



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
DEPARTAMENTO DE FÍSICA – CCEN
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

MARIO BARBOSA MONTEIRO

**TRANSIÇÕES DE FASE EM NANOCRISTAIS DE NIOBATO DE SÓDIO
CARACTERIZADAS ATRAVÉS DO ESPALHAMENTO HIPER-RAYLEIGH**

Recife
2018

MARIO BARBOSA MONTEIRO

**TRANSIÇÕES DE FASE EM NANOCRISTAIS DE NIOBATO DE SÓDIO
CARACTERIZADAS ATRAVÉS DO ESPALHAMENTO HIPER-RAYLEIGH**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Física.

Área de concentração: Óptica.

Orientador: Prof. Edilson Lucena Falcão Filho

Recife
2018

Catálogo na fonte
Bibliotecária Mariana de Souza Alves CRB4-2105

M775t Monteiro, Mario Barbosa
Transições de fase em nanocristais de niobato de sódio
caracterizadas através do espalhamento Hiper-Rayleigh/ Mario
Barbosa Monteiro. – 2018.
64 f.: il., fig., tab.

Orientador: Edilson Lucena Falcão Filho.
Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de
Pernambuco. CCEN. Física. Recife, 2018.
Inclui referências.

1. Óptica. 2. Espalhamento Hiper-Rayleigh. 3. Transição de
Fase. 4. Niobato de Sódio. I. Falcão Filho, Edilson Lucena
(orientador). II. Título.

535.2 CDD (22. ed.) UFPE-FQ 2019-83

MARIO BARBOSA MONTEIRO

**TRANSIÇÕES DE FASE EM NANOCRISTAIS DE NIOBATO DE SÓDIO
CARACTERIZADAS ATRAVÉS DO ESPALHAMENTO HIPER-RAYLEIGH**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Física.

Aprovada em: 13/12/2018.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Edilson Lucena Falcão Filho
Orientador
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Cid Bartolomeu de Araújo
Examinador Interno
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Eduardo Henrique Lago Falcão
Examinador Externo
Universidade Federal de Pernambuco

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais e minha família por todo apoio emocional e financeiro.

Agradeço ao Prof. Dr. Edilson, pela fácil convivência e orientação durante o mestrado. Em 2016, quando comecei o mestrado, não tinha experiência em óptica não linear. Foram dois anos intensos, mas quando olho para trás vejo que a escolha não poderia ter sido melhor.

Estendo os agradecimentos aos professores Cid, Rios, Lúcio, Coutinho, Wilson e Cabral. Pessoas incríveis, sem muito medo de errar, estão entre as mentes mais brilhantes com que tive a honra interagir.

Aos amigos que fiz durante essa trajetória André, Arthur, Alfredo, Chris, Caio, Tiéco, Filipe Rodrigues, Fillipe César, Felipe Costa, Ialy, Jailson, Max, Lucas, Landau, Raí, Paulo, Romero, Rodolfo, Ricardo, João, Daniel, Nildo e Camila.

Agradeço ao Prof. Carlos Jacinto da Silva e ao MSc. Jefferson F. Silva do Instituto de Física da Universidade federal de Alagoas pela síntese dos nanocristais de $NaNbO_3$.

Agradeço novamente ao Prof. Cid por ter cedido o laboratório e os nanocristais. Agradeço também ao Renato Barbosa da Silva pela caracterização dos nanocristais e por ter me auxiliado durante todo o processo de montagem do aparato experimental e aquisição de dados.

Ao CNPq, pelo suporte financeiro.

