Universidade de São Paulo
Escola de Engenharia de São Carlos
Instituto de Física de São Carlos
Instituto de Química de São Carlos

ENSAIOS TERMO-MECÂNICOS E QUÍMICOS EM CRISTAIS DE L-ARGININA FOSFATADA MONOHIDRATADA (LAP).

Antonio Norio Nakagaito

Dissertação apresentada ao Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, para obtenção do título de "Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais".

Orientador: Prof. Dr. Vanderlei Salvador Bagnato

USP/IFSC/SBI
8-2-001262

São Carlos
1999

Nakagaito, Antonio Norio
Ensaios Termo-mecânicos e Químicos em Cristais de L-arginina Fosfatada Monohidratada (LAP)/ Antonio Norio Nakagaito – São Carlos, 1999.
65 p.

Dissertação (Mestrado) – Instituto de Física de São Carlos, 1999.

Orientador: Prof. Dr. Vanderlei Salvador Bagnato

1. Estabilidade térmica. 2. Cristais Orgânicos. 3. LAP
I. Título.

Área Interunidades

Ciência e Engenharia de Materiais

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

Escola de Engenharia de São Carlos
Instituto de Física de São Carlos
Instituto de Química de São Carlos

CAIXA POSTAL - 369
CEP 13560-970 - São Carlos/SP - Brasil
Tel/Fax: (016) 273-9777
E-mail: erica@if.sc.usp.br

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE ANTONIO NORIO NAKAGAITO, APRESENTADA A ÁREA INTERUNIDADES EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA EESC-IFSC-IQSC, UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 12/3/1999.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. *VANDERLEI SALVADOR BAGNATO (Orientador)* (FCM-IFSC-USP)

Profa. Dra. *DULCINA MARIA PINATTI FERREIRA DE SOUZA* (UFSCar)

Prof. Dr. *ANTONIO CARLOS HERNANDES* (FCM-IFSC-USP)

"A vida é à cores mas a realidade é em P&B."

A.C.P.M.U.D.F. da Silva

(adaptado do filme Zustand der Sachen de Win Wenders)

Dedico este trabalho à Mr. Akio Morita, Dr. Carl Sagan, Dr. Leo Esaki e Dr. Hideki Yukawa que são as pessoas em quem me inspiro para seguir avante.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais naturalmente porque sem eles nada disso seria possível.
Ao Prof. Vanderlei por me orientar e me apoiar durante todo esse tempo, muitas vezes considerado "hard times".
Ao Christian que me ensinou tudo sobre mitologia comparativa para uma melhor compreensão da vida e me ensinou a apreciar o cinema, além de me abrir os olhos para a visão hindu-oriental.
Ao Prof. Milton por ter me ensinado que o aluno deve ser "tough" e desde então "I try harder to be tougher than the rest".
À Akiko Hiyoshi que apesar de estar tão longe me ajudou a resgatar minha identidade cultural e a ter consciência de fazer parte deste mundo.
À Cristina Kurachi por ter tido a paciência de atenciosamente me ensinar tudo que sei sobre ensaios de microdureza além da agradável convivência e amizade.
Ao casal Aparecida e Marcel pela eterna amizade e presença.
Ao Prof. Marcassa pela amizade e por ter sido meu guia intelectual nas fases mais difíceis.
Ao Lino por ter sido ao longo de tantos anos meu mestre no aprendizado de um ofício.
À Dra. Marina Unanian pelos conselhos e palavras motivadoras nos momentos oportunos.
Ao Prof. Yashiro pela oportunidade de me aventurar em busca de minhas raízes.
Ao Prof. Sérgio A. Yoshioka por toda a ajuda relacionada à Química e pela amizade.
Ao Joatan por toda a ajuda e por ter partilhado seu laboratório.
Ao Prof. Hernandes por ter gentilmente fornecido os cristais de LAP para a realização deste trabalho.
Ao Prof. Máximo por ter gentilmente cedido seu laboratório para que pudesse fazer alguns ensaios.
Aos casais Thienne e Luís, Ivana e Rodrigo que sempre se esforçaram para que eu não esquecesse que existe vida social lá fora.
Ao César por ter sido ouvinte paciente de minhas lamúrias e ter sido amigo constante.
Aos amigos com quem divido a sala pela sempre harmoniosa convivência e companheirismo.
Às pessoas do grupo de caminhada que se estabeleceu neste ano, que me ajudou a manter a sanidade no final deste trabalho.
À todo o apoio profissional recebido, técnicos, secretárias e demais pessoas que me auxiliaram para o bom andamento do trabalho.
À todas as pessoas que direta ou indiretamente de alguma forma influenciaram neste trabalho e na minha formação.

RESUMO

L-arginina fosfatada monohidratada (LAP) é um cristal semiorgânico altamente transparente com propriedades atrativas para conversão de freqüência. É facilmente crescido a partir de solução aquosa e apresenta casamento de fase para todos os processos não-lineares onde o KDP é casável em fase. Apresenta alto limiar de dano, excelente qualidade óptica, é menos higroscópico que o KDP e dispositivos não-lineares podem ser facilmente fabricados a partir deles. Neste trabalho apresentamos os resultados de diversos ensaios para avaliar a sua estabilidade térmica, mecânica e química. Concluiu-se que o cristal de LAP é estável para temperaturas inferiores à 100°C. Quando o material for submetido à processos que envolvem geração de grande quantidade de calor, tais como processamento do material por corte ou torneamento (diamond turning), ou em sistemas com lasers de alta intensidade, recomenda-se não exceder o limite de 100°C para assegurar que as propriedades do material não sejam alteradas.

ABSTRACT

L-arginine phosphate monohydrate (LAP) is a highly transparent semiorganic crystal with atractive properties for frequency conversion. It is easily grown from aqueous solution, and it is phase matchable for all nonlinear processes where KDP is phase matchable. It has high damage threshold, excellent optical quality, is less hygroscopic than KDP, and are easily fabricated into nonlinear devices. In this work we present the results of several tests to evaluate its thermal, mechanical, and chemical stabilities. It was found that LAP crystals are stable under temperatures up to 100°C. If this material is submited to processes involving the generation of considerable amount of heat, e.g. during cutting or diamond turning or due to high power lasers, it is recommended not to exceed the 100°C limit to ensure that crystal properties remain unchanged.

SUMÁRIO

Dedicatória.....i

Agradecimentos.....ii

Resumo.....iii

Abstract.....iv

Sumário.....v

Lista de Figuras.....viii

Lista de Tabelas.....xi

CAPÍTULO 1

1. Introdução e Aspectos Gerais.....1

1.1. Importância dos Materiais Alternativos para a Optoeletrônica.....1

1.2. Importância dos Materiais Orgânicos em Geral.....6

1.3. Atuação do Grupo de Óptica na Produção e Caracterização de Cristais Orgânicos.....9

1.4. Motivação Principal para este Trabalho.....10

CAPÍTULO 2

2. Produção dos Cristais e Aspectos Físicos Gerais.....13

2.1. Preparação da Solução.....13

2.2. O Sistema de Crescimento de Cristais.....14

CAPÍTULO 3

3. Ensaios Térmicos, Mecânicos e Químicos.....17

3.1. Análise Térmica Diferencial dos Cristais de LAP 17

3.1.1. A Técnica de Análise Térmica 17

3.1.2. Procedimento 20

3.1.3. Resultados 21

3.2. Absorção Óptica 27

3.2.1. Técnica de Absorção Óptica 27

3.2.2. Procedimento 28

3.2.3. Resultados 29

3.3. Espectrometria de Massa 33

3.3.1. O Espectrômetro de Massa 34

3.3.2. Procedimento 38

3.3.3. Resultado 39

3.4. Ensaios de Microdureza e Ataque Químico 40

3.4.1. Preparação da Amostra 41

3.4.2. Ensaios de Microdureza 43

3.4.3. Procedimento 44

3.4.4. Ataque Químico para Exame Microscópico 48

3.4.5. Procedimento e Resultado 48

3.5. Propriedades Deteriorativas 51

3.5.1. Solubilidade 51

3.5.2. Procedimento 52

3.6. Medidas de reflexão.....54

3.6.1. Procedimento.....55

3.6.2. Resultados.....58

CAPÍTULO 4

4. Conclusões.....61

Referências Bibliográficas.....63

LISTA DE FIGURAS

Fig. 1.1. Estrutura do cristal de LAP visto ao longo do eixo *c* (adotado de Aoki *et al*[7]: A, arginina; P, fosfato, W, água. Linhas tracejadas indicam ligações de hidrogênio. Linhas sólidas indicam a provável posição do plano de clivagem (100)....8

Fig. 1.2. Fatias de d-LAP torneados por diamante típicos para experimentos de conversão de harmônicos (Fuchs et al [12])....12

Fig. 2.1. Diagrama esquemático da câmara de crescimento de cristais. 1: solução saturada, 2: cristal, 3: suporte de semente, 4: superfície de condensação cônica, 5: fluxo de água para controlar a temperatura T_c, 6: saída da água evaporada para bureta graduada, 7: nível do banho térmico (T_b)....14

Fig. 2.2. Cristais de LAP crescidos pelo processo ACSET pelo Grupo de Crescimento de Cristais do IFSC....16

Fig.3.1. Representação esquemática do sistema de análise térmica DSC....19

Fig. 3.2. Representação esquemática dos laços de controle de DSC....20

Fig. 3.3. Curva DSC(Differential Scanning Calorimetry) de cristal de LAP....21

Fig. 3.4. Curva TG (Thermogravimetry) de LAP....22

Fig. 3.5. Curvas TG (Thermogravimetry) e DTA (Differential Thermal Analysis) de cristal de LAP (Mazunder *et al* [1])....24

Fig. 3.6. Curva DTA (Differential Thermal Analysis) de cristal de LAP.....25

Fig. 3.7. Curva DTA de cristal de LAP detalhando pico endotérmico de fusão.....26

Fig. 3.8. Curva DTA de cristal de LAP para temperaturas abaixo do ponto de fusão.....26

Fig. 3.9. Espectro de absorção de cristal de LAP à temperatura ambiente 23°C (a); e à 70°C (b).....29

Fig. 3.10. Espectro de absorção de cristal de LAP à 23°C (a); e a 70°C(b) detalhalhando a região do infra-vermelho.....30

Fig. 3.11. Espectro de absorção de L-arginina pura em solução aquosa; referência: H_2O; concentração: 1,63 mg/ml.....31

Fig. 3.12. Espectro de absorção de cristal de LAP fundido transparente em solução aquosa; referência: H_2O.....31

Fig. 3.13. Espectro de absorção de L-arginina pura fundida amarela em solução aquosa; referência: H_2O; concentração: 1,63 mg/ml.....32

Fig. 3.14. Espectro de absorção de cristal de LAP fundido amarelo em solução aquosa; referência: H_2O.....32

Fig. 3.15. (i) arranjo dos cilindros num analisador de massa de quadrupolo; (ii) conexão elétrica entre os cilindros de um analisador de massa de quadrupolo.....36

Fig. 3.16. (i) deflexão de íons entre cilindros sob uma diferença de potencial fixa; (ii) deflexão de íons entre cilindros sob diferença de potencial variável.....37

Fig. 3.17. Gases evolventes de cristal de LAP sob aquecimento; (a) H_2O; (b) NH_3; (c) CO_2.....39

Fig. 3.18. Estrutura do LAP.....40

Fig. 3.19. Cristal de LAP que foi cortado transversalmente nas extremidades superior e inferior como indicado pelas linhas tracejadas.....42

Fig. 3.20. Aparato para tratamento térmico em cristal de LAP.....42

Fig. 3.21. Microdureza Vickers ao longo do cristal de LAP onde cada posição corresponde à uma temperatura de tratamento térmico. O máximo valor de dureza ocorre à temperatura correspondente à cerca de 120°C.....46

Fig. 3.22. Microdureza Vickers em função da temperatura de cristal de LAP submetido ao aquecimento.....46

Fig. 3.23. Fotomicrografias da superfície de cristal de LAP com ataque químico em etanol/água 1:1 para diferentes temperaturas de tratamento térmico. Aumento: 1000x.....50

Fig. 3.24. Massa de cristal de LAP em função do tempo de imersão em etanol/água 1:1.....53

Fig. 3.25. Massa de cristal de LAP fundido em função do tempo de imersão em etanol/água 1:1.....53

Fig. 3.26. Arranjo experimental para medida de refletividade.....55

Fig. 3.27. Diferença de reflectâncias entre os eixos γ e α em função do ângulo de incidência para o feixe incidente com polarização s.....57

Fig. 3.28. Diferença de reflectâncias entre os eixos γ e α em função do ângulo de incidência para o feixe incidente com polarização p.....57

Fig. 3.29. Sinal no Lock-in para diversos ciclos de aquecimento em cristal de LAP.....59

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1. Taxa aproximada de dissolução de LAP por diversas substâncias.....52

Tabela 3.2. Diferenças entre intensidades entre os feixes refletidos pelos eixos γ e α do cristal de LAP.....59

CAPÍTULO 1

1. Introdução e Aspectos Gerais

1.1. Importância dos Materiais Alternativos para a Optoeletrônica

Por quase 30 anos, o processamento e a transmissão de informações ocorreu através da eletrônica fazendo uso de semicondutores para controlar o fluxo de elétrons. À partir do início da década de oitenta, a óptica foi acrescida à eletrônica, e os fótons juntamente com os elétrons se tornaram portadores de informação. A geração da optoeletrônica promoveu consideráveis avanços tecnológicos e incentivou o rápido desenvolvimento de novos materiais.

Hoje, dispositivos optoeletrônicos, ou seja, aqueles que combinam eletrônica e óptica, cresceram a ponto de dominar as comunicações à longa distância através das fibras ópticas, trazendo novos métodos para mostrar e para captar informações. A optoeletrônica já está presente nos sistemas de processamento destas informações, conforme a comunicação e processamento de informações se tornam mais intimamente ligados aos circuitos integrados optoeletrônicos. Considera-se que os dispositivos optoeletrônicos do presente serão mera transição para a computação e comunicação fotônica do futuro.

Surge então a questão: qual a principal força motriz para que a optoeletrônica seja tão importante e por que continua a crescer tão rapidamente? A resposta está baseada na velocidade e quantidade de informação que precisam ser transmitidas. Existem limites físicos fundamentais para a transmissão de forma puramente eletrônica das informações. Conforme a freqüência do sinal eletromagnético aumenta, a habilidade de propagar o sinal através de um condutor elétrico diminui. Na prática, sinais não podem ser enviados através de cabos coaxiais à taxas superiores à 1 GHz.

Em contraste, sinais ópticos propagam-se através de meios transparentes e não condutores e operam em comprimentos de onda no visível e infra-vermelho próximo não tendo em princípio, limites para sua taxa de modulação, podendo mesmo chegar a frequências de THz, milhares de vezes maiores do que seriam possíveis por meios puramente eletrônicos. Além disso, para os comprimentos de onda do visível e infra-vermelho, ao redor de 1μm, permitem que componentes ópticos com velocidades elevadas de processamento possam ser miniaturizados, tanto quanto os componentes microeletrônicos atuais. Adicionalmente, o uso de tecnologia óptica junto com a eletrônica oferece uma nova dimensão em flexibilidade no desenho de sensores e mostradores ("displays"). Por todas essas razões, a optoeletrônica é uma das áreas de pesquisa que continua em crescimento.

Dentro deste contexto, as propriedades ópticas dos materiais passam a ter enorme importância pois a partir destas propriedades é que se obtem as formas de manipulação da luz, da mesma maneira que manipulamos corrente elétrica.

Atualmente, praticamente toda a tecnologia optoeletrônica de importância prática baseia-se em pelo menos um efeito óptico não-linear. Portanto, investigações sobre métodos e, principalmente, sobre materiais tornaram-se um assunto vital para aplicação da óptica moderna.

Os primeiros materiais utilizados e explorados devido às suas propriedades ópticas não-lineares e eletro-ópticas foram o dihidrogênio fosfato de potássio (KH_2PO_4 – KDP) e o dihidrogênio fosfato de amônia ($NH_4H_2PO_4$ - ADP). Eles foram usados nos primeiros experimentos em óptica não-linear, e junto com seus isomorfos, são ainda largamente usados em dispositivos de óptica não-linear. Eles também continuam populares como materiais eletro-ópticos. O desenvolvimento dos

dispositivos eletro-ópticos e não-lineares está intimamente ligado às propriedades e utilidades desta série de cristais.

Até agora, muita atenção tem sido dado aos processos ópticos de segunda ordem ocorrendo principalmente em isolantes dielétricos inorgânicos, como o ADP, KDP e $LiNbO_3$, e semicondutores. Isto ocorre principalmente devido aos avanços científicos e conseqüente informação disponível destes materiais. Estudos relacionados com propriedades piezoelétricas, ferroelétricas e de transporte em semicondutores levaram a um grande detalhamento das propriedades ópticas destes materiais.

Os primeiros estudos de efeito eletro-óptico linear datam do final do século dezenove, mas o campo da óptica não linear começou recentemente em 1961 com a demonstração de Franken da geração de segundo harmônico num cristal de quartzo [1]. A eficiência de conversão observada foi muito pequena porque o processo não era otimizado. Aumentos consideráveis de eficiência de conversão foram logo obtidos com a técnica de geração de segundo harmônico com casamento de fase, através do uso da birrefringência natural de alguns cristais [2], [3]. O processo de casamento de fase tem como objetivo maximizar a eficiência da transferência de energia na conversão. Utilizando-se de cristais birrefringentes, cujos índices de refração dependem da direção e polarização da luz, faz-se com que a luz passe através do cristal num ângulo exato de modo que as velocidades de fase da onda de polarização induzida e da onda de segundo harmônico sejam iguais, permitindo uma soma cumulativa da onda de segundo harmônico. Refinamentos da técnica aumentaram a eficiência de conversão para acima de 50%, e a geração de harmônicos foi estabelecida como uma importante e prática ferramenta para amplo uso em

optoeletrônica. O KDP se tornou popular também porque é mais transparente no infravermelho próximo do que o ADP.

O interesse nos chamados isomorfos do KDP é devido ao baixo custo e à facilidade com que cristiais de alta qualidade óptica podem ser crescidos. Sua disponibilidade estimulou tanto a pesquisa fundamental como o desenvolvimento de dispositivos explorando suas propriedades únicas. Por terem birefringência relativamente alta, coeficientes não-lineares e eletro-ópticos adequados, e serem bastante resistentes à altas intensidades de luz, eles conjugam as propriedades básicas que os classificam como adequados para aplicações envolvendo lasers de alta potência [4].

Além dos isomorfos do KDP, os outros compostos cristalinos não-lineares de maior interesse atualmente são o niobato de lítio ($LiNbO_3$), fosfato titanato de potássio ($KTiOPO_4$), ou KTP, e o beta borato de bário (β-BaB_2O_4), ou BBO.

O niobato de lítio ($LiNbO_3$) é um dos materiais ópticos não-lineares clássicos, onde a geração de segundo harmônico (GSH) foi observado desde o início da produção de seus monocristais. Possui alta birefringência negativa no visível e no IR-próximo. Transmite comprimentos de onda de 0,4 até 5 μm, e seu coeficiente não-linear é cerca de 11 vezes o do KDP. Por estes motivos, a GSH e algumas aplicações eletro-ópticas, principalmente devido a sua simetria cristalina, são vantagens do $LiNbO_3$. Outras aplicações ópticas importantes dos cristais eletro-ópticos são os moduladores utilizados em lasers de estado sólido operando em velocidades de transmissão na faixa de gigabits onde servem de elementos para "Q-switch" ou "mode-locking" dentro de cavidades de lasers como Nd:YAG e outros.

O cristal não-linear fosfato titanato de potássio ($KTiOPO_4$), ou KTP, possui alta não-linearidade e excelente resistência à danos induzidos por luz. Estes cristais não são sensíveis à umidade, são facilmente polidos bem como apresentam facilidade na deposição de filmes sobre eles. Podem suportar intensidades de luz até 150 MW/cm^2. A principal aplicação para o KTP tem sido na GSH e GTH (geração de terceiro harmônico) de laser de Nd:YAG "Q-switched" onde o controle do modo, elevado pico, ou alta potência média é desejável.

O mais novo dentre estes materiais, o beta borato de bário (β-BaB_2O_4), ou BBO, possui transparência no ultravioleta até 190 nm, o que o faz adequado para gerar harmônicos a partir de lasers de neodímio. O coeficiente efetivo para a GSH é cerca de três a seis vezes maior do que do KDP, dependendo do comprimento de onda. Também servem como osciladores paramétricos que trabalham na região do visível.

Todos estes materiais apresentam propriedades atrativas bem como limitações, tais como baixo limiar de dano e alto índice de refração, o que provoca grandes perdas quando acoplados com fibras ópticas em dispositivos de guias de onda. Por outro lado, cristais semiorgânicos tem atraído um grande interesse porque parecem superar estas limitações e apresentam propriedades ópticas de segunda ordem excepcionalmente elevadas. Além disso, cristais orgânicos apresentam virtualmente ilimitado número de estruturas cristalinas e são potencialmente empregáveis num futuro próximo como importantes candidatos para aplicações práticas na produção de guias de onda, moduladores, filtros e outros.

1.2. Importância dos Materiais Orgânicos em Geral

A origem das notáveis propriedades ópticas não lineares de sistemas orgânicos é a relativa facilidade com que campos de luz afetam os movimentos dos elétrons que fazem parte das ligações multicentro delocalizadas característico de compostos orgânicos não saturados: os elétrons π. Elétrons π não são fortemente ligados aos sítios nucleares positivos individuais, seus orbitais se estendem sobre grandes distâncias, atravessando toda a molécula ou mesmo um grupo macroscópico de átomos. Devido ao fato de que as respostas ópticas não lineares em materiais orgânicos se originam principalmente de excitações de elétrons π em unidades moleculares individuais ou unidades de cadeias de polímeros, cada unidade pode ser vista essencialmente como uma fonte independente de resposta óptica não linear. Desta forma pode-se calcular a resposta óptica de um condensado macroscópico como um sólido simplesmente somando essas respostas individuais, tomados as médias sobre suas orientações. As respostas ópticas não lineares de materiais inorgânicos, oriundos de efeitos de estruturas de bandas coletivas, não são tão fáceis nem de calcular ou de se otimizar.[5]

Um ponto extra a destacar, vem do fato de que em materiais inorgânicos, a susceptibilidade eletro-óptica difere da susceptibilidade de segundo harmônico. Somente excitações eletrônicas contribuem para a geração de segundo harmônico, enquanto excitações de elétrons e excitações vibracionais do cristal contribuem para o efeito eletro-óptico linear. Isso limita o tempo de chaveamento eletro-óptico para tempos característicos de vibrações de cristais, da ordem de 10^{-12} segundos. Porém em muitos sólidos orgânicos, a contribuição eletrônica domina tanto as

susceptibilidades eletro-óptica quanto as de segundo harmônico, permitindo tempos de chaveamento intrínsecos de até 10^{-14} segundos.

Dentre os materiais orgânicos temos os poliméricos e não poliméricos. São especialmente de interesse o MNA (2-methyl-4-nitroaniline), POM (polyoxymethylene) e o DAST (4'-dimethylamino-N-methyl-4-stilbazolium tosylate).

Uma significante nova adição para os novos materiais não lineares é a L-arginina fosfatada monohidratada (LAP), primeiramente relatada por Xu et al [6], e seu análogo deuterado, d-LAP. Facilmente crescidos a partir de solução aquosa, LAP e d-LAP são cristais monoclínicos com casamento de fase devido a sua birefringência para todos os processos não-lineares onde o KDP é casável em fase, e com a possível exceção de geração de harmônicos para comprimentos de onda menores que 270 nm, eles são substancialmente mais eficientes que o KDP. O LAP é três vezes mais não-linear e seu limiar de dano é também duas a três vezes maior que do KDP. Possuem também excelente qualidade óptica, são menos higroscópicos que o KDP e são facilmente fabricados dispositivos a partir deles.[7]

LAP é um composto formado pela reação do aminoácido L-arginina com ácido fosfórico. A unidade de fórmula do cristal de LAP consiste de uma molécula de arginina na sua forma ionizada, um íon fosfato e uma única molécula de água de hidratação. A estrutura do cristal está ilustrada na Fig. 1.1. A rede de LAP é monoclínica com a = 10.85 Å, b = 7.91 Å, c = 7.32 Å e β = 98°. O grupo de simetria espacial é $P2_1$, com o eixo duplo paralelo ao eixo b por convenção. Há duas unidades de fórmula por célula unitária.

Uma diferença em propriedade mecânica relevante entre LAP e KDP é que LAP tem pelo menos um plano de clivagem quase perfeita, enquanto KDP não tem

nenhum. Aoki e colaboradores [8] assinalaram que a estrutura do LAP pode ser lembrada como camadas de íons fosfato, íons arginina, e moléculas de água empilhados ao longo do eixo *a*, como indicado esquematicamente no detalhe da Fig. 1.1. Enquanto as camadas de arginina-fosfato são ligadas por forças iônicas e um grande número de ligações de hidrogênio, as camadas de arginina-água-arginina são ligadas somente por pontes de moléculas de água e forças de Van der Waals entre segmentos alifáticos de argininas adjacentes. A Fig. 1.1. mostra como o cristal pode ser dividido ao longo deste plano sem a separação de cargas iônicas. É provável que estas camadas fracamente ligadas são a causa da fácil clivagem paralela a (100) observado em cristais de LAP.[9]

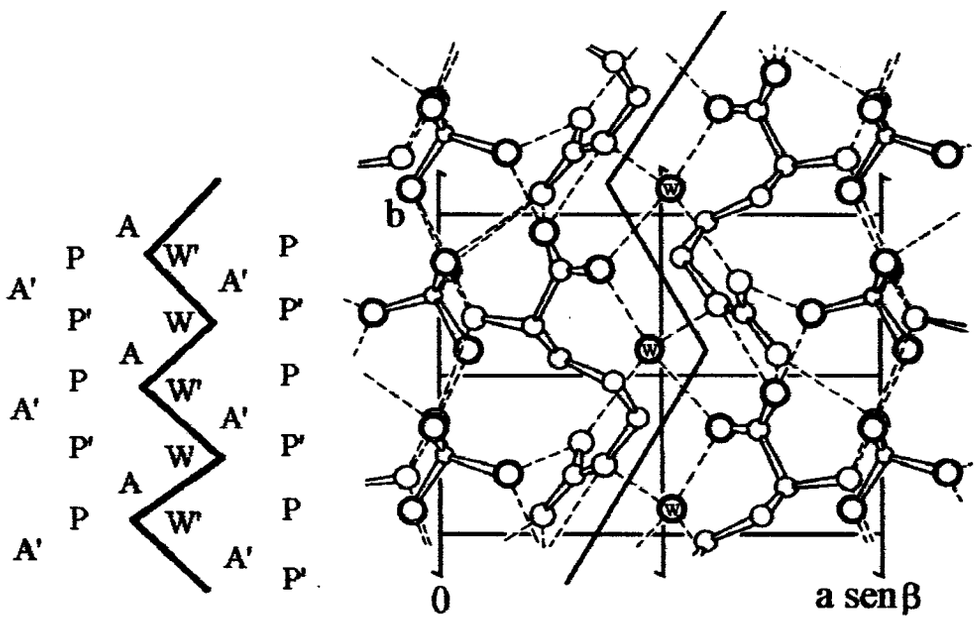


Fig. 1.1. Estrutura do cristal de LAP visto ao longo do eixo *c* (adotado de Aoki *et al*[7]): A, arginina; P, fosfato, W, água. Linhas tracejadas indicam ligações de hidrogênio. Linhas sólidas indicam a provável posição do plano de clivagem (100).

1.3. Atuação do Grupo de Óptica na Produção e Caracterização de Cristais Orgânicos

O Grupo de Óptica tem realizado esforços no sentido de dominar os vários processos que envolvem a pesquisa de cristais orgânicos. Foi montado um Laboratório de Dispositivos, que possui crescedores capazes de produzir cristais orgânicos a partir de solução aquosa utilizando-se o método de crescimento por evaporação controlada de solvente à temperatura constante. O laboratório está equipado e capacitado para realizar todas as etapas de crescimento e processamento dos cristais, a partir da matéria prima, passando pelo levantamento da curva de solubilidade, obtenção de sementes, crescimento, corte, desbaste e polimento dos cristais além de processos de dopagens para posterior confecção de dispositivos. No Laboratório de Óptica Não-Linear são realizados os experimentos para a caracterização dos cristais.

Até o momento, foram realizados no Grupo de Óptica, estudos de caracterização eletro-óptica de cristais de LAP, tendo resultado em uma dissertação de Mestrado [10], e crescimento e desenvolvimento de novas técnicas para a caracterização de diferentes cristais orgânicos, no que se refere às propriedades ópticas lineares e não-lineares mais importantes, que fazem parte da tese de doutoramento do aluno Lino Misoguti [11].

Dentre as caracterizações realizadas nos trabalhos acima citados, o Grupo de Óptica realizou em colaboração com o Grupo de Crescimento de Cristais a avaliação do cristal de LAP como gerador de harmônicos. Os cristais possuem alta eficiência, cerca de 2,5 vezes mais eficiente que o KDP na direção de máxima eficiência de geração, casamento de fase Tipo II. Além disso possuem alto limiar de dano, cerca de

duas vezes maior que dos melhores cristais de KDP disponíveis comercialmente [7]. Medidas de absorção óptica indicam que a faixa de transparência nominal é de 250-900 nm o que viabiliza o material como substituto do KDP para geração de segundo harmônico de lasers de Nd. Facilmente crescidos a partir de solução aquosa, é potencialmente um substituto do KDP para muitos processos não-lineares sobre a porção visível do espectro.

1.4. Motivação Principal para este Trabalho

Basicamente, para aplicações em dispositivos eletro-ópticos, os materiais devem apresentar estabilidade térmica em altas temperaturas submetidas durante seu processamento e limiar de dano suficientemente alto para suportar lasers de potência relativamente altas.

Danos induzidos por laser em materiais não-lineares podem surgir a partir de fratura local ao redor de inclusões absorvedoras de radiação, reações fotoquímicas do volume como a formação de centros de cor, ou a partir de fratura térmica induzido por absorção pelo volume. Para aplicações de potência média relativamente baixa utilizando pulsos intensos e curtos, somente o primeiro destes processos é comumente sério. Sob irradiação intensa de laser, materiais ópticos não-lineares sofrem aquecimento volumétrico devido à absorção óptica. Surgem gradientes térmicos no material que transportam o calor depositado em direção às extremidades do cristal. Se as tensões térmicas forem suficientemente severas, o cristal sofre fratura.

Estudos do comportamento térmico são de imensa importância quando se considera a adequação do material para a fabricação de dispositivos. Considerável quantidade de calor é gerado durante o processo de corte e no processo de

torneamento por ferramenta de diamante, atualmente o processo de corte mais preciso utilizado para obtenção de acabamentos de superfícies de alta qualidade óptica

Para a confecção de determinados dispositivos, processos de desbaste e polimento convencionais são considerados inaceitáveis porque compostos residuais de polimento são muito difíceis de se remover do elemento óptico acabado sem causar danos intoleráveis. O cristal também tende a exibir curvaturas nas extremidades devido à dificuldade em controlar a planicidade em componentes retangulares, sendo este também uma condição intolerável.

Para superar estes problemas, Fuchs *et al* do Lawrence Livermore National Laboratory [9] desenvolveram um processo baseado no torneamento com ferramenta de diamante. Este método não requer polimento adicional para se obter o acabamento final do componente. O torneamento com ferramenta de diamante é análogo ao torneamento de metais, onde o material é removido da superfície numa taxa precisamente controlada por uma aresta de corte de uma ferramenta movendo-se em alta velocidade. É o processo de corte mais preciso e tem sido vastamente aplicado na fabricação de óptica reflexiva de grande porte. Até agora nenhum outro método é capaz de produzir conversores de freqüência de KDP com o mesmo grau de facilidade e precisão. Portanto, se qualquer novo material for seriamente considerado para substituir o KDP em lasers de grande abertura se faz necessário demonstrar que pode ser torneado com diamante com igual facilidade. Dificuldades nesse sentido podem ser razão suficiente para desqualificar o material, mesmo sendo significantemente superior em outras propriedades. Novamente Fuchs *et al* [12] obtiveram sucesso no torneamento com diamante do cristal de LAP. Além disso, a determinação da faixa de

temperatura de trabalho, onde não ocorra o comprometimento das propriedades do material é de vital importância na confecção de dispositivos.

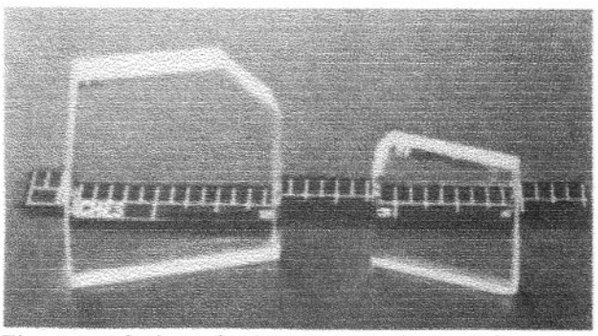


Fig. 1.2. Lâminas de d-LAP torneados por diamante típicos para experimentos de conversão de harmônicos (Fuchs *et al* [12]).

Apesar da extensa investigação sobre crescimento de cristais de LAP, para o nosso conhecimento existem poucos estudos detalhados de análise térmica, o que nos motivou a realizar um estudo mais aprofundado das propriedades deteriorativas, notadamente as provocadas pela temperatura.

CAPÍTULO 2

2. Produção dos Cristais e Aspectos Físicos Gerais

Após a realização de experimentos com vários compostos orgânicos para avaliar a capacidade de geração de segundo harmônico, utilizando-se sementes obtidos por nucleação espontânea, o Grupo de Crescimento de Cristais optou por investir no estudo do crescimento de cristais de LAP e de L-lisina.HCl.

2.1. Preparação da Solução

Nesta parte vamos oferecer uma breve descrição, por razões de completeza, já que este tema foi abordado na dissertação de Mestrado da aluna Liana B. O. A. de Moraes [14] e será também abordado na dissertação de Mestrado do aluno José Joatan Rodrigues Jr. cujo trabalho consiste no crescimento e caracterização de cristais orgânicos de L-lisina e L-treonina.

Soluções saturadas de LAP foram preparadas dissolvendo-se L-arginina equimolar (P. A., Aldrich) e ácido ortofosfórico (P. A., Merck) em solução aquosa 0,03 M de azida de sódio. O valor de pH da solução estequiométrica foi ajustada a 4,25 e não foi realizado processo de purificação antes do crescimento. As soluções foram filtradas e, antes de irem para a câmara de crescimento localizado num banho termostático, eles foram mantidos por 1h numa temperatura maior do que a temperatura de saturação. O suporte de semente com quatro sementes de alta qualidade foi instalada na câmara de crescimento, sem nenhum contato inicial com a solução. Após o sistema alcançar equilíbrio térmico, as sementes foram vagarosamente mergulhadas na solução e a rotação iniciada. As sementes usadas foram previamente preparadas por nucleação espontânea à temperatura ambiente.

2.2. O Sistema de Crescimento de Cristais

Os cristais foram crescidos pelo método isotérmico de evaporação de solvente, utilizando a técnica de evaporação controlada de solvente (ACSET - Accurately Controlled Solvent Evaporation Technique) desenvolvido pelo Grupo de Crescimento de Cristais do IFSC [13]. A Fig. 2.1 mostra um diagrama esquemático da câmara de crescimento de cristais.

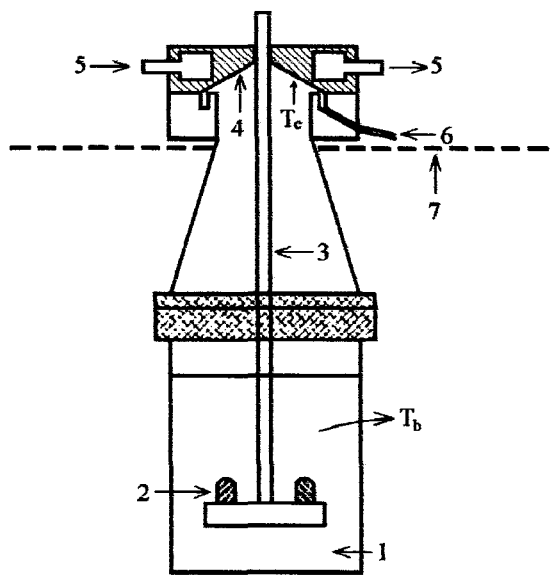


Fig. 2.1. Diagrama esquemático da câmara de crescimento de cristais. 1: solução saturada, 2: cristal, 3: suporte de semente, 4: superfície de condensação cônica, 5: fluxo de água para controlar a temperatura T_c, 6: saída da água evaporada para bureta graduada, 7: nível do banho térmico (T_b).

Neste sistema o recipiente de crescimento de cristal é feito de quartzo com volume de 1000 cm^3 para a solução e uma cabeça de condensação, consistindo de superfície cônica localizada no topo da câmara de crescimento. Um fluxo de água de resfriamento no topo da cabeça mantém a temperatura adequada para a condensação do solvente. O solvente condensado escorre pelas paredes internas do condensador

até uma calha na base cônica, sendo então removido até uma bureta graduada (0,05 ml de precisão) que permite a medida do volume de solvente evaporado. A taxa de evaporação de solvente é determinado medindo-se o tempo durante o qual o volume evapora.

Na ACSET a solução está na temperatura do banho térmico T_b e a cabeça de condensação a uma temperatura menor T_c. O solvente evaporado a partir da região de pressão de vapor mais alto perto da superfície da solução, à temperatura T_b, move-se em direção à região de pressão de vapor mais baixa na cabeça de condensação, à temperatura T_c, onde é condensado. A evaporação do solvente é controlado ajustando-se convenientemente a diferença de temperatura (T_b - T_c). Desde que a temperatura do banho é mantida constante, o que é conveniente para minimizar a tensão térmica nos cristais de LAP, o controle da taxa de crescimento do cristal é feito ajustando-se a temperatura T_c da cabeça de condensação.

Um suporte de semente em forma de cruz permite mergulhar quatro sementes na solução e portanto quatro cristais podem ser crescidos ao mesmo tempo. O suporte de semente é permanentemente mantido em rotações alternadas através de um eixo de transmissão mecanicamente engatado a um motor elétrico que proporciona rotação e agitação.

Os cristais obtidos apresentaram dimensões e qualidades variadas. Um estudo cuidadoso da evolução temporal da supersaturação nominal da solução durante o crescimento demonstrou que [14]:

1. Para supersaturações baixas de até 3,1% a qualidade dos cristais obtidos é muito boa porém de pequenas dimensões devido à baixa velocidade de crescimento;

2. Valores de supersaturação maiores facilitam o aparecimento de cristais parasitas que por apresentarem grande quantidade de defeitos são caminho preferencial para difusão do material, fazendo com que sua taxa de crescimento seja maior que dos cristais normais. Isto novamente faz com que os últimos cresçam mais lentamente, porém favorecendo sua qualidade;
3. Para a obtenção de cristais de grandes dimensões, o período inicial de crescimento requer que a solução esteja em perfeito equilíbrio térmico para evitar a dissolução da semente, o que provocaria a formação de regiões de tensão no cristal propícias a formação de trincas.

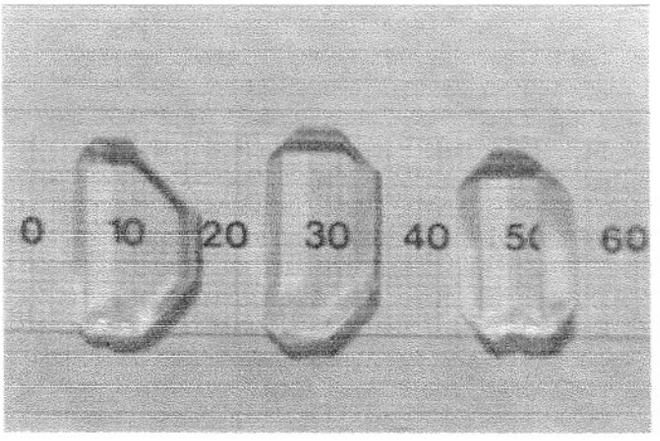


Fig. 2.2. Cristais de LAP crescidos pelo processo ACSET pelo Grupo de Crescimento de Cristais do IFSC.

CAPÍTULO 3

3. Ensaios Térmicos, Mecânicos e Químicos

O baixo ponto de fusão de cristais orgânicos em geral faz com que o estudo da estabilidade térmica seja de considerável importância principalmente porque isto pode ser uma séria limitação no seu uso. O material deve ter estabilidade à altas temperaturas durante seu processamento. Quantidade significante de calor pode ser gerado na extremidade da ferramenta de corte durante a remoção de material no processamento por torneamento ou corte. Outro importante gerador de calor é a radiação a que o material está sujeito em sistemas com lasers de alta intensidade.

Estudos do comportamento térmico fornecem subsídios importantes sobre a adequação do material para eventual aplicação como componente em óptica não-linear ou como parte de um sistema optoeletrônico.

Neste capítulo mostraremos uma série de análises termo-mecânicas e químicas realizadas com o objetivo de verificar a resistência e características do material orgânico em questão neste trabalho.

3.1. Análise Térmica Diferencial dos Cristais de LAP

3.1.1. A Técnica de Análise Térmica

Por definição, Análise Térmica (Thermal Analysis - TA) é o termo aplicado a um grupo de métodos e técnicas em que uma propriedade física de uma substância, ou seus produtos de reação, são medidos como função da temperatura enquanto a substância é submetida a um programa de controle de temperatura.

Sempre que um material sofre mudança no seu estado físico, como fusão ou transição de uma forma cristalina a outra, ou sempre que houver transformação química, calor pode ser absorvido ou liberado. Muitos destes processos são termicamente ativados e ocorrem somente em regiões específicas de temperatura. Assim estes processos podem ser iniciados simplesmente aumentando-se a temperatura do material até que a ativação térmica seja suficiente para sua ocorrência.

O propósito básico da análise térmica diferencial é o de comparar a diferença entre a mudança de entalpia que ocorre numa amostra com outra de um material sabidamente inerte no intervalo de temperatura considerado, quando ambos são aquecidos.

Calorímetros de Varredura Diferenciais (Differential Scanning Calorimeters - DSC) modernos são desenhados para determinar as entalpias desses processos pela medida da diferença de fluxo de calor requerido para manter uma amostra e uma referência inerte à mesma temperatura. Esta temperatura é usualmente programada para ser varrida numa faixa aumentando-se linearmente à uma dada taxa predeterminada. Um esquema representativo deste processo está mostrado na Fig. 3.1.

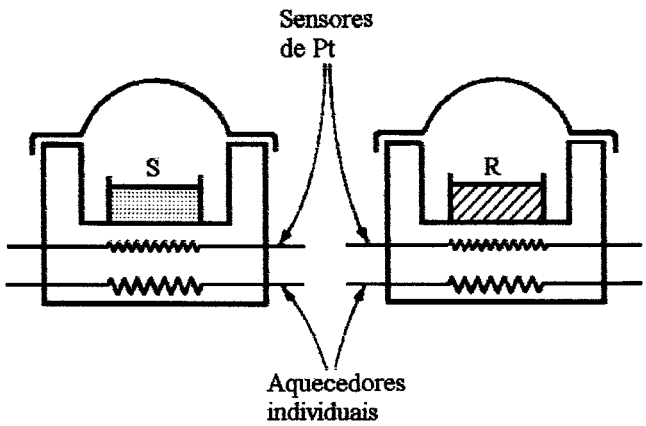


Fig.3.1. Representação esquemática do sistema de análise térmica DSC

Em sistemas DSC, amostra e referência são aquecidos por aquecedores individuais. Isto faz com que seja possível usar o princípio da 'balança nula'. É conveniente pensar no sistema como dividido em dois laços de controle, mostrados esquematicamente na Fig. 3.2. Um é para o controle da temperatura média, de modo que a temperatura da amostra e referência possam ser aumentados à uma taxa predeterminada, que é registrada. O segundo laço assegura que se uma diferença de temperatura se desenvolver entre a amostra e a referência (devido a reações exotérmicas ou endotérmicas na amostra), a entrada de potência é ajustada para eliminar esta diferença. Este é o princípio da 'balança nula'. Portanto, a temperatura do suporte da amostra é sempre mantida igual ao da referência pelo ajuste contínuo e automático da potência do aquecedor. Um sinal proporcional à diferença entre a entrada de calor para a amostra e para a referência, dH/dt, é alimentado em um registrador. Na prática, este registrador é também usado para registrar a temperatura média da amostra e referência.

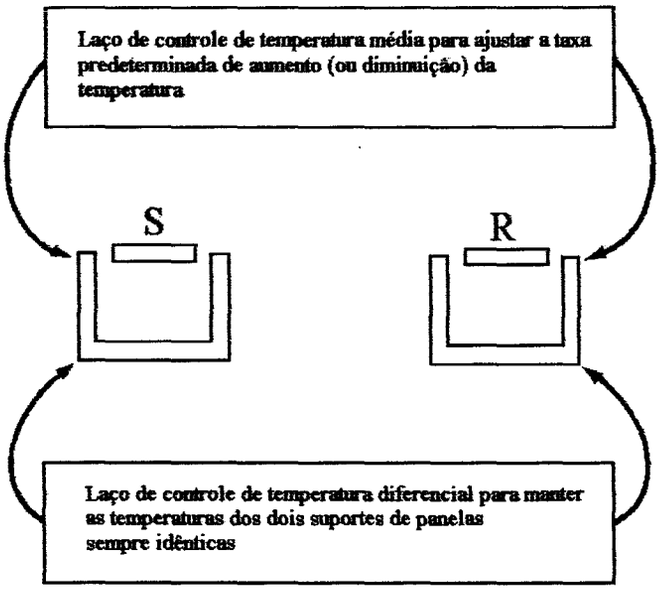


Fig. 3.2. Representação esquemática dos laços de controle de DSC

Em contraste com a análise termodiferencial, a análise termogravimétrica (Thermogravimetric Analysis - TGA) mede mudanças de massa em função do aquecimento e provê informação quantitativa em processos de incorporação ou perda de massa. A técnica de TGA permite verificar a ocorrência de alterações térmicas no material com liberação de gases ou perda de água bem como o inverso.

Esta medida em particular é de suma importância em cristais orgânicos como o LAP, já que a molécula de água faz parte de sua estrutura e a perda desta pelo aquecimento pode provocar mudanças significativas em suas propriedades.

3.1.2. Procedimento

Medidas de DSC em cristais de LAP foram realizadas na faixa de temperatura compreendida entre a temperatura ambiente e a temperatura de fusão. O equipamento

utilizado foi um TA Instruments DSC 2010. Para a calibração foi utilizado In^0, um metal calibrante de alta pureza cuja entalpia de fusão é conhecida, ΔH(fusão) = 6,80 cal g^{-1}, e o ponto de fusão de 156,4°C. A quantidade de amostra foi de aproximadamente 5 mg e a razão de aquecimento de 10°C/min em fluxo de nitrogênio para evitar oxidação. Foi realizado também medida de Análise Termogravimétrica (TGA), num equipamento TA Instruments Thermogravimetric Analyzer (TGA) 2050, numa razão de aquecimento de 10°C/min também em atmosfera inerte de N_2.

As amostras consistiram de minúsculas lascas de cristais de LAP, com massas de 5,5 mg e 11,989 mg para DSC e TGA respectivamente.

3.1.3. Resultados

As curvas DSC e TGA típicas obtidas são mostradas nas Fig. 3.3 e 3.4.

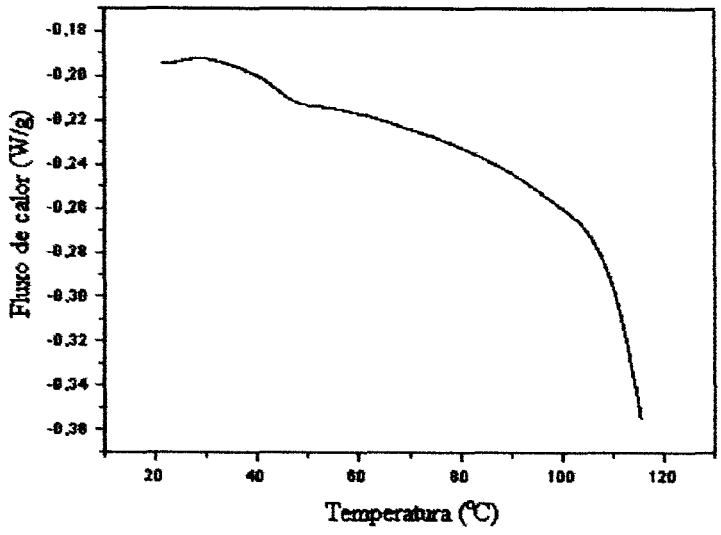


Fig. 3.3. Curva DSC(Differential Scanning Calorimetry) de cristal de LAP.

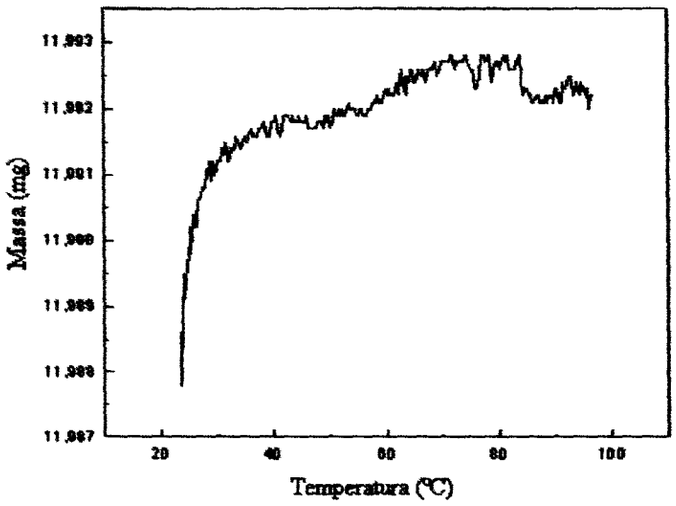


Fig. 3.4. Curva TG (Thermogravimetry) de LAP.

A ausência de picos nas curvas DSC indica que o material é termicamente estável para temperaturas compreendidas entre a ambiente e aproximadamente 100°C, a partir desta temperatura ocorre uma queda acentuada na curva indicando o início do pico endotérmico da fusão. O tênue pico endotérmico ao redor de 50°C é devido provavelmente à resíduos de acetona utilizados na limpeza dos cristais de LAP após o processo de corte, não representando nenhum processo inerente ao LAP. A estabilidade do material é confirmado pela curva TGA que não acusa perda ou incorporação de massa nesta mesma faixa de temperaturas. O aparente ganho de massa no início da varredura ocorre devido à mudança na densidade da fase gasosa que envolve a amostra em função do aquecimento. A massa da atmosfera deslocada diminui com o aumento da temperatura, dando a impressão de um leve ganho aparente de massa. Este fenômeno é conhecido como "buoyancy" e é bastante entendido neste tipo de análise.

Um incoveniente intrínseco do equipamento de DSC com que nos deparamos foi a oscilação da curva no início do aquecimento que se deve ao processo de estabilização pela qual o aparelho procura pela linha de base. Isto faz com que no início da curva, qualquer sinal importante seja sobreposto por essa oscilação. Para contornarmos o inconveniente, procuramos iniciar o aquecimento a partir de temperatura inferior a 0°C para obtermos resolução a partir da região de temperatura ambiente.

As primeiras medidas obtidas desta maneira acusaram um pequeno pico endotérmico à aproximadamente 20°C, que a princípio indicaria algum evento térmico. Novos ciclos de aquecimento sobre a mesma amostra mostraram que o processo era de natureza reversível.

Porém, um cuidadoso processo de limpeza na câmara de aquecimento e nos suportes de amostra e referência, além da troca do cadinho de referência antes da medida eliminaram este sinal. Foi constatado que o cadinho de referência apresentava a superfície de contato com o suporte oxidado o que prejudicava a troca térmica entre cadinho e forno.

Observação direta do aquecimento de LAP mostra que o cristal começa a amolecer acima de 100°C e se funde entre 120°C e 140°C. Acima desta temperatura, forma-se um resíduo de substância pegajosa, viscosa e amarelada cuja composição não foi determinada ainda. A partir deste processo, ocorre a liberação de compostos voláteis que podem contaminar a câmara de DSC, o que não possibilitou que a varredura excedesse a temperatura de 100°C. Porém medidas de DTA (Differential Thermal

Analysis) e TG realizados por Mazunder *et al* [1] (Fig. 3.5) para temperaturas até 810°C concordam com nossos resultados considerando-se o limite até 100°C.

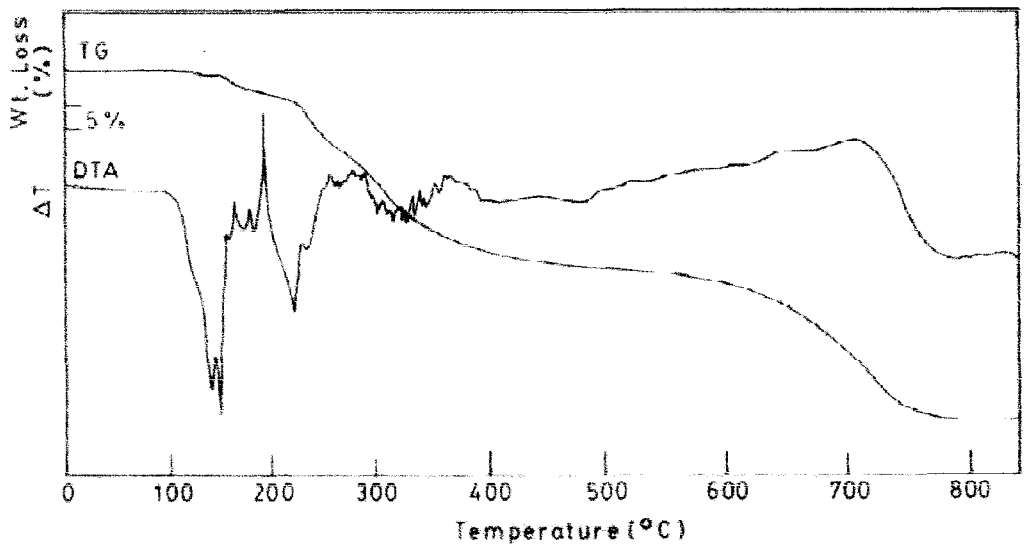


Fig. 3.5. Curvas TG (Thermogravimetry) e DTA (Differential Thermal Analysis) de cristal de LAP (Mazunder *et al* [15]).

Nossa análise de DTA foi realizada no intervalo entre a temperatura ambiente e 800°C usando um sistema TA Instruments DSC 2910 com módulo 1600 DTA. A taxa de aquecimento foi de 10°C/min em atmosfera inerte de nitrogênio. O gráfico da Fig. 3.6 mostra todo o resultado da análise que está plenamente em acordo com a referência [14]. Iniciando-se à temperatura de 30°C o primeiro pico endotérmico ocorre ao redor de 130-140°C. Com toda certeza ela está associada com a fusão do LAP. Nota-se que seu início ocorre logo após 120°C continuando até cerca de 160°C. Como nesta técnica a velocidade de aquecimento é o parâmetro controlado, a largura deste pico pode ser

resultado do compromisso entre varredura e inércia de transformação. Isto, no entanto, não é muito relevante para nossa análise. A partir deste ponto, temos uma série de outros picos à temperaturas mais altas que ocorrem já na massa fundida e que certamente estão associadas à mudanças químicas seguidas de evolução gasosa, decomposicão, perda excessiva de água, etc. O pico de fusão, mais relevante, está mostrado na Fig. 3.7. Já a região de temperaturas onde a amostra é comprovadamente sólida está mostrado na Fig. 3.8.

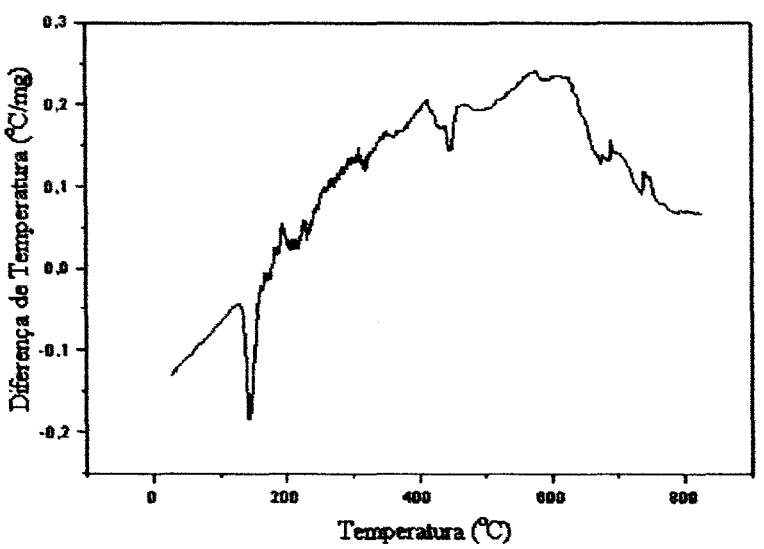


Fig. 3.6. Curva DTA (Differential Thermal Analysis) de cristal de LAP.

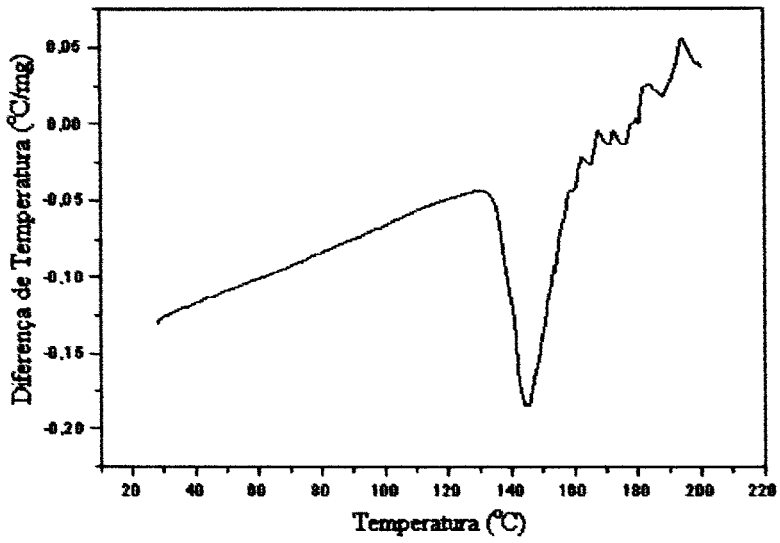


Fig. 3.7. Curva DTA de cristal de LAP detalhando pico endotérmico de fusão.

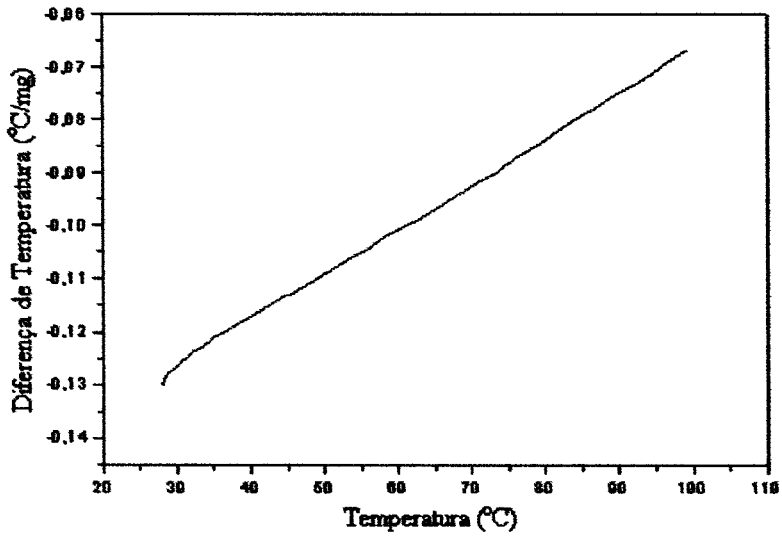


Fig. 3.8. Curva DTA de cristal de LAP para temperaturas abaixo do ponto de fusão.

O resultado principal é que até 100°C não se observa grandes variações. Após a fusão que é seguida por inúmeras alterações, não se pode garantir que o material possa recuperar sua constituição inicial após aquecimento muito acima de sua fusão.

3.2. Absorção Óptica

3.2.1. Técnica de Absorção Óptica

Absorção óptica é uma das técnicas experimentais mais usadas para obter-se as propriedades da matéria. Do amplo espectro de radiação eletromagnética, a absorção óptica é mais comumente conhecida como aquela estudada no intervalo do ultravioleta no vácuo ao infravermelho distante, isto é de 10 nm à 300 μm. Entende-se por absorção óptica como o fato que corresponde ao decréscimo da intensidade de radiação eletromagnética ao tentar atravessar um meio material. Diversos fenômenos físicos ocorrem durante a interação da radiação com a matéria e que conseqüentemente contribuem para esse decréscimo na intensidade da radiação. Os principais fenômenos são os inerentes ao meio, mais tipicamente relacionados com as transições eletrônicas, vibracionais e rotacionais que o material constituído possui, seja proveniente de impurezas ou mesmo do meio hospedeiro.

O acoplamento da constituição eletromagnética da radiação com a constituição eletrônica da matéria é um tema fascinante e relevante mas que pode ser encontrado em inúmeras fontes, não sendo aqui discutida.

Radiação infravermelha de frequências abaixo de 10^5 nm é tipicamente absorvida e convertida por uma molécula orgânica em energia molecular de rotação. Esta absorção é quantizada, portanto o espectro molecular de rotação consiste de linhas discretas.

Radiação infravermelha na faixa de cerca de 10^3-10^5 nm é absorvida e convertida por uma molécula orgânica em energia molecular de vibração. Esta absorção é também quantizada, mas o espectro vibracional aparece como bandas ao invés de linhas porque

uma única mudança de energia vibracional é acompanhada por um número de mudanças de energias rotacionais. A freqüência ou comprimento de onda de absorção depende das massas relativas dos átomos, a constante de força das ligações e da geometria dos átomos.

Assim como num sólido, grupos específicos podem localizar-se em diferentes vizinhanças, os picos vibracionais são normalmente alargados numa região ampla de frequências.

Absorção molecular nas regiões ultravioleta e visível do espectro dependem da estrutura eletrônica da molécula. Absorção de energia é quantizada, resultando na elevação dos elétrons nos orbitais dos estados fundamentais para orbitais mais energéticos dos estados excitados. Aqui também há um alargamento devido aos inúmeros campos ligantes presentes no material.

3.2.2. Procedimento

O espectrofotômetro utilizado foi o Cary-17, de duplo feixe, sendo um para a referência e outro para a amostra e pode ser utilizado no intervalo espectral de 190 a 2500nm. O cristal de LAP com faces polidas foi fixado num suporte aquecedor e foram obtidas curvas de absorção à temperatura ambiente e sob aquecimento.

3.2.3. Resultados

O espectro de absorção do cristal de LAP à temperatura ambiente e quando aquecido à 70°C, na faixa de comprimentos de onda compreendido entre 200 - 1900 nm é mostrado a seguir:

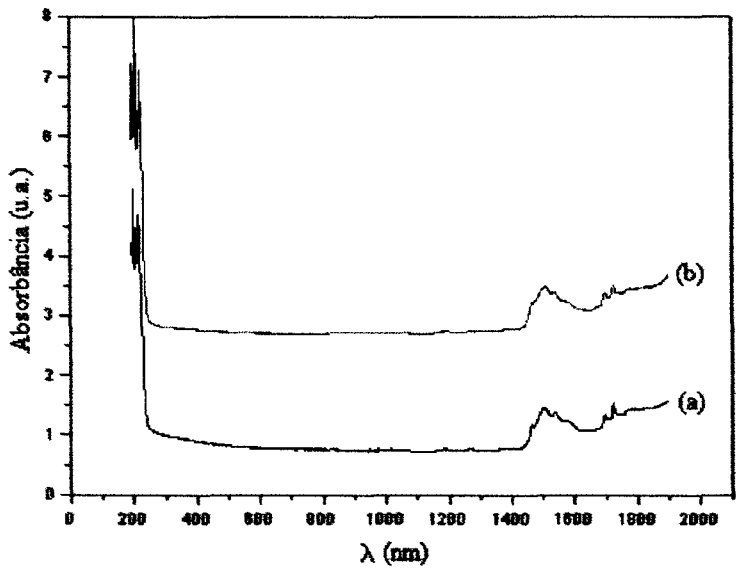


Fig. 3.9. Espectro de absorção de cristal de LAP à temperatura ambiente 23°C (a); e à 70°C (b).

Observa-se que ressonâncias dos elétrons π do grupo carboxilato (COO^-) ocorrem aproximadamente em 230 nm, o que explica a intensa absorção abaixo deste comprimento de onda, enquanto absorções devido a modos vibracionais iniciam-se a partir de 1400 nm. Entre estes dois extremos, estes cristais podem ser utilizados em aplicações de converção de freqüência com alta eficiência, pois não há mecanismos internos de absorção de energia. Nota-se que não ocorrem mudanças significativas nas curvas de absorção quando o cristal é submetido ao aquecimento, mostrando uma boa estabilidade estrutural à temperatura de 70°C.

Os picos associados à vibrações na região de 1300 à 1800 nm estão mostrados em detalhes na Fig. 3.10. À temperatura de 70°C, esta região espectral é preservada de forma completa.

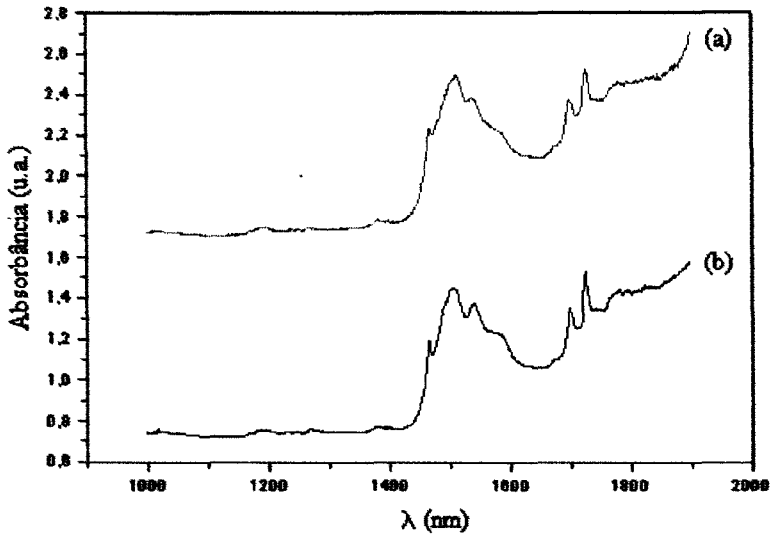


Fig. 3.10. Espectro de absorção de cristal de LAP à 23°C (a); e a 70°C(b) detalhando a região do infravermelho.

Temperaturas a partir de 100°C, o cristal começa a amolecer e funde à aproximadamente 130°C. Neste ponto ele ainda permanece totalmente transparente, porém algumas horas depois, mantido à mesma temperatura, torna-se pegajoso e viscoso de coloração amarelada. No caso da L-arginina pura, a fusão ocorre à cerca de 220-230°C e o amarelamento ocorre simultaneamente à fusão.

Para tentar determinar possíveis alterações responsáveis pela coloração, foram feitas medidas de absorbância em um espectrofotômetro Hitachi U-3210 para o cristal de

LAP fundido, tanto transparente quanto amarelado, e também para L-arginina pura e fundida, todas dissolvidas em solução aquosa. As curvas são apresentadas a seguir:

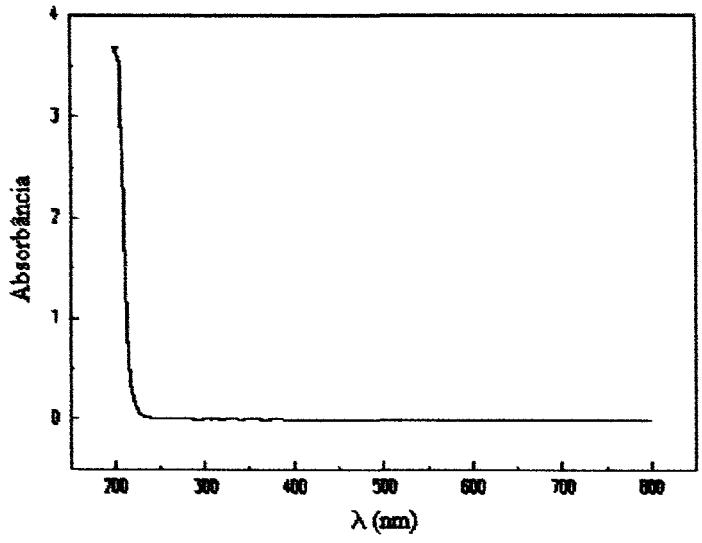


Fig. 3.11. Espectro de absorção de L-arginina pura em solução aquosa; referência: H_2O; concentração: 1,63 mg/ml.

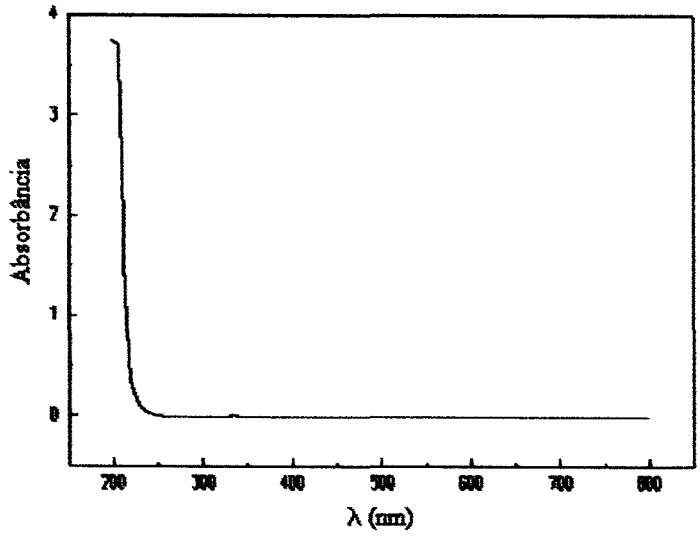


Fig. 3.12. Espectro de absorção de cristal de LAP fundido transparente em solução aquosa; referência: H_2O.

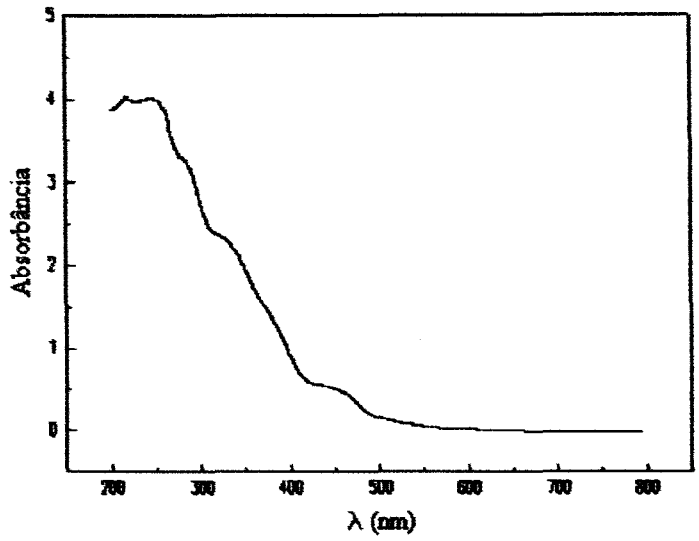


Fig. 3.13. Espectro de absorção de L-arginina pura fundida amarela em solução aquosa; referência: H_2O; concentração: 1,63 mg/ml.

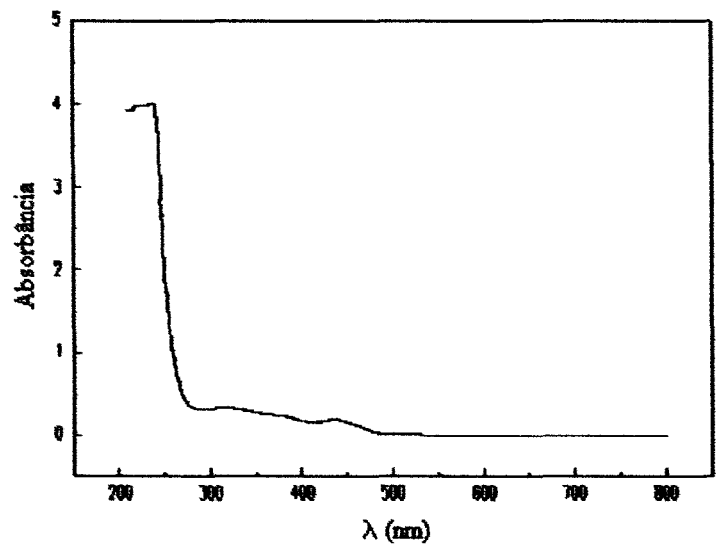


Fig. 3.14. Espectro de absorção de cristal de LAP fundido amarelo em solução aquosa; referência: H_2O.

Observa-se que tanto as curvas de absorção para a L-arginina pura quanto para o LAP fundido transparente apresentam exatamente o mesmo perfil, com forte absorção

abaixo de 230nm aproximadamente. Esta parte do espectro é bastante semelhante ao do cristal de LAP, sugerindo que a absorção se deve ainda à ressonâncias no grupo carboxilato e, portanto, não houve decomposição química ou alteração na unidade básica.

As curvas correspondentes à L-arginina fundida e LAP fundido amarelados, possuem em comum dois picos à 320nm e 440nm aproximadamente. Provavelmente são devidos à formação de nitro-compostos resultantes da oxidação dos grupos guanadyl, que dão a coloração amarelada ao material fundido. Assim, é possível supor que a coloração amarelada observada após a fusão do LAP deva-se à formação de nitro-compostos, sendo conseqüência de reação química com oxigênio.

3.3. Espectrometria de Massa

Para a detecção de gases evolventes durante o aquecimento, existe a possibilidade do uso do chamado EGA – Evolved Gas Analyser acoplado a um módulo de análise térmica. Este equipamento é capaz de determinar as espécies específicas que evolvem de um material sob aquecimento. Existem dois métodos largamente utilizados para EGA devido à sua habilidade em detectar e analisar a maioria dos gases, o espectrômetro de infravermelho por transformada de Fourier e o espectrômetro de massa. O primeiro apesar de ser mais simples e versátil que o último, tem menor sensibilidade.

Apesar da maior sensibilidade, a interface do espectrômetro de massa com o módulo termoanalítico é geralmente complicado devido à diferença de pressões de operação entre os dois módulos.

Para este tipo de medida, seria necessário um módulo de DSC ou DTA acoplado à um espectrômetro de massa em que ambos os módulos trabalhem em vácuo para que a interface seja simplificada. Na ausência de um sistema deste tipo bastante complexo e caro pode-se realizar medidas separadas de espectroscopia de massa, como ocorreu para nosso caso.

3.3.1. O Espectrômetro de Massa

A espectrometria de massa é única entre os métodos de análise espectrométricos moleculares tanto em termos de princípio em que é baseado quanto da instrumentação requerida para realizar os experimentos.

As técnicas comuns usadas para análise de moléculas, são o infra-vermelho, ultravioleta/visível e espectrometria por ressonância magnética nuclear. São todos baseados no mesmo princípio básico, de que moléculas existem num nível de energia do estado fundamental e quando irradiados com radiação eletromagnética de freqüência correta, se a radiação eletromagnética for absorvida, a molécula é promovida para um nível de energia de estado excitado. Absorção de radiação infra-vermelha é acompanhada por mudanças vibracionais dentro da molécula e a absorção de radiação ultravioleta ou visível é acompanhada por excitação eletrônica. Em espectrometria por ressonância magnética nuclear, quando as moléculas são colocadas num campo magnético e irradiadas com ondas de rádio, a absorção de energia é acompanhada por mudanças nos estados de energia do spin nuclear. Portanto, em todos esses métodos a radiação eletromagnética é absorvida para excitar a molécula. Em cada caso, a molécula retornará

eventualmente ao seu nível de energia do estado fundamental e o processo pode ser repetido. Essas formas de espectrometria são portanto métodos não-destrutivos de análise.

Na espectrometria de massa, moléculas são ionizadas e estes íons são posteriormente examinados em detalhe. Uma vez formados os íons, não se pode reverter o processo e recuperar a amostra. Espectrometria de massa é então um modo de análise destrutivo.

Na ionização de moléculas num espectrômetro de massa, quase que invariavelmente são formados íons positivos simplesmente removendo um elétron da molécula original. Para uma molécula M o processo pode ser representado pela equação:

$$M \rightarrow M^{+} + e$$

O íon M^{+} é conhecido como o íon molecular. Duas das mais importantes propriedades de um íon são sua carga (z) e sua massa (m). O espectrômetro de massa mede a razão entre a massa e a carga (m/z) dos íons. Todas as vezes em que íons são formados com uma carga positiva, z será +1 e portanto a razão entre massa e carga será equivalente à massa do íon. A massa do íon está relacionada à massa molecular relativa da molécula. Na prática, mesmo os espectrômetros de massa mais acurados não são capazes de medir num grau de precisão capaz de distinguir a massa do íon da massa da molécula correspondente, portanto as massas dos íons moleculares determinados por espectroscopia de massa podem ser diretamente relacionados com as massas moleculares das moléculas que lhes deram origem.

Um tipo comum de analisador de massa é chamado de analisador quadrupolo. Consiste de dois pares de cilindros precisamente ajustados paralelamente, conforme mostrado na Fig. 3.15(i).

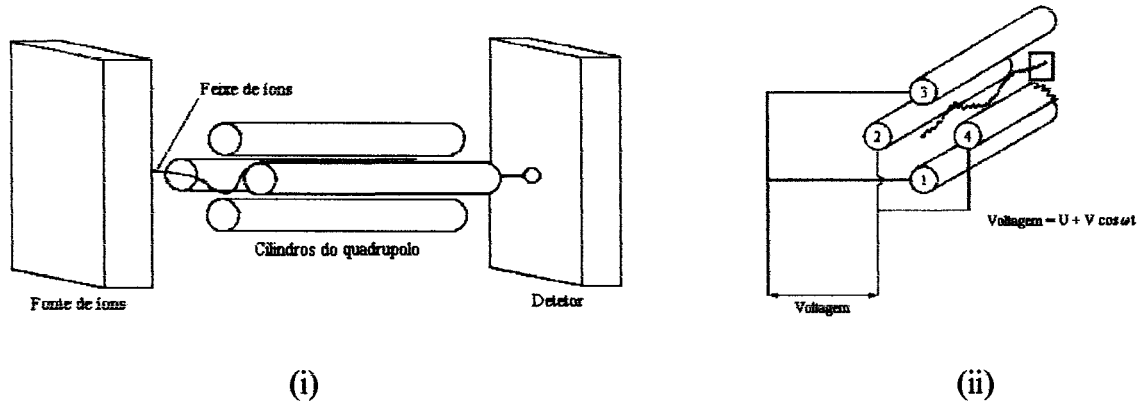
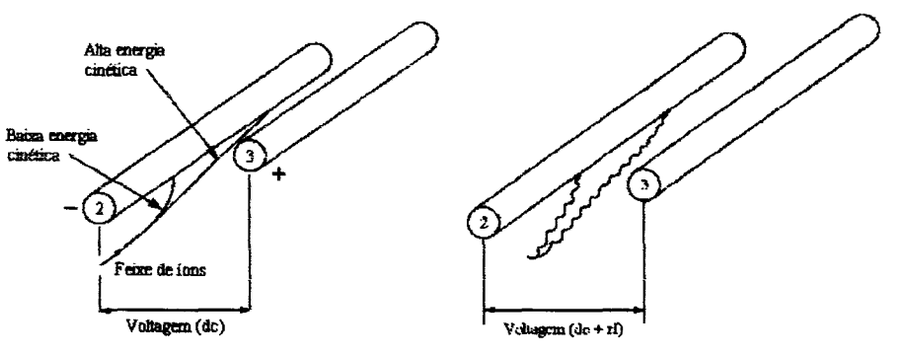


Fig. 3.15. (i) arranjo dos cilindros num analisador de massa de quadrupolo; (ii) conexão elétrica entre os cilindros de um analisador de massa de quadrupolo.

Íons são formados e acelerados até o analisador utilizando uma voltagem de aceleração muito baixa. O arranjo das conexões elétricas dos cilindros é mostrado na Fig. 3.15(ii). Uma componente de tensão dc, U, e uma componente de rádio-frequência, V.cosωt, são aplicados nos cilindros adjascentes. Cilindros opostos são conectados eletricamente.

Examinando-se um par de cilindros, 2 e 3 da Fig. 3.16(i) e assumindo inicialmente que são conectados apenas com a componente dc, se o cilindro 3 tem potencial positivo em relação ao cilindro 2, os íons positivos serão atraidos pelo cilindro 2, e os de menor energia cinética serão defletidos mais facilmente. Considerando-se agora

o efeito da componente rf, esta consiste efetivamente de uma fonte ac com frequência de 10^8 Hz. Suponhamos que apenas o campo rf esteja conectado aos cilindros 2 e 3. Os íons positivos sentirão atração pelo cilindro 2 quando a polaridade do rf for o mesmo da Fig. 3.16(i) e atração pelo cilindro 3 quando a polaridade for reversa. Esta mudança na polaridade ocorre a uma taxa muito elevada e adicionada a um potencial dc fixo, os íons seguem um caminho errático como mostrado pela Fig. 3.16(ii).



(i) (ii)

Fig. 3.16. (i) deflexão de íons entre cilindros sob uma diferença de potencial fixa; (ii) deflexão de íons entre cilindros sob diferença de potencial variável.

A mesma tensão dc e campo rf são aplicados aos cilindros 1 e 4 simultaneamente aos cilindros 2 e 3. A conecção dc é feito de modo que 4 esteja com potencial negativo em relação a 1, mas o campo rf à 1 e 4 está 180° defasado em relação ao aplicado em 2 e 3. Efetivamente os íons seguem uma trajetória oscilante entre os cilindros. Para cada par de tensão dc e rf, somente íons com energia cinética específica passam diretamente por entre os cilindros em direção ao outro lado, como mostrado na Fig. 3.15(ii). Todos os

outros íons colidem com os cilindros. Se tanto a tensão dc como o campo rf forem variados de modo que a razão entre eles seja constante, íons com diferentes razões de massa e carga passam entre os cilindros e atingem o detetor. Devido a essa ação de filtragem, este tipo de analisador de massa é frequentemente chamado de filtro de massa de quadrupolo.

3.3.2. Procedimento

Um pequeno cristal de LAP foi colocado no interior de um vaso de aço inoxidável, contendo em seu interior um suporte de cobre ligado à uma resistência elétrica onde foi fixado o cristal e um termopar chromel-alumel. Esta resistência tem por função aquecer a amostra e o termopar medir sua temperatura. Antes da montagem do aparato, o vaso foi desmontado e cuidadosamente lavado com acetona e enxaguado com água destilada para assegurar que a contaminação por resíduos de outros compostos fosse minimizada.

O vaso foi acoplado ao sistema de vácuo do espectrômetro de massa Ametek Dycor Quadrupole Gas Analyzer MA100 composto de uma bomba mecânica e uma bomba turbomolecular. O processo de obtenção do vácuo teve a duração total de 21 dias, 17 dos quais fazendo-se "bakeout" aquecendo-se gradualmente o vaso até temperatura de cerca de 50°C. O "bakeout" visa promover a desorção de gases fisicamente ou quimicamente adsorvidos nas superfícies internas do vaso. Sem este processo não seria possível obter-se alto-vácuo requerido para a medida. O sistema utilizado tem uma altíssima resolução, sendo capaz de medir partes por bilhão de pressão parcial.

3.3.3. Resultado

Após uma varredura geral de gases detectados durante o aquecimento do LAP, observou-se que a evolução principal estava centrada nos gases H_2O, NH_3 e CO_2. Assim, nossa análise ficou confinada nestas moléculas. É possível que haja evolução de espécies mais pesadas após a fusão do LAP, porém não de forma significativa.

Os valores de pressão parcial dos gases evolventes detectados aquecendo-se o cristal de LAP a partir da temperatura ambiente até 190°C são mostrados no gráfico que segue.

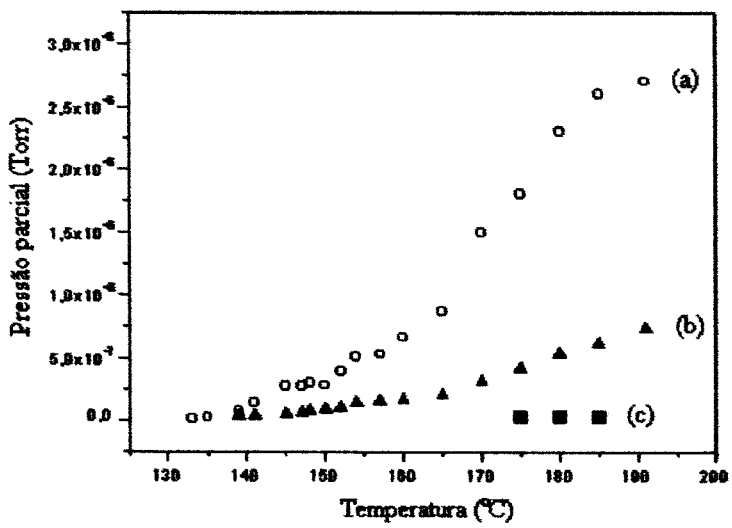


Fig. 3.17. Gases evolventes de cristal de LAP sob aquecimento; (a) H_2O; (b) NH_3; (c) CO_2.

Os valores de pressão parcial dos gases registrados no gráfico representam medidas em que foram subtraídos os valores de pressão parcial dos gases residuais do vaso e do sistema de vácuo (espectro de gases residuais de fundo).

É importante destacar que a formação de substâncias voláteis ocorre somente a partir de 130°C, quando ocorre o início da fusão do cristal. Como previsto por Mazumder *et al* [15], estas substâncias voláteis compõem-se de água, amônia e dióxido de carbono.

A estrutura de LAP pode ser representada como mostrada pela Fig. 3.18. Ela consiste de uma molécula de arginina na forma ionizada, um íon fosfato e uma molécula de água de hidratação.

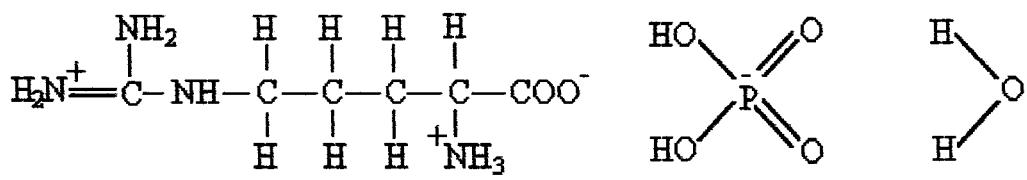


Fig. 3.18. Estrutura do LAP.

Provavelmente a amônia tem origem no grupo amino (NH_3^+) e o dióxido de carbono vem do grupo carboxilato (COO^-).

Para temperaturas abaixo de 100°C, não foi observada a liberação de nenhum gás dentro da sensibilidade que trabalhamos.

3.4. Ensaios de Microdureza e Ataque Químico

Ensaios mecânicos de dureza são importantes para a avaliação da fragilização dos materiais para que se adotem os devidos cuidados no manejo durante o processamento e fabricação dos dispositivos. É um importante indicativo da fragilização provocada pelo

aquecimento, estando intimamente ligado à forma com que o sólido se estrutura formando ligações químicas entre suas unidades básicas.

O ataque químico ou "etching" é uma ferramenta muito simples mas bastante versátil para se avaliar a perfeição dos cristais bem como sua resistência à agentes químicos. Além disso submetendo-se o material à ação direta de substâncias puras permite avaliar sua estabilidade química em regime acelerado.

Esta parte do trabalho consiste em obter-se um cristal de LAP que apresente ao longo de uma das dimensões um gradiente de temperaturas de tratamento térmico. Esta idéia é bastante similar ao do ensaio Jominy [16], bastante comum em metalurgia.

A idéia básica consiste em colocar as extremidades do cristal de LAP em contato térmico com dois corpos de temperaturas diferentes. Uma delas à temperatura de fusão do gelo e a outra à temperatura capaz de fundir o cristal, obtendo-se desta forma uma enorme variação térmica numa única amostra.

3.4.1. Preparação da Amostra

Um cristal de LAP foi cortado transversalmente nas suas extremidades; na base onde se localiza a semente para eliminar a região de alta concentração de defeitos e a parte superior para eliminar as diversas faces naturais de crescimento, obtendo-se duas faces planas nestas extremidades. Estas faces foram desbastadas de modo a ficarem perpendiculares às faces laterais do cristal. O comprimento total do cristal foi de 10 mm.

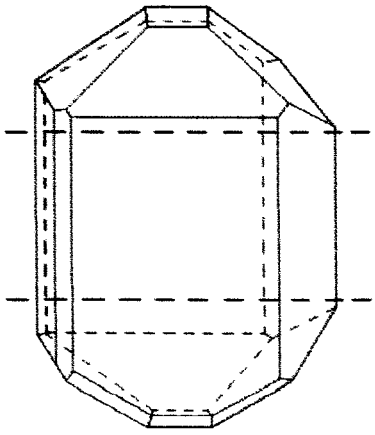


Fig. 3.19. Cristal de LAP que foi cortado transversalmente nas extremidades superior e inferior como indicado pelas linhas tracejadas.

Foi construído um pequeno aparato que consiste de uma base de cobre ligada à uma resistência elétrica e uma caixa de cobre, conforme mostrado pela Fig. 3.20.

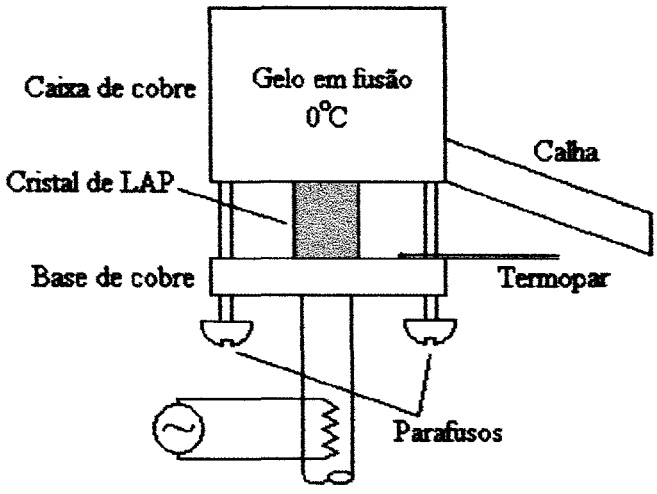


Fig. 3.20. Aparato para tratamento térmico em cristal de LAP.

O cristal de LAP foi posicionado de modo que uma das faces desbastadas fique em contato com a base aquecida e a outra com a caixa de cobre resfriada. O resfriamento foi obtido colocando-se gelo em fusão na caixa de cobre e o excesso de água foi drenado através de um pequeno orifício e uma calha.

A base foi aquecida vagarosamente até que ocorresse a fusão do cristal em uma das extremidades, atingindo uma temperatura máxima de 202°C, mantendo-se sempre a outra extremidade à 0°C. Como resultado, foi obtido uma amostra que apresenta regiões de diferentes temperaturas de tratamento térmico, desde a temperatura de 0°C até a fusão. Depois de resfriado, este cristal foi embutido em resina para lhe conferir maior estabilidade mecânica nas medidas de microdureza.

A transmissão de calor ocorre por condução e assumindo que a troca térmica da superfície lateral do cristal com o ambiente seja desprezível, a corrente térmica independe da posição ao longo da extensão longitudinal do material e, conseqüentemente, a distribuição de temperaturas ao longo desta dimensão é aproximadamente linear o que nos permite fazer uma estimativa da distribuição de propriedades para várias temperaturas de tratamento térmico em função da posição.

3.4.2. Ensaios de Microdureza

O teste de microdureza é um método de identação para medir a dureza de um material numa escala microscópica. Um identador de diamante de precisão é imprimido no material à cargas a partir de 15 até 1000 gf. O comprimento da impressão, medido microscopicamente, e a carga de teste são utilizados no cálculo do valor de dureza. As

identações são feitas usando-se um identador piramidal de base quadrada para a escala de dureza Vickers ou um identador de forma romboédrica alongada no caso de escala de dureza Knoop. As impressões de dureza podem ser precisamente localizadas com o microscópio para a realização de ensaios em amostras microscópicas.

A possibilidade de se obter impressões microscópicas permite a determinação da dureza de amostras muito pequenas ou até mesmo de grãos monocristalinos. Permite também o ensaio em materiais muito frágeis ou duros porque a penetração reduzida não provoca fissuras no material, o que não seria possível em durômetros convencionais.

3.4.3. Procedimento

O equipamento utilizado foi o mhp 160 Microhardness Tester. Para todas as medidas de microdureza em cristal de LAP foram utilizadas carga de 20 g no penetrador, visto que cargas menores produzem impressões muito pequenas sendo difícil medir a diagonal com precisão, provocando erros no ensaio. Cargas maiores provocam fissuras no material junto às impressões, não sendo possível definir as arestas para a medida da diagonal. O tempo de manutenção da carga foi de cerca de 18 segundos.

O cristal de LAP embutido em resina foi cortado e desbastado obtendo-se as faces com o cristal exposto e a base paralelas. A superfície do cristal foi devidamente polida de modo a permitir a resolução da impressão através do microscópio. A forma da impressão é um losango regular, e pela média *d* das duas diagonais obtém-se a microdureza Vickers conforme a expressão seguinte:

$$MHV = \frac{1854{,}4P}{d^2} kg/mm^2 ,$$

onde P é a carga aplicada em gramas e d a média das diagonais em micra.

Após todo o processo de tratamento térmico do cristal descrito acima e depois de resfriado à temperatura ambiente, foram realizadas medidas de dureza ao longo da direção do gradiente de temperaturas de tratamento térmico à intervalos de 0,2 mm entre impressões. Para cada uma destas medidas foram consideradas nove impressões e tomadas a média aritmética para o cálculo dos valores de dureza.

Foi também realizado medidas de microdureza em função da temperatura em outro cristal de LAP submetido ao aquecimento direto. Novamente foram consideradas nove impressões e tomadas a média aritmética para cada valor medido.

Os resultados estão mostrados nas Fig. 3.21 e 3.22.

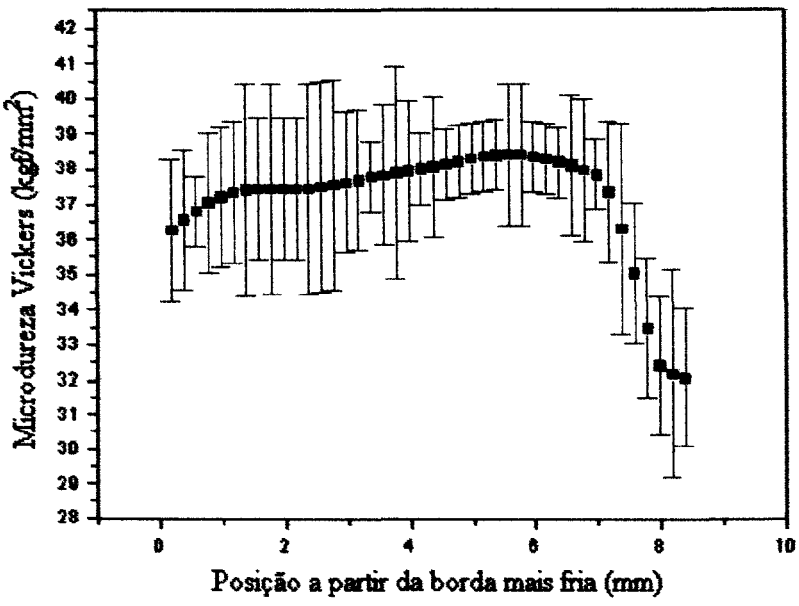


Fig. 3.21. Microdureza Vickers ao longo do cristal de LAP onde cada posição corresponde à uma temperatura de tratamento térmico. O máximo valor de dureza ocorre à temperatura correspondente à cerca de 120°C.

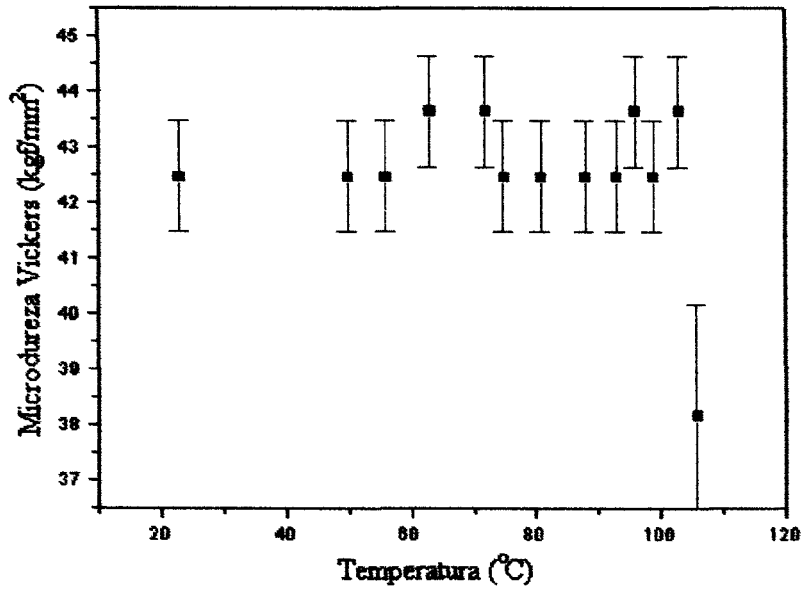


Fig. 3.22. Microdureza Vickers em função da temperatura de cristal de LAP submetido ao aquecimento.

O sensível aumento observado na dureza com a temperatura antes da fusão pode advir de uma maior mobilidade de defeitos que ancorando-se em outros defeitos levam a um tipo de encruamento, aumentando a dureza. Acima de 100°C, já encontra-se muito próximo da fusão e a mobilidade atômica permite rápida recuperação das deformações levando à queda da dureza.

Observa-se que para o cristal tratado termicamente com gradiente de temperaturas, há um decréscimo contínuo da dureza próximo às regiões da extremidade onde ocorreu a fusão, mais especificamente a partir de 140°C. Por outro lado, quando a dureza é medida em função do aquecimento contínuo do cristal , ocorre queda brusca da dureza entre 103 e 106°C. Não ocorre mudança significativa de dureza para temperaturas abaixo de 100°C.

Mesmo antes do processo de fusão ocorrer, há um amolecimento do material a partir de aproximadamente 100°C. Se o cristal for submetido à temperaturas próximas a esta, mesmo em pequenas regiões da superfície provocadas por pulsos curtos de lasers de alta intensidade, acabam gerando sítios altamente tensionados que resultam na fragilização do material.

Este ensaio nos permite verificar a boa estabilidade mecânica do material até 100°C. Acima disto, mesmo não tendo ainda atingido a fusão, há perda considerável das propriedades mecânicas. Isto pode vir a ser um problema em aplicação onde pulsos curtos de luz com alta intensidade podem promover um aquecimento excessivo localmente levando a pequenas regiões de fragilidade que funcionam como centro de nucleação de falhas mecânicas como trincas, fissuras, etc.

3.4.4. Ataque Químico para Exame Microscópico

A técnica de "etching" é um método muito simples mas bastante elegante para avaliar a perfeição de cristais.

Normalmente, uma cuidadosa preparação da superfície é necessária para revelar detalhes da microestrutura. A superfície da amostra deve ser previamente desbastada e polida. A microestrutura é revelada por um tratamento da superfície utilizando-se um reagente químico apropriado num processo denominado "etching".

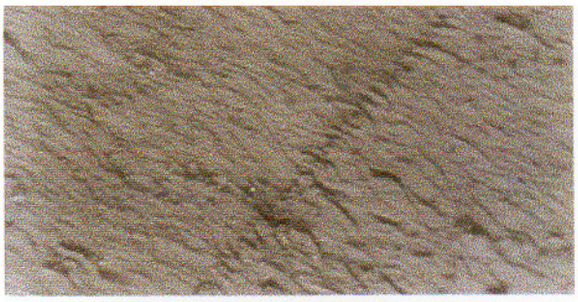
No caso do cristal de LAP, quando submetido ao "etching" usando-se água como reagente por exemplo, os sítios correspondentes aos defeitos se dissolvem numa taxa maior do que em outras regiões. Isto cria figuras de ataque ou "etch pits" que são discerníveis através de um microscópio óptico porque estes sítios refletem luz num ângulo diferente das outras regiões.

3.4.5. Procedimento e Resultado

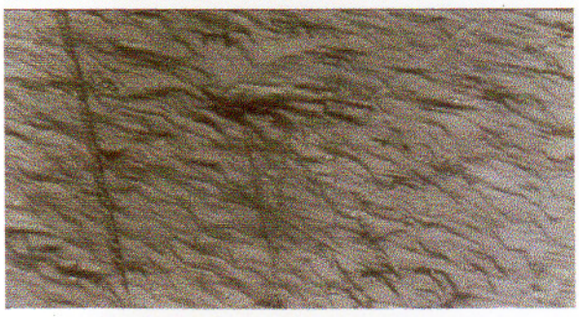
Utilizando-se a mesma amostra de cristal de LAP submetido à tratamento térmico com gradiente de temperaturas e após resfriada à temperatura ambiente, a superfície foi devidamente polida e mergulhada em uma mistura de etanol e água na proporção de 1:1 durante 30 segundos.

De acordo com Sangwal et al [17], o critério principal para formação de "etch pits" em sítios com deslocações é a solubilidade do cristal no reagente. Portanto, os solventes utilizados para o crescimento dos cristais, neste caso a água para cristais de LAP, podem ser utilizados como reagentes para revelar deslocações. O exame da

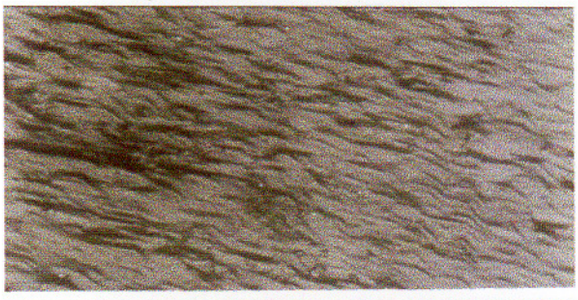
superfície foi feito através de um microscópio metalográfico Carl Zeiss Neophot 21. Os padrões observados são mostrados na Fig. 3.23. Não são propriamente figuras de ataque já que o plano considerado não corresponde à planos naturais de crescimento onde é possível observar-se as extremidades de deslocações.



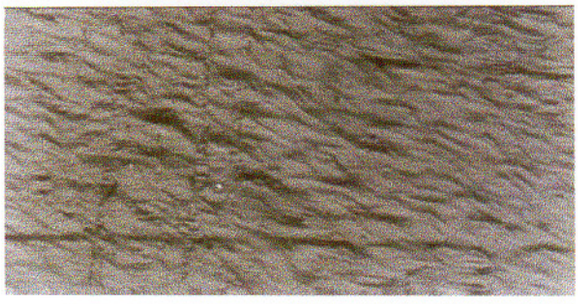
Posição: extremidade mais fria: ~0°C



Posição: 3mm da extremidade mais fria: ~60°C



Posição: 6 mm da extremidademais fria: ~120°C



Posição: 8 mm da extremidade mais fria: ~160°C (região que sofreu fusão).

Fig. 3.23. Fotomicrografias da superfície de cristal de LAP com ataque químico em etanol/água 1:1 para diferentes temperaturas de tratamento térmico. Aumento: 1000x.

Observa-se que ocorre aumento na intensidade de dissolução na superfície em função do aumento da temperatura de tratamento térmico, ocorrendo um máximo

próximo e abaixo da temperatura de amolecimento e diminuindo na região que sofreu fusão.

Deslocações surgem devido a tensões térmicas que ocorrem durante o tratamento térmico. Além disso, durante o aquecimento ocorre movimentação das deslocações e consequente interação mútua bem como com outros defeitos, que acabam reduzindo a mobilidade das deslocações que se acumulam. Este acúmulo se dá até o ponto em que ocorre a fusão, quando deixa de existir a estrutura cristalina dando lugar à estrutura amorfa e consequentemente reduzindo a presença de defeitos.

É importante destacar que um dos fatores que determinam o limiar de dano mais baixo em cristais é a presença de defeitos. O aumento da temperatura contribui para o aumento da densidade de deslocações em determinadas regiões que passam a atuar como centros absorvedores de radiação.

3.5. Propriedades Deteriorativas

3.5.1. Solubilidade

Para verificar qualitativamente o efeito de certos compostos em relação à reatividade química do material, pequenas amostras de cristal de LAP foram submetidas a banhos em diferentes substâncias para verificarmos sua solubilidade.

3.5.2. Procedimento

Colocou-se uma pequena amostra de cristal de LAP em diferentes recipientes contendo água, metanol, etileno-glicol e etanol, medindo-se a massa de cristal em função do tempo de imersão através de uma balança analítica. Os resultados referentes à taxa aproximada de dissolução em cada uma das substâncias está apresentada na Tabela 3.1.

Água destilada	~1,38 mg/min
Etileno glicol	~0,66mg/h
Metanol	~0,12 mg/h
Etanol	Sem alteração da massa por 18 h

Tabela 3.1. Taxa aproximada de dissolução de LAP por diversas substâncias.

Como pode ser facilmente observado, o etanol é a substância que menos dissolve o cristal de LAP. Apresenta-se como meio lubrificante bastante adequado para processos de polimento deste cristal.

Sendo o etanol a substância que menos dissolve o cristal de LAP, diluiu-se com água destilada na proporção 1:1 para avaliarmos a solubilidade em água. O resultado obtido para o cristal de LAP e para o cristal de LAP fundido são mostrados nas Fig. 3.24 e 3.25. respectivamente.

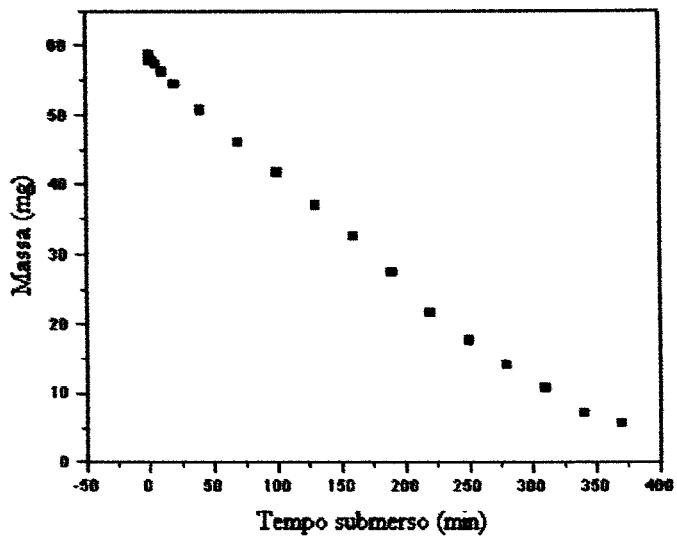


Fig. 3.24. Massa de cristal de LAP em função do tempo de imersão em etanol/água 1:1.

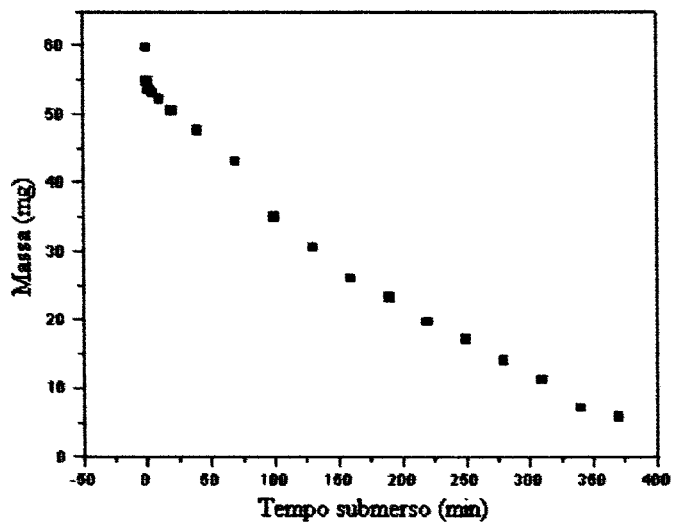


Fig. 3.25. Massa de cristal de LAP fundido em função do tempo de imersão em etanol/água 1:1.

A taxa de dissolução para o cristal de LAP é de cerca de 0,15 mg/min enquanto para o cristal fundido é ligeiramente menor, 0,14 mg/min.

Este é um processo difícil de ser modelado pois a dissolução ocorre na região da superfície que apresenta inúmeras irregularidades. No entanto, comparação das Fig. 3.24 e 3.25 mostra que para o material previamente fundido, no início há uma acelerada taxa de dissolução representada pela queda repentina inicial. Após este período, a velocidade de dissolução recupera-se e torna-se compatível ao cristal não submetido à fusão. Ao nosso ver, isto ocorre devido ao seguinte: ao fundir-se e resolidificar, a superfície do material fica exposta aos gases atmosféricos, principalmente O_2 e CO_2 criando compostos distintos principalmente na superfície. Estes compostos são dissolvidos mais rapidamente acelerando desta forma a velocidade de ataque. No entanto, após dissolução destas camadas iniciais o material exposto é parecido ao original e a velocidade de dissolução recupera-se. Este resultado é um indicativo importante de reação superficial diferenciada quando o material é aquecido acima da fusão.

3.6. Medidas de reflexão

Este experimento visa medir a diferença de reflectâncias entre os eixos γ e α da superfície de um cristal de LAP para diferentes temperaturas. Este procedimento tem por finalidade comparar as mudanças dos índices de refração da superfície em função da temperatura com os valores medidos por métodos convencionais no volume do cristal. Medidas anteriores não detectaram mudanças das propriedades no volume do cristal para temperaturas até próximas à fusão, este experimento tem como objetivo verificar se não ocorrem mudanças na superfície.

3.6.1. Procedimento

A montagem consiste de um suporte giratório de cobre fixado diretamente ao eixo de um "chopper". Este suporte é parcialmente envolto por um anel de cobre que fica em contato direto com uma resistência de níquel/cromo de 50 W em 220V ac. Este anel é ajustado de modo a acomodar uma folga suficiente para permitir que o suporte gire livremente, porém permita a troca térmica. Esta montagem permite o aquecimento do suporte mesmo que este esteja em movimento.

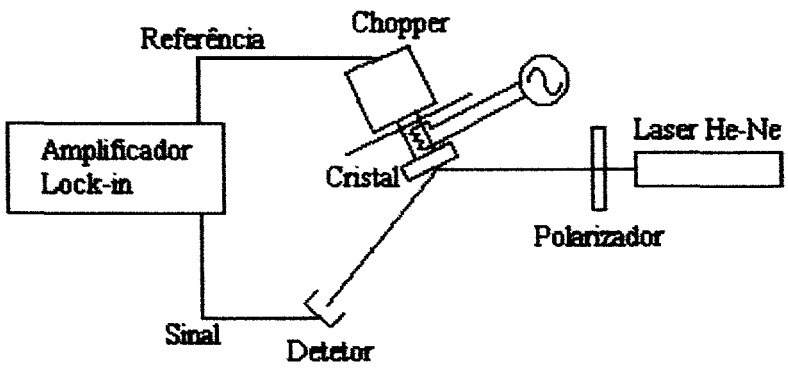


Fig. 3.26. Arranjo experimental para medida de refletividade

A temperatura do suporte é estimada através de uma tabela de calibração previamente determinada que relaciona a temperatura em relação a tensão aplicada à resistência. O cristal é fixado ao suporte giratório por meio de dois grampos flexíveis que garantem contato suficiente com a superfície de cobre para que ocorra troca térmica embora sem pressão excessiva que possa lascar o cristal.

A polarização adotada é a perpendicular ao plano de incidência e o ângulo de incidência foi fixado em 75 graus visto que teoricamente oferece o sinal de maior

intensidade, conforme demonstram os gráficos 3.27 e 3.28 gerados a partir das expressões obtidas através dos coeficientes de Fresnel e da lei de Snell:

$$R_s = \left\{ \frac{\cos\theta - n\left[1 - \frac{1}{n^2}(\operatorname{sen}\theta)^2\right]^{1/2}}{\cos\theta + n\left[1 - \frac{1}{n^2}(\operatorname{sen}\theta)^2\right]^{1/2}} \right\}^2,$$

$$\mathrm{R_p} = \left\{ \frac{\mathrm{n.cos\theta} - \left[1 - \frac{1}{\mathrm{n}^2}(\operatorname{sen}\theta)^2\right]^{1/2}}{\mathrm{n.cos\theta} + \left[1 - \frac{1}{\mathrm{n}^2}(\operatorname{sen}\theta)^2\right]^{1/2}} \right\}^2,$$

onde θ é o ângulo de incidência e n o índice de refração do cristal na direção considerada. A primeira expressão se refere à luz incidente com polarização s (perpendicular ao plano de incidência) e a segunda o caso da polarização p (paralela ao plano de incidência).

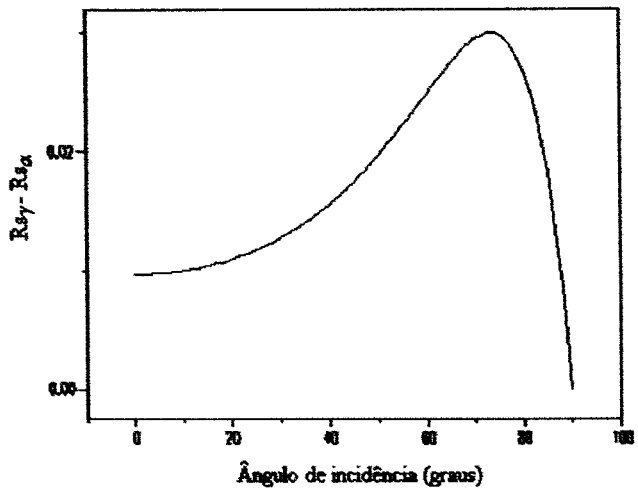


Fig. 3.27. Diferença de reflectâncias entre os eixos γ e α em função do ângulo de incidência para o feixe incidente com polarização s.

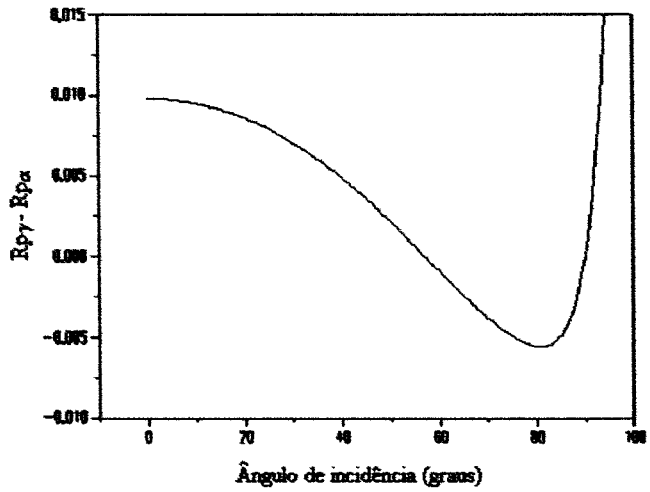


Fig. 3.28. Diferença de reflectâncias entre os eixos γ e α em função do ângulo de incidência para o feixe incidente com polarização p.

Observando-se os gráficos, nota-se que o maior valor de R_γ - R_α ocorre para a polarização s (perpendicular ao plano de incidência) e para um ângulo de incidência de 75°, resultando portanto em intensidade máxima a ser medida pelo detetor.

As amostras foram preparadas cortando-se os cristais de LAP na direção ortogonal ao eixo dielétrico β de forma que a superfície obtida contenha os eixos α e γ, direções que apresentam o menor e maior índice de refração respectivamente.

A calibração foi realizada utilizando-se como referência uma placa de vidro com uma das faces despolida para eliminar o feixe refletido pela superfície posterior. Neste caso o vidro sendo um material isotrópico, deve fornecer valor nulo para diferenças entre intensidades refletidas por qualquer dos eixos.

3.6.2. Resultados

Estes são os valores medidos para cristal de LAP para vários ciclos de aquecimento:

Sinal no Lock-in (mV)	Temperatura (°C)
0,44	25
0,44	56
0,44	25
0,41	56
0,43	25
0,44	56
0,44	25
0,46	56

Tabela 3.2. Diferenças entre intensidades entre os feixes refletidos pelos eixos γ e α do cristal de LAP.

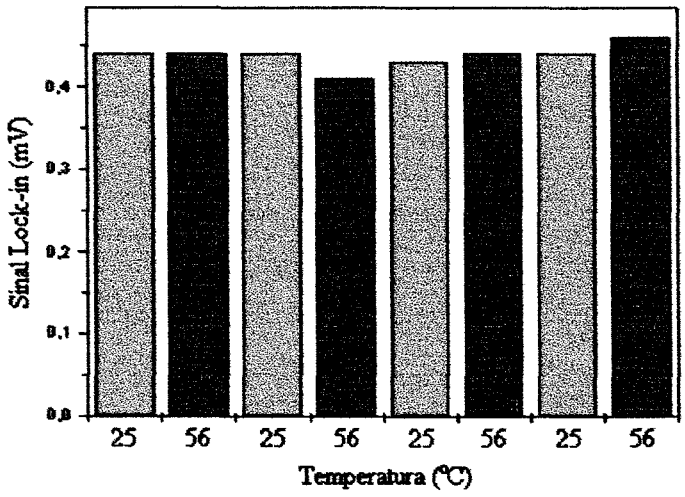


Fig. 3.29. Sinal no Lock-in para diversos ciclos de aquecimento em cristal de LAP.

De acordo com estes resultados, nota-se que não há mudança significativa nos valores das diferenças de intensidades entre os feixes refletidos pelos eixos γ e α do cristal quando este é aquecido. Esta observação sugere que não há mudanças relativas significativas entre n_γ e n_α na superfície do cristal quando aquecido.

CAPÍTULO 4

4. Conclusões

Cristais orgânicos em geral apresentam baixo ponto de fusão, sendo de suma importância o estudo do comportamento térmico para que se possa avaliar a adequação do material para possíveis aplicações como componentes ópticos não-lineares em dispositivos optoeletrônicos. Este trabalho consistiu de diversos ensaios para avaliar as características do cristal de LAP no que se refere à estabilidade térmica, mecânica e química.

Quanto à estabilidade térmica, medidas de DSC, DTA e TG mostram que o material é estável à temperaturas abaixo de 100°C. A curva DTA mostra que o cristal de LAP sofre uma transição endotérmica irreversível ao redor de 130°C associada à fusão. A coloração amarelada adquirida pelo material após a fusão é devida provavelmente à formação de nitrocompostos resultantes da oxidação do grupo guanadyl. Espectroscopia de massa revela que a evolução de gases e água ocorre somente a partir de 130°C, não sendo observada nenhuma liberação de gases abaixo desta temperatura, resultado este compatível com a análise térmica.

Com relação à estabilidade mecânica, ensaios de microdureza revelam que o material apresenta boa estabilidade até 100°C. Acima desta temperatura, mesmo abaixo do ponto de fusão, ocorre redução significativa da dureza que mesmo ocorrendo em pequenas regiões podem levar à fragilização do material. Exame microscópico da superfície revela que o aumento da temperatura promove a mobilidade das deslocações

que se ancoram em outros defeitos, aumentando a densidade de defeitos que provoca aumento da dureza do material.

No que tange a estabilidade química, dentre as substâncias utilizadas no ensaio, etanol é a substância que menos dissolve o cristal de LAP sendo assim um adequado lubrificante nos processos de polimento do material. Testes de dissolução em água mostram que apesar da ocorrência de reação superficial diferenciada do material fundido, a solubilidade deste material é semelhante ao do cristal não submetido à fusão.

Finalmente, medidas ópticas indicam que não há mudanças significativas da reflexão na superfície do cristal quando submetido à aquecimento abaixo de 100°C, o que sugere que não ocorrem mudanças nas propriedades ópticas superficiais.

Em síntese, conclui-se que o cristal de LAP mantém inalteradas suas propriedades até cerca de 100°C, apesar de fundir-se à temperatura ao redor de 130°C sendo este um processo irreversível. Portanto não é recomendado ultrapassar-se o limite de 100°C em processos onde o material esteja sujeito à altas temperaturas tais como durante seu processamento ou quando sujeito à radiação de alta intensidade.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. P. A. Franken, A. E. Hill, C. W. Peters and G. Weinrich, "Generation of Optical Harmonics", *Phys. Rev. Lett.* **7**, 118 (1961).
2. P. D. Maker, R. W. Terhune, M. Nisenoff, and C. M. Savage, "Effects of Dispersion and Focusing on the Production of Optical Harmonics", *Phys. Rev. Lett.* **8**, 21 (1962).
3. J. A. Giordmaine, "Mixing of Light Beams in Crystals", *Phys Rev. Lett.* **8**, 19 (1962).
4. D. Eimerl, "Electro-optic, Linear, and Nonlinear Optical Properties of KDP and its Isomorphs", *Ferroelectrics* **72**, 397, (1987).
5. A. Garito, R. Fang Shi, M. Wu, *Physics Today* **47**, 51 (1994).
6. M. Jiang, D. Xu, and Z. Tan, "A new phase matchable nonlinear optical crystal – L-arginine phosphate monohydrate (LAP)", *Acta Chimica Sinica*, **2**, p. 230, 1983.
7. D. Eimerl, S. Velsko, L. Davis, F. Wang, G. Loiacomo and G. Kennedy, "Deuterated L-Arginine Phosphate: a New Efficient Nonlinear Crystal", *IEEE J. Quantum Electron.* **QE-25** 179 (1989).
8. K. Aoki, K. Nagano and Y. Iitaka, "The Crystal Structure of L-Arginine Phosphate Monohydrate", *Acta Cryst.*, **B27**, 11, (1971).
9. B. A. Fuchs, C. K. Syn, and S. P. Velsko, "Diamond Turning of L-arginine Phosphate, a New Organic Nonlinear Crystal", *Applied Optics*, **28**, 4465 (1989).
10. D. V. Magalhães, "Caracterização Eletroóptica de Cristais Orgânicos", Dissertação de Mestrado, IFSC-USP (1998).

11. L. Misoguti, "Caracterização Óptica de Cristais Orgânicos de L-Alanina, L-Treonina e L-Lisina", Texto para Qualificação de Doutorado, IFSC-USP (1998).

12. B. A. Fuchs, C. K. Syn and S. P. Velsko, "Diamond turning of L-arginine phosphate, a new organic nonlinear crystal", *Applied Optics*, **28**, 20, (1989).

13. J. F. Carvalho, A. C. Hernandes, F. D. Nunes, L. B. O. A. de Moraes, L. Misoguti, S. C. Zilio, "LAP single crystal growth free of microorganisms by an accurately controlled solvent evaporation technique", *Journal of Crystal Growth*, **173**, 487 (1997).

14. L. B. O. A. de Moraes, "Crescimento de cristais orgânicos e avaliação de sua qualidades para aplicação em óptica não linear", Dissertação de Mestrado, IFSC-USP (1998).

15. A. Mazumder, T. Kar, and S. P. Sen Gupta, Infrared Spectroscopy and Thermal Studies of As-Grown L-Arginine Phosphate Monohydrate Crystals", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **34**, 5717 (1995).

16. A255-96 Standard Test Method for End-Quench Test for Hardenability of Steel, American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, PA. (1999).

17. K. Sangwal, S. Veintemillas-Verdaguer, J. Torrent-Burgués, "On the formation of dislocation etch pits on L-arginine phosphate monohydrate single crystals", *Journal of Crystal Growth*, **154**, 364 (1995).

18. Materials Science and Technology – A Comprehensive Treatment, Edited by R. W. Cahn, P. Haasen, E. J. Kramer, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, Germany (1992).

19. R. M. Silverstein, G. C. Bassler, T. C. Morrill, Spectrometric Identification of Organic Compounds, John Wiley & Sons, Inc. (1991).

20. J. L. McNaughton and C. T. Mortimer, Differential Scanning Calorimetry, Perkin-Elmer, Reprinted from "IRS; Physical Chemistry Series 2, 1975, Volume 10", Butterworths, London

21. R. Davis, M. Frearson, F. E. Prichard, Mass Spectrometry – Analytical Chemistry by Open Learning, John Wiley & Sons (1987).

22. G. W. Fynn and W. J. A. Powell, Cutting and Polishing Optical and Electronic Materials, Adam Hilger (1988).

23. W. D. Callister Jr., Materials Science and Engineering – An Introduction, John Wiley & Sons, Inc. (1994).