor foram determinados. Isto se deve ao fato de que não dispomos de amostras que nos permitam isso, pois normalmente os cristais são suficientemente grandes em determinadas direções, de forma que esta medida, que é relativa ( $\Delta L/L$ ), fica prejudicada.

É importante verificar a influência do efeito piezoelétrico nos cristais, pois no caso deste tipo de medida, este efeito se adiciona diretamente nos valores de coeficiente eletroóptico medidos. No caso da medida de coeficiente eletroóptico, o cristal é colocado em um dos braços do interferômetro. Isto faz com que sua variação

de índice de refração, causada pela ação do campo elétrico aplicado, proporcione uma alteração no caminho óptico da radiação no braço em que é colocado. Esta variação de caminho óptico é que causa a mudança de intensidade na franja de interferência, permitindo verificar o efeito.

O efeito piezoelétrico causa uma alteração no tamanho do cristal medido. Isto faz com que o caminho óptico no braço do interferômetro onde o cristal foi colocado varie, pois há um caminho maior por onde o cristal passa com um índice de refração maior. Como, normalmente, os coeficientes piezoelétricos possuem módulos positivos, o efeito causa um aumento no tamanho do cristal (aumento do caminho óptico), oposto ao efeito eletro-óptico, que normalmente causa uma diminuição de índice de refração (LAP) (diminuição de caminho óptico), temos sempre uma compensação entre os dois, de forma a atenuar o sinal obtido na medida de características eletro-ópticas. No caso do cristal de LAP temos que o coeficiente eletro-óptico medido anteriormente  $r_{12} \cong 4.2 \text{ pm/V}$  é obtido como para  $6 \text{ pm/V}$  se considerarmos o efeito piezoelétrico causado por  $d_{21}$ .

Deve-se salientar então o cuidado a ser tomado quando da realização deste tipo de medida, pois cristais como a L-alanina e L-treonina não apresentaram efeito eletro-óptico mensurável, pois para isso deveríamos aplicar um campo de intensidade muito elevada. Este fato não se deve ao valor do coeficiente mas da forma como o efeito se apresenta. No entanto, o efeito de natureza piezoelétrica é observado nestes cristais. Tais efeitos apresentam-se sempre nas direções transversais à aplicação de campo. Isto significa que se tentarmos realizar medidas de coeficiente eletro-óptico nestes cristais e aplicarmos campo elétrico na direção transversal à de propagação, verificaremos uma variação de caminho óptico causada pelo cristal, mas de natureza puramente piezoelétrica. Isto deve ser observado

portanto, em cristais deste tipo de simetria, como é o caso do POM [2] que tem simetria do tipo ortorrômbica 222 e possui, coincidentemente, suas características medidas sempre em direções transversais à direção de aplicação de campo.

Finalmente, obtivemos as características de dispersão para cristais de L-arginina fosfatada, observando o comportamento do coeficiente eletroóptico para vários comprimentos de onda de radiação utilizados nas medidas.

A medida de dispersão de coeficiente eletroóptico apresenta como resultado principal a frequência de ressonância de vibração para a molécula de LAP, além de mostrar o comportamento desse tipo de material em outros comprimentos de onda. Apesar de haver uma pequena alteração da frequência de ressonância obtida no cálculo a partir do coeficiente eletroóptico e do que obtemos com as curvas de dispersão de índices de refração, podemos observar que os dois valores estão localizados dentro da banda de absorção do material. Além disso, se for traçada uma curva de ajuste para cada um dos valores obtidos de frequência de ressonância, observamos que, na região em que foram realizadas as medidas não são notadas alterações significativas. Apesar disso, essa pequena diferença de valores pode ser atribuída basicamente à imprecisão em três fatores :

- 1 - Medidas de coeficiente eletroóptico;
- 2 - Medidas de índice de refração;
- 3 - Ajuste de Sellmeier.

O primeiro fator de imprecisão trata-se, evidentemente, do erro experimental que temos que considerar nas medidas de coeficiente eletroóptico. O segundo item trata-se do erro experimental quando da medida dos índices de refração do material pelos métodos convencionais utilizados normalmente como por exemplo o método de desvio mínimo de luz. O último termo diz respeito a aproximação de primeira

ordem realizada na expressão de Sellmeier para a realização dos ajustes dos pontos experimentais.

Com respeito à resposta eletroóptica como função de temperatura, valores de coeficientes não alterados indicam que qualquer mudança de valor na resposta eletroóptica diz respeito somente a uma alteração nas características de índices de refração do material. Desse modo, o fato de não se observar alterações nos valores de coeficiente eletroóptico é esperado, considerando que materiais como o LAP sofrem variação de índice de refração da ordem de  $10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  [3].

A observação de detalhes térmicos nos cristais de LAP são de bastante interesse, principalmente do ponto de vista da utilização desse cristal em aplicações práticas de modulação eletroóptica.

### *Referências*

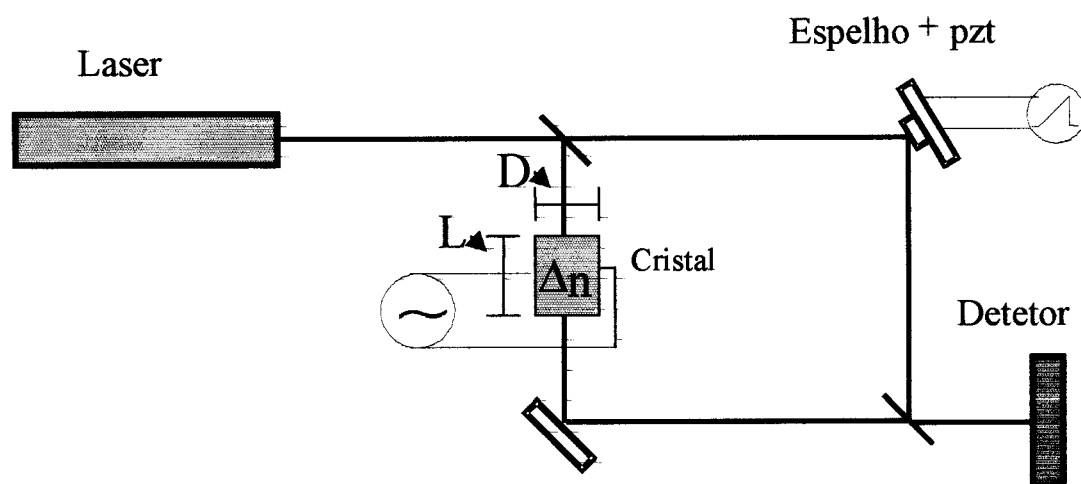
- [1] – Ducharme, S.; Feinberg, J.; Neurgaonkar, R.R., "Electrooptic and Piezoelectric Measurements in Photorefractive Barium Titanate and Strontium Barium Niobate", IEEE Journal of Quantum Electronics, Vol. QE-23, No 12, December 1987, pp.2116-2121.
- [2] – M. Sigelle e R. Hierle - "Determination of the electrooptic coefficients of 3-methyl 4-nitropyridine 1-oxide by an interferometric phase-modulation technique" - J. Appl. Phys. 52(6), Junho de 1981 - pp.4199 a 4204.
- [3] – V.G. Dmitriev, G.G. Gurzadyan e D.N. Nikogosyan, "Handbook of Nonlinear Optical Crystals", Springer series on optical sciences, v.64, 1997, 413p

## Apêndices

## Apêndice A

### *Interferômetro de Mach-Zehnder*

No sistema de aquisição para a medida do coeficiente eletroóptico em meios cristalinos fizemos uso de um interferômetro de Mach-Zehnder, cujo esquema pode ser visualizado na figura A.1.



*Figura A.1 – Diagrama esquemático do interferômetro de Mach-Zehnder com o cristal eletroóptico em um dos braços*

Este tipo de montagem permite a modulação de um sinal óptico através de uma variação de fase causada por um cristal, o que nos possibilita a obtenção do valor do coeficiente eletro-óptico pela intensidade com que este fenômeno acontece. Faremos uso, como exemplo, de um cristal de KDP com um campo elétrico aplicado na mesma direção de propagação do sinal óptico. Consideraremos também que a luz se propaga na direção do eixo óptico do cristal de KDP.

A intensidade luminosa que atinge o foto-detetor é dada pela expressão do interferômetro [1]:

$$I = I_1 + I_2 + 2\sqrt{I_1 I_2} \cos(kz) \quad (\text{A.1})$$

onde  $I_1$  e  $I_2$  dizem respeito às intensidades de luz nos braços 1 e 2 do interferômetro, respectivamente. O último termo da expressão leva em conta a defasagem dos sinais de cada braço, pois os mesmos percorrem caminhos diferentes.

Como  $k = 2\pi n / \lambda$  ( $n$  - índice de refração) pode-se perceber que se ocorrer uma variação de índice de refração em um dos braços do interferômetro, isto acarreta uma variação na intensidade do sinal que chega ao foto-detetor. Esta variação de índice de refração pode ser causada pela utilização do efeito eletro-óptico, ou seja, a variação de índice de refração de um material causada pela aplicação de um campo elétrico no mesmo.

No sistema de medida, o cristal a servir como modulador é colocado em um dos braços do interferômetro, de forma que um dos feixes irá atravessá-lo. Colocamos também um dispositivo piezoelétrico em um dos espelhos.

O dispositivo piezoelétrico agirá de modo a mover lenta e linearmente o espelho a ele acoplado. Desse modo altera o caminho óptico e, conseqüentemente a fase, em um dos braços do interferômetro, variando a intensidade na saída do mesmo de maneira senoidal, de acordo com a expressão (A.1). Já o campo aplicado ao cristal fará com que o mesmo sofra uma mudança de índice de refração (efeito eletroóptico). Desta forma, o feixe que atravessa o cristal sofre uma defasagem em relação ao outro pela alteração de caminho óptico da luz.

Sem a aplicação de campo, a intensidade de luz que atinge o foto-detetor é dada pela equação (A.1). Com a aplicação de campo elétrico no cristal os índices de

refração do cristal são modificados, sendo que no caso do KDP esta variação é dada por:

$$\begin{aligned} n_x &= n_o - \frac{n_o^3 r V}{2} \\ n_y &= n_o + \frac{n_o^3 r V}{2} \end{aligned} \quad (\text{A.2})$$

Esta variação de índice de refração do cristal faz com que a intensidade que atinge o foto-detector seja agora dada por:

$$I' = I_1 + I_2 + 2\sqrt{I_1 I_2} \cos(k'z) \quad (\text{A.3})$$

com

$$k' = k + \frac{\Delta k}{\Delta E} E = k + \frac{2\pi}{\lambda} \frac{\Delta n}{\Delta E} E = k + \frac{2\pi}{\lambda} \frac{n^3 r E}{2}. \quad (\text{A.4})$$

Substituímos a equação (A.4) na equação (A.3), aplicamos então a identidade trigonométrica  $\cos(a+b) = \cos(a)\cos(b) - \sin(a)\sin(b)$  e chegamos à seguinte equação:

$$I' = I_1 + I_2 + 2\sqrt{I_1 I_2} \left[ \cos(kz) \cos\left(\frac{2\pi}{\lambda} \frac{n^3 r E}{2} z\right) - \sin(kz) \sin\left(\frac{2\pi}{\lambda} \frac{n^3 r E}{2} z\right) \right] \quad (\text{A.5})$$

A variação de intensidade então fica:

$$I - I' = 2\sqrt{I_1 I_2} \left\{ \cos(kz) \left[ 1 - \cos\left(\frac{2\pi}{\lambda} \frac{n^3 r E}{2} z\right) \right] + \sin(kz) \sin\left(\frac{2\pi}{\lambda} \frac{n^3 r E}{2} z\right) \right\} \quad (\text{A.6})$$

O coeficiente eletro-óptico é da ordem de  $10^{-12} \text{ m/V}$ , de forma que podemos a aproximação  $\sin(\theta) = \theta$  no último termo da expressão.

Observamos também que a primeira parte da expressão refere-se à intensidade da franja de interferência é medida diretamente pelo foto-detector variando de acordo com o movimento do espelho controlado pelo dispositivo piezoelétrico. Adicionado a este sinal está uma variação causada pelo cristal, mas



que é muito pequena para ser detectada diretamente, daí a necessidade da utilização do amplificador “Lock-in”.

No caso do sinal do “Lock-in”, retrata uma pequena variação que está acontecendo no sinal que atinge o foto-detector. Esta variação, causada pela mudança de índice de refração do cristal, causa um pequeno deslocamento na franja. Tal deslocamento causa uma grande variação quando o sinal da franja passa pelo seu ponto médio, ou seja, quando  $\cos(kz) = 0$ , de modo que neste ponto o sinal do “Lock-in” é máximo. Quando o sinal da franja passa por um ponto um pico da função senoidal, a curva é bastante suave na sua vizinhança, de modo que qualquer variação detectada pelo “Lock-in” é mínima. Vemos assim, que o sinal do “Lock-in” apresenta uma defasagem de  $90^\circ$  em relação ao sinal da franja. A expressão para o cálculo do coeficiente eletroóptico é ser obtida do segundo termo da equação (A.6) fica:

$$I - I' = 2\sqrt{I_1 I_2} \left\{ \left( \frac{2\pi n^3 r E}{\lambda} z \right) \right\} \quad (\text{A.7})$$

com apenas alguma manipulação de variáveis, substituindo a diferença de intensidades pela tensão medida no “Lock-in”, o termo  $2\sqrt{I_1 I_2}$  como a variação de tensão causada pela variação de intensidade da franja devida ao movimento do espelho, o campo elétrico aplicado ao cristal temos:

$$r = \frac{\lambda V_{\text{Lock-in}}}{\pi n^3 V_{\text{detector}} V_{\text{cristal}}} \frac{L}{d} \quad (\text{A.8})$$

onde L é o comprimento do cristal e d é a distância entre os contatos do cristal. No caso de aplicação de campo na longitudinal estas duas medidas coincidem.

A equação (A.8) relaciona a variação de intensidade de sinal modulado, variação de intensidade de luz causada pelo dispositivo piezoelétrico, tensão

modulante aplicada no cristal, índice de refração do cristal, comprimento de onda da luz modulada e o coeficiente eletroóptico do cristal.

No caso da medida do coeficiente piezoelétrico, onde utilizamos um interferômetro de Michelson, temos o mesmo tipo de expressão para o caso do interferômetro de Mach-Zehnder, dado pela equação (A.1)

$$I = I_1 + I_2 + 2\sqrt{I_1 I_2} \cos(kz) \quad (\text{A.1})$$

Onde temos que a intensidade do sinal detectado pela interferência dos dois feixes (I) depende da diferença de caminho óptico (kz) percorrido por cada um deles. Tal caminho óptico depende não somente do comprimento propriamente dito (z), como das características do meio a que cada um é submetido ( $k=2\pi n/\lambda$ ).

A expressão deduzida para o cálculo do coeficiente piezoelétrico é similar àquela obtida para o cálculo do coeficiente eletroóptico a partir deste tipo de medida. A diferença é que a variação de fase causada em um dos feixes deve-se a uma variação de comprimento do cristal, enquanto no primeiro havia uma mudança de caminho óptico causada pela variação de índice de refração do cristal.

Com isso temos que o valor do coeficiente piezoelétrico é dado por

$$d_{ij} = \frac{\lambda V_1 D}{2\pi L V_c V_a} \quad (\text{A.9})$$

onde temos uma determinada tensão aplicada ao cristal ( $V_c$ ),  $V_d$  refere-se ao sinal lido diretamente do detetor, que serve de referência,  $V_i$  é o sinal que é modulado pela deformação do cristal,  $D$  é a distância dos eletrodos onde o sinal de tensão é aplicado,  $L$  é o comprimento inicial do cristal e  $\lambda$  é o comprimento de onda utilizado na medida.

## Apêndice B

### *Dispersão do Coeficiente Eletroóptico*

Na investigação de efeitos de natureza eletroóptica em materiais de natureza orgânica, deve-se considerar que as contribuições para o efeito são principalmente de origem eletrônica, mesmo em baixas frequências de modulação (1 KHz, por exemplo) [1].

Se as contribuições intermoleculares para as não-linearidades ópticas macroscópicas são desprezadas, podemos associar o efeito eletroóptico diretamente à hiperpolarizabilidade microscópica da molécula, que representa a unidade básica do cristal molecular. Desta forma a dependência em comprimento de onda para o coeficiente eletroóptico pode ser descrita em termos da mesma dependência para as moléculas [1]. Assumindo um modelo de dois níveis descrito por [2] a polarizabilidade microscópica de segunda ordem (ou hiperpolarizabilidade de primeira ordem) pode ser calculada.

Segundo [1], a componente  $\beta_{zzz}$  do tensor hiperpolarizabilidade é suficiente para descrever a não-linearidade em primeira aproximação. Neste caso a componente do tensor pode ser descrita para o caso de geração de soma de frequências [3] como:

$$\beta_{zzz}(-\omega_3, \omega_1, \omega_2) = \frac{I}{2\epsilon_0 \hbar^2} \frac{\omega_o^2 (3\omega_o^2 + \omega_1\omega_2 - \omega_3^2)}{(\omega_o^2 - \omega_1^2)(\omega_o^2 - \omega_2^2)(\omega_o^2 - \omega_3^2)} \Delta\mu\mu_o^2 \quad (\text{B.1})$$

onde  $\omega_o$  é a frequência de ressonância da transição,  $\Delta\mu$  é a diferença entre o momento de dipolo do estado excitado e do estado fundamental e  $\mu_o$  é o momento de dipolo da transição entre os dois estados.

Introduzindo agora a hiperpolarizabilidade livre de dispersão  $\beta_o$ , extrapolada para comprimentos de onda muito grandes, longe de ressonâncias eletrônicas:

$$\beta_o = \frac{3}{2\varepsilon_o \hbar^2} \frac{\Delta\mu\mu_o^2}{\omega_o^2} \quad (\text{B.2})$$

obtemos para o efeito eletroóptico:

$$\beta(-\omega, \omega, \theta) = \frac{\omega_o^2 (3\omega_o^2 - \omega^2)}{3(\omega_o^2 - \omega^2)^2} \beta_o \quad (\text{B.3})$$

Utilizando um modelo proposto por [4] para relacionar as propriedades microscópicas e macroscópicas de cristais ópticos não-lineares. Neste modelo, exceto por correções de campo local, todas as contribuições de campo de interações intermoleculares são desprezadas. Neste caso, a dependência em frequência para a susceptibilidade óptica não-linear para o caso do coeficiente eletroóptico fica descrita da seguinte forma:

$$d_{IJK} = N \frac{1}{n(g)} f_I^\omega f_J^\omega f_K^\omega \sum_s^{n(g)} \sum_{ijk}^3 \cos(\theta_{Ii}^s) \cos(\theta_{Jj}^s) \cos(\theta_{Kk}^s) \beta_{ijk}(-\omega, \omega, \theta) \quad (\text{B.4})$$

onde os ângulos relacionados se referem a diferenças de orientação entre os eixos dielétricos e moleculares do material,  $N$  é o número de moléculas por unidade de volume e  $n(g)$  representa o número de posições equivalentes de simetria da célula unitária.. Podemos substituir os termos de relativos a correções de campo local da seguinte forma:

$$f^{\omega,o} = \frac{(n^{\omega,o})^2 + 2}{3} \quad (\text{B.5})$$

Considerando agora que [5]:

$$r_{IJK} = \frac{-4}{[n_I(\omega)n_J(\omega)]^2} d_{IJK} \quad (\text{B.6})$$

temos então

$$r_{IJK}(\omega) = B \frac{1}{n_I^2(\omega)n_J^2(\omega)} \frac{n_I^2(\omega) + 2}{3} \frac{n_J^2(\omega) + 2}{3} \frac{3\omega_o^2 - \omega^2}{(\omega_o^2 - \omega^2)^2} \quad (\text{B.7})$$

onde o termo  $B$  possui um valor constante para um determinado material, pois depende da constante dielétrica, do número de moléculas por unidade de volume e dos momentos de dipolo elétrico do material. Deste modo definimos a dispersão do coeficiente eletroóptico em termos de dois parâmetros a serem encontrados a partir de um ajuste de pontos medidos experimentalmente. Tais parâmetros são o termo  $B$  e  $\omega_o$ , que representa a frequência de ressonância da transição eletrônica que estamos interessados.

### ***Referências***

- [1] – Ch. Bosshard, K. Sutter, R. Schlessler, and P. Günter, “Electro-optic effects in molecular crystals”, J. Opt. Soc. Am. B, Vol. 10, No 05, Maio de 1993.
- [2] – J.L. Oudar, “Optical nonlinearities of conjugated molecules. Stilbene derivatives and highly polar aromatics”, J. Chem. Phys., 67, 446-457, 1977.
- [3] – C.C Teng and A.F. Garito, Dispersion of the nonlinear optical susceptibility of organic systems”, Phys. Rev. B, 28, 6766-6773, 1983.
- [4] – J.G. Gergman and G.R. Crane, “Structural aspects of nonlinear optics: optical properties of  $KIO_2F_2$  and its related iodates”, J. Chem. Phys., 60, 2470-2474, 1974.
- [5] – A. Yariv, P. Yeh, “Optical Waves in Crystals”, John Wiley & Sons, INC, 1984, 590p.

## Apêndice C

### *Dados Referentes aos Cristais Utilizados*

#### KDP ( $KH_2PO_4$ ) ( Potassium Dihydrogen Phosphate)

- Cristal uniaxial negativo:  $n_o > n_e$
- Classe de simetria:  $\bar{4}2m$
- Região de transparência: 0,174 a 1,57  $\mu m$
- Equações de Sellmeier para índices de refração  $\lambda(\mu m)$

$$n_o^2 = 2,259276 + \frac{13,00522\lambda^2}{\lambda^2 - 400} + \frac{0,01008956}{\lambda^2 - (77,26408)^{-1}}$$

$$n_e^2 = 2,132668 + \frac{3,2279924\lambda^2}{\lambda^2 - 400} + \frac{0,008637494}{\lambda^2 - (81,42631)^{-1}}$$

- Coeficiente eletroóptico

$r_{63}$  (pm/V): 10,3 ( $\lambda = 0,546\mu m$ ); 11 ( $\lambda = 0,633\mu m$ ); 9,7 ( $\lambda = 3,39\mu m$ )

$r_{41}$  (pm/V): 8,77 ( $\lambda = 0,546\mu m$ ); 8 ( $\lambda = 0,633\mu m$ )

#### L-Arginina Fosfatada (LAP) (L-Arginine Phosphate Monohydrate)

- Cristal biaxial negativo:  $2Vz = 141,3^\circ$  em  $\lambda = 0,5321\mu m$
- Classe de simetria: Monoclínico ( $2||y$ )
- Detalhes relativos aos eixos dielétricos e cristalográficos:

$y || b$ , eixos a e c estão no plano x-z.

Ângulo entre a e c:  $\beta = 98^\circ$

Ângulo entre z e c:  $\alpha = 35^\circ$

- Região de transparência: 0,23 a 1,25  $\mu m$

- Equações de Sellmeier para a dispersão do índice de refração ( $\lambda$  em  $\mu\text{m}$ )

$$n_x^2 = 2,2439 + \frac{0,0117}{\lambda^2 - 0,0179} - 0,0111\lambda^2$$

$$n_y^2 = 2,44 + \frac{0,0158}{\lambda^2 - 0,0191} - 0,0212\lambda^2$$

$$n_z^2 = 2,459 + \frac{0,0177}{\lambda^2 - 0,0226} - 0,0162\lambda^2$$

#### L-Alanina

- Cristal biaxial negativo
- Classe de simetria: ortorrômbico (222)
- Região de transparência: 0,25 a 1,6  $\mu\text{m}$
- Equações de Sellmeier para a dispersão de índices de refração

$$n_x^2 = 2,2306 + \frac{31374,24}{\lambda^2 - 95739,2} - 2,358 \cdot 10^{-9} \lambda^2$$

$$n_y^2 = 2,3563 + \frac{30528,19}{\lambda^2 - 60752,66} - 2,479 \cdot 10^{-9} \lambda^2$$

$$n_z^2 = 2,3779 + \frac{38289,95}{\lambda^2 - 111842,1} - 3,365 \cdot 10^{-9} \lambda^2$$

#### L-Treonina

- Cristal biaxial negativo
- Classe de simetria: ortorrômbico (222)
- Equações de Sellmeier para a dispersão de índices de refração

$$n_x^2 = 2,4549 + \frac{49114,30344}{\lambda^2 - 126216,68348} - 6,2952 \cdot 10^{-9} \lambda^2$$

$$n_y^2 = 2,44278 + \frac{42960,09149}{\lambda^2 - 119059,77137} - 2,4824 \cdot 10^{-9} \lambda^2$$

$$n_z^2 = 2,23835 + \frac{35396,04671}{\lambda^2 - 132929,60593} - 6,5104 \cdot 10^{-9} \lambda^2$$

### ***Referências***

- [1] – V.G. Dmitriev, G.G. Gurzadyan, D.N. Nikogosyan – “Handbook of Nonlinear Optical Crystals” – Springer Series in Optical Sciences , Vol 64, 413p.
- [2] – L. Misoguti, A.T. Varela, F.D. Nunes, V.S. Bagnato, F.E.A. Melo, J. Mendes Filho, S.C. Zilio, ”Optical Properties of L-Alanine Organic Crystals”, Opt. Mat., No 6, (1996), 147-152p.
- [3] – J. J. Rodrigues Jr., Comunicação Privada.