RESUMO

Entender como a matéria comporta-se em diversas condições naturais é fundamental para possibilitar a idealização e construção de novas tecnologias. Em particular, quando olhamos para escalas nanométricas nem sempre os efeitos relacionados a essas estruturas ocorrem de maneira similar quando comparadas a estruturas macroscópicas. Assim sendo, nesta Dissertação apresentamos estudos sobre transições de fase em nanocristais utilizando a geração de segundo harmônico incoerente (espalhamento hiper-Rayleigh de segunda ordem) como sonda. Em temperatura ambiente, o $NaNbO_3$ apresenta comportamento antiferroelétrico, fazendo parte da família de perovskitas do tipo ABO_3 . Este grupo de óxidos exibe propriedades físicas e químicas interessantes, incluindo ferroeletricidade e piezoeletricidade, com possibilidade de inúmeras aplicações tecnológicas. Em particular, o niobato de sódio apresenta um diagrama de fases bastante complexo, sendo motivo de diversos estudos reportados na literatura. Todos estes aspectos reunidos serviram de motivação para o desenvolvimento deste trabalho. As amostras estudadas são compostas por cristais de $NaNbO_3$ de, aproximadamente, 110 nm de diâmetro e foram devidamente caracterizadas através das técnicas de difração de raios-X, microscopia eletrônica de transmissão e reflexão difusa. O espalhamento hiper-Rayleigh de segunda ordem nestes nanocristais de $NaNbO_3$ pôde ser facilmente observado ao se irradiar a amostra com pulsos de 8 ns de duração de um laser de Nd-YAG Q-switched operando a uma taxa de repetição de 5 Hz e comprimento de onda central em 1064 nm. Assim sendo, a amostra com os nanocristais foi colocada em um criostato e resfriada até 80 K. A dependência do sinal do espalhamento hiper-Rayleigh em função da temperatura foi registrada durante o ciclo de aquecimento e os dados foram coletados a cada 1,0 K de variação da temperatura. Os resultados claramente indicaram duas transições de fase difusa, a primeira no intervalo entre 100 e 120 K, a segunda de 200 a 240 K. Ao final, apresentamos uma discussão dos resultados obtidos, bem como também apresentamos algumas perspectivas para desenvolvimento futuro do nosso trabalho.

Palavras-chave: Espalhamento Hiper-Rayleigh. Óptica Não Linear. Transição de Fase. Niobato de Sódio. Nanocristais. Primeira Hiperpolarizabilidade.

ABSTRACT

The understanding on how matter behaves under different physical constraints is fundamental to allow the development of new technologies. Particularly, in the nanoscale, the physical response of a material may be very different than in the bulky form. Thus, in this Master Thesis, we present studies on phase transitions in sodium niobate ($NaNbO_3$) nanocrystals using the incoherent harmonic generation (second-order hyper-Rayleigh scattering) as the phase transition probe. At room temperature, $NaNbO_3$ is a perovskite antiferroelectric crystal that has the chemical formula ABO_3 . In fact, this group of oxides exhibits a large number of interesting physical and chemical properties, including ferroelectricity and piezoelectricity, which may be exploited in many technological applications. In particular, $NaNbO_3$ present a complex phase diagram and, as a consequence, it has been extensively studied in the literature. All these points together were the motivation for this work. The studied sample consisted of $NaNbO_3$ crystals of approximately 110 nm of diameter, which were properly characterized by X-ray diffraction, transmission electron microscopy and diffuse reflection. On the other hand, second-order hyper-Rayleigh scattering is observed when the powder sample is irradiated by laser pulses of 8 ns from an Nd-YAG Q-switched laser operating at 5 Hz and centered at 1064 nm. The sample, placed in a cryostat, was cooled down to 80 K and then, during the heating cycle back to the room temperature, the second-order hyper-Rayleigh signal was monitored as a function of temperature, every 1 K. The collected data clearly show two diffuse phase transitions in this range of temperatures, the first in the range from 100 K to 120 K and the second from 200 K to 240 K. A discussion concerning the sample's behavior and perspectives are presented in order to, respectively, support the results and provide the next steps of our work.

Keywords: Hyper-Rayleigh Scattering. Nonlinear Optics. Phase Transitions. Sodium Niobate. Nanocrystals. Hyperpolarizability.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Cálice de Licurgo. O cálice fica verde quando iluminado pela frente e vermelho quando iluminado por trás devido a nanopartículas de ouro e prata presentes na composição do vidro. O cálice está sob a tutela do museu Britânico desde 1950.	12
Figura 2 – Elétron ligado ao núcleo por uma força restauradora com constante de acoplamento k	18
Figura 3 – Representação do potencial de interação não centrossimétrico. Em pontilhado temos uma parábola como referência.	19
Figura 4 – Representação do potencial de interação centrossimétrico. Em pontilhado temos uma parábola como referência.	23
Figura 5 – Representação da geometria do espalhamento Rayleigh.	25
Figura 6 – Representação de uma rede cristalina bidimensional.	28
Figura 7 – Fator de coerência normalizado em função do comprimento de penetração do feixe no material.	29
Figura 8 – Representação de um conjunto de N moléculas uniformemente distribuídas no espaço. As setas indicam a orientação do momento de dipolo da molécula.	30
Figura 9 – Polarização espontânea em sulfato de triglicina e em flúor-barilato de triglicina em função da temperatura.	35
Figura 10 – Polarização espontânea em $Pb(Mg_{(1/3)}Nb_{(2/3)})O_3$ ao longo de direções diferentes. Note que a polarização espontânea persiste acima da temperatura T_C	35
Figura 11 – Partes real e imaginária da permissividade dielétrica relativa medida em diferentes frequências em um cristal de $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$	38
Figura 12 – Representação das fases ferroelétrica $R3c$, paraelétrica $Pm\bar{3}m$ e antiferroelétrica $Pbcm$ do $NaNbO_3$. Os átomos de Nb estão no centro do octaedro NbO_6 . Os átomos $Na1$ e $Na2$ são representados como esferas azuis claras e escuras, respectivamente.	40
Figura 13 – Infograma listando transições de fase reportadas na literatura para o $NaNbO_3$	41
Figura 14 – Evolução dos espectros de Raman com a temperatura na região de número de onda abaixo de 340 cm^{-1} obtida para (a) micro, (b) submicro e (c) nanocristais de $NaNbO_3$ nos ciclos de aquecimento e resfriamento. Setas indicam transições de fase estruturais.	42
Figura 15 – Evolução dos padrões de difração de nêutrons com temperatura para (a) ciclo de resfriamento e (b) ciclo de aquecimento. Os picos que indicam a existência da fase antiferroelétrica são marcados com setas.	43

Figura 16 – Variação da fração da fase antiferroelétrica com a temperatura. O símbolo sólido representa medidas no ciclo de aquecimento e símbolo não preenchido representa medidas no ciclo de resfriamento.	44
Figura 17 – Dependência da temperatura na parte real (ϵ') e imaginária (ϵ'') da a permissividade dielétrica da cerâmica $NaNbO_3$	45
Figura 18 – Padrão de difração de raio X (JCPDS 74-2438) para os nanocristais de $NaNbO_3$ e o padrão de difração para a fase ortorrômbica.	46
Figura 19 – Imagens de microscopia eletrônica de transmissão do $NaNbO_3$	47
Figura 20 – Histograma da distribuição de diâmetros das nanopátículas de $NaNbO_3$. A linha indica o ajuste numérico considerando que a distribuição é log-normal.	47
Figura 21 – Espectro de reflectância difusa para os nanocristais de $NaNbO_3$	48
Figura 22 – Gráfico do logaritmo da intensidade do EHR em função do logaritmo da intensidade do feixe fundamental.	49
Figura 23 – Perfil temporal dos pulsos. A curva em preto representa o feixe fundamental e em vermelho o EHR.	49
Figura 24 – Diagrama esquemático do experimento de EHR.	50
Figura 25 – Gráfico da intensidade do EHR em função da concentração do material de referência (para-nitroanilina).	51
Figura 26 – Tempo de duração a largura de meia altura (ns).	51
Figura 27 – Espectro do espalhamento hiper-Rayleigh de segunda ordem para os nanocristais de $NaNbO_3$	53
Figura 28 – Gráfico do logaritmo da intensidade do EHR em função do logaritmo da intensidade fundamental para os nanocristais de $NaNbO_3$	54
Figura 29 – Diagrama esquemático do experimento para investigar anomalias na susceptibilidade de segunda ordem a partir do EHR.	54
Figura 30 – Foto do porta-amostra contendo pó de $NaNbO_3$ acoplado ao dedo frio do crióstado.	55
Figura 31 – Primeira hiperpolarizabilidade em função da temperatura.	56
Figura 32 – Primeira hiperpolarizabilidade em função da temperatura.	56
Figura 33 – Primeira hiperpolarizabilidade em função da temperatura.	57

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	– Tempo de duração a largura de meia altura (ns).	50
Tabela 2	– Coeficientes de inclinação das curvas da intensidade do EHR em função da concentração de nanocristais de $NaNbO_3$ em suspensão.	52
Tabela 3	– Valores dos índices de refração e da primeira hiperpolarizabilidades necessários para a determinação do $\langle \beta \rangle_{NaNbO_3}$	52
Tabela 4	– Alguns valores de β reportados na literatura para perovskita como dimensões da mesma ordem de grandeza dos nanocristais de $NaNbO_3$	52

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
1.1	OBJETIVO	13
1.2	ESTRUTURA	14
2	FUNDAMENTOS DE ÓPTICA NÃO LINEAR	15
2.1	EQUAÇÕES DE MAXWELL	15
2.2	POLARIZAÇÃO NÃO LINEAR	16
2.3	SUSCEPTIBILIDADE NÃO LINEAR	18
2.3.1	Meio não centrossimétrico	19
2.3.2	Meio centrossimétrico	22
3	ESPALHAMENTO HIPER-RAYLEIGH	25
3.1	HIPERPOLARIZABILIDADE DE SEGUNDA ORDEM	26
3.2	MÉDIA ORIENTACIONAL SOBRE OS MOMENTOS DE DIPOLOS	27
3.2.1	Tratamento em sólidos cristalinos	27
3.2.2	Tratamento considerando macromoléculas e partículas em suspensão	30
3.3	TÉCNICA DE MEDIDA DO ESPALHAMENTO HIPER-RAYLEIGH	31
3.3.1	Método de referência interna	32
3.3.2	Método de referência externa	33
4	FERROELETRICIDADE E ANTIFERROELETRICIDADE	34
4.1	MATERIAIS DIÉLETRICOS	34
4.2	MATERIAIS FERROÉLETRICOS E PARAÉLETRICOS	34
4.2.1	Teoria de Landau da transição de fase	36
4.2.1.1	Transição de Segunda ordem	37
4.2.1.2	Transição de Primeira ordem	37
4.2.2	Transição de fase difusa	37
4.3	ANTIFERROELETRICIDADE	39
5	NIOBATO DE SÓDIO	40
5.1	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA DO $NaNbO_3$	40
5.2	SÍNTESE DAS NANOPARTÍCULAS DE $NaNbO_3$	44
5.3	CARACTERIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS DE $NaNbO_3$	46
5.4	PROPRIEDADES ÓPTICAS DE SEGUNDA ORDEM DAS NANOPARTÍCULAS DE $NaNbO_3$	47

5.5	ESPALHAMENTO HIPER-RAYLEIGH EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA	53
6	CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS	59
	REFERÊNCIAS	61

1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento científico está fortemente ligado ao avanço das sociedades ao longo dos séculos. Em particular, o desenvolvimento de novos materiais permite o avanço da tecnologia que por sua vez influenciam aos poucos o estilo de vida da sociedade, pois torna o uso destas tecnologias mais acessível, sendo ao longo do tempo difundida e incorporado ao cidadão comum. De fato, atualmente uma das áreas que está em evidência é a nanociência, apesar de ser explorada em vitrocerâmicas há bastante tempo como, por exemplo, o Cálice de Licurgo (ver figura 1). O cálice é considerado um dos artefatos mais complexos produzidos antes da era moderna. Com sua fabricação atribuída a Roma antiga e datada em algum momento entre os anos 290 e 325 d.C., fazendo dos antigos romanos os pioneiros da nanotecnologia. O fato de ser verde quando reflete ou vermelha quando transmite luz, é devido a uma mistura específica de partículas de ouro e prata, na composição do vidro da taça, com diâmetros de cerca 50 nanômetros com a capacidade de absorver e espalhar luz em comprimentos de onda distintas das apresentadas em escalas macroscópicas.

Figura 1 – Cálice de Licurgo. O cálice fica verde quando iluminado pela frente e vermelho quando iluminado por trás devido a nanopartículas de ouro e prata presentes na composição do vidro. O cálice está sob a tutela do museu Britânico desde 1950.



Fonte: Ref.[1].

Em geral, materiais contendo componentes com dimensões nanométricas podem apresentar propriedades ópticas interessantes, sendo fundamentais na construção de diversos dispositivos. Além disso, podemos controlar essas características manipulando a composição, forma e tamanho das nanoestruturas.

Com a construção do primeiro LASER, acrônimo do inglês "*Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation*", em 1960, pelo físico estadunidense Theodore Harold Maiman e colaboradores [2], houve uma revolução em diversos campos da ciência e tecnologia. Os lasers têm a capacidade de gerar campos eletromagnéticos com uma amplitude da ordem de magnitude

dos campo elétrico entre o núcleo e o elétron de um átomo. Sob estas condições, a interação luz-matéria exibe resposta não linear. Em 1961, Peter Franken e seus colegas de laboratório da Universidade de Michigan reportaram, pela primeira vez, uma interação não linear entre a luz e a matéria, a geração de segundo harmônico dando início a um novo ramo da óptica, a óptica não linear [3]. A Física sempre esteve alimentando esse movimento, aprimorando e desenvolvendo novas metodologias, a fim de melhor compreender a natureza. Desde então com o aprimoramento do laser, dos equipamentos de detecção e com o desenvolvimento de técnicas mais sensíveis o campo da óptica como um todo, em particular a óptica não linear cresceu bastante nos últimos 50 anos.

De fato, uma das maneiras simples e não invasivas de caracterizar materiais é utilizando a interação da luz com a matéria, que por sua vez é um dos temas mais relevantes da Física, devido à praticidade em obter uma grande quantidade de informação a partir da resposta de um meio material após ser excitada por uma fonte de luz.

Por sua vez, análise de nanocristais de perovskita revelou compostos bastantes promissores na área da óptica não linear. Em particular, os avanços da engenharia mostram que as perovskitas são compostos promissores para uma nova geração de células solares, LEDs, supercondutores, transformadores de alta tensão, sensores de campo magnético e memórias RAM capazes de guardar trits, em vez de bits. Devido à sua forte resposta piezoelétrica os compostos $Pb(Zr, Ti)O_3$ (PZT) são os mais amplamente utilizado atualmente. Recentemente, no entanto, as preocupações com o impacto ambiental, a biocompatibilidade e a toxicidade destes materiais devido ao seu elevado teor em chumbo (geralmente mais de 60% em peso), levaram ao desenvolvimento de cerâmicas alternativas isentas de chumbo. Entre estes, especialmente, os niobatos alcalinos, baseados em óxidos tipo perovskita $(Li, K, Na)NbO_3$ atraíram muita atenção. Neste contexto, a caracterização e o processamento de pós nanocristalinos com melhor rendimento na síntese fazem parte do emergente e crescente campo da nanociência e tecnologia. Nos óxidos funcionais polares nanocristalinos, muitas propriedades, como a condutividade elétrica, a permissividade dielétrica e a polarização espontânea, dependem nitidamente do tamanho do cristalito, um fenômeno comumente referido como “efeito do tamanho” [4].

1.1 OBJETIVO

O trabalho aqui apresentado visa estudar as transições de fase estruturais em nanocristais de $NaNbO_3$ através da geração de segundo harmônico incoerente (espalhamento hiper-Rayleigh de segunda ordem). Os nanocristais de niobato de sódio, que apresentam propriedades piezoelétricas e uma gama de respostas dielétricas tendo um forte apelo econômico na sociedade. Além disto, este material é amplamente discutido na literatura, tornando possível fazer comparações com resultados obtidos a partir de outras técnicas.

1.2 ESTRUTURA

A disposição dos assuntos abordados nesta dissertação está organizada em 5 capítulos, da seguinte forma:

- Neste primeiro capítulo foram apresentadas algumas considerações iniciais que motivaram a realização deste trabalho, bem como uma breve descrição da estrutura desta dissertação;
- O segundo capítulo tratará, de maneira sucinta, alguns fundamentos teóricos, para uma melhor compreensão dos fenômenos não lineares abordados ao longo da dissertação ;
- O terceiro capítulo é dedicado a uma fundamentação do espalhamento hiper-Rayleigh, bem como a descrição da técnica para a obtenção do valor da primeira hiperpolarizabilidade ;
- No quarto capítulo discutimos alguns conceitos de materiais ferroelétricos, paraelétricos e antiferroelétricos.
- No quinto capítulo, apresentamos os resultados experimentais, bem como comparamos o resultado obtido com outros resultados relatados na literatura;
- No sexto e último capítulo, apresentamos conclusões e perspectivas acerca do trabalho.

2 FUNDAMENTOS DE ÓPTICA NÃO LINEAR

Neste capítulo fundamentaremos alguns conceitos básicos de óptica não linear que serão úteis para o entendimento do leitor ao decorrer desta dissertação.

2.1 EQUAÇÕES DE MAXWELL

Em 1873 o físico-matemático escocês James Clerk Maxwell enunciou um conjunto de equações relacionando os campos elétrico, magnético, deslocamento elétrico e indução magnética que junto com a força de Lorentz descrevem todo o Eletromagnetismo Clássico. Considerando um material dielétrico, no sistema de unidades MKS as equações de Maxwell ficam [5]:

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = \rho, \quad (2.1)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0, \quad (2.2)$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}, \quad (2.3)$$

$$\nabla \times \mathbf{H} = \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} + \mathbf{J}. \quad (2.4)$$

Estamos interessados em soluções para a equação de onda em regiões do espaço sem a presença de cargas livres ρ e de densidade de corrente \mathbf{J} . Consideramos ainda que o material é não magnético, de modo que a relação constitutiva para indução magnética possa ser expressa como:

$$\mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{H}, \quad (2.5)$$

onde μ_0 é permeabilidade magnética do vácuo.

A relação constitutiva para o deslocamento elétrico \mathbf{D} é descrita por:

$$\mathbf{D} = \varepsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}, \quad (2.6)$$

onde ε_0 é a permissividade elétrica do vácuo e \mathbf{P} é o vetor de polarização.

Vamos agora considerar a forma da equação de onda para a propagação de luz através de um meio óptico não linear [5, 6]:

$$\nabla \cdot \mathbf{E} - \mu_0 \frac{\partial^2 \mathbf{D}}{\partial t^2} = 0. \quad (2.7)$$

Podemos eliminar o vetor deslocamento elétrico na eq.(2.7) usando a eq.(2.6).

$$\nabla \cdot \mathbf{E} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} = \frac{1}{\epsilon_0 c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{P}}{\partial t^2}, \quad (2.8)$$

onde, $c = \frac{1}{\sqrt{\mu_0 \epsilon_0}}$ é a velocidade da luz no vácuo.

Se o campo elétrico incidente for muito maior que o campo interatômico do meio podemos expressar a polarização induzida no material como uma expansão em série de potências do campo elétrico [6]:

$$\mathbf{P} = \epsilon_0 \chi^{(1)} \mathbf{E} + \epsilon_0 \chi^{(2)} \mathbf{E}^2 + \epsilon_0 \chi^{(3)} \mathbf{E}^3 + \dots \equiv \mathbf{P}^{(1)} + \mathbf{P}^{(2)} + \mathbf{P}^{(3)} + \dots \equiv \mathbf{P}^{(1)} + \mathbf{P}^{(nl)}, \quad (2.9)$$

onde $\chi^{(1)}$, $\chi^{(2)}$ e $\chi^{(3)}$ são as susceptibilidades de primeira, segunda e terceira ordem, respectivamente. $\mathbf{P}^{(1)}$ é a parte do vetor de polarização que depende linearmente do campo elétrico enquanto $\mathbf{P}^{(nl)}$ é a parte que contém as contribuições de ordem superiores. Considerando um material isotrópico e sem dispersão podemos evidenciar as contribuições não lineares induzidas no meio na eq(2.8) [6]:

$$\nabla \cdot \mathbf{E} - \frac{n(\omega)}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} = \frac{1}{\epsilon_0 c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{P}^{(nl)}}{\partial t^2}, \quad (2.10)$$

onde, $n(\omega)$ é o índice de refração do material. Podemos entender a eq.(2.10) como uma equação de onda não homogênea em que a polarização $\mathbf{P}^{(nl)}$ está associada à resposta não linear do meio, gerada pela interação do campo elétrico \mathbf{E} com o material.

2.2 POLARIZAÇÃO NÃO LINEAR

Supondo que possamos representar o vetor campo elétrico de uma onda óptica por uma superposição de campos elétricos harmônicos com componentes de frequências bem definidas, temos [6]:

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \sum_n \mathbf{E}_n(\mathbf{r}, t), \quad (2.11)$$

Definindo $\mathbf{E}_n(\mathbf{r}, t)$ da seguinte forma:

$$\mathbf{E}_n(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{2} [\mathbf{E}_n(\mathbf{r}) e^{-i\omega_n t} + c.c.], \quad (2.12)$$

onde ω_n é a enésima componente de frequência do campo elétrico e $\mathbf{E}_n(\mathbf{r})$ é dado por:

$$\mathbf{E}_n(\mathbf{r}) = E(\omega_n) e^{i(\mathbf{k}_n \cdot \mathbf{r})}, \quad (2.13)$$

onde \mathbf{k}_n é o vetor de onda associado a enésima componente de frequência e $E(\omega_n)$ é a amplitude do campo elétrico associada a enésima componente de frequência.

Desta forma é possível escrever a eq.(2.11) de forma compacta:

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{2} \left[\sum_n E(\omega_n) e^{i(\mathbf{k}_n \cdot \mathbf{r} - \omega_n t)} + c.c. \right]. \quad (2.14)$$

Usando uma representação similar à que aplicamos ao campo elétrico, podemos expressar a resposta induzida no meio como uma superposição de vetores de polarização oscilando com frequências ω_n distintas:

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{2} \left[\sum_n \mathbf{P}(\omega_n) e^{i(\mathbf{k}_n \cdot \mathbf{r} - \omega_n t)} + c.c. \right]. \quad (2.15)$$

Para tornar explícita a dependência da polarização com o campo elétrico podemos expandir a eq.(2.15) em termos de ordem superior.

$$\mathbf{P}(\omega_n) = \mathbf{P}^{(1)}(\omega_n) + \mathbf{P}^{(2)}(\omega_n) + \mathbf{P}^{(3)}(\omega_n) + \dots, \quad (2.16)$$

onde $\mathbf{P}^{(1)}(\omega_n)$ é responsável por efeitos lineares enquanto $\mathbf{P}^{(2)}(\omega_n)$ e $\mathbf{P}^{(3)}(\omega_n)$ são responsáveis por efeitos de segunda e terceira ordem. É importante salientar que, por hora, vamos nos ater a discutir contribuições de até terceira ordem, mas a depender da intensidade do campo elétrico incidente, faz-se necessário considerar termos de mais alta ordem.

O primeiro termo da expansão está relacionado com os componentes do tensor de susceptibilidade de primeira ordem $\chi_{ij}^{(1)}(\omega_n)$ e com o campo elétrico aplicado:

$$\mathbf{P}_i^{(1)}(\omega_n) = \sum_j \epsilon_0 \chi_{ij}^{(1)}(\omega_n) \mathbf{E}_j(\omega_n). \quad (2.17)$$

Efeitos ópticos como birrefringência, refração linear e absorção linear estão ligados à susceptibilidade de primeira ordem [6].

Os efeitos ópticos relacionados ao segundo termo da expansão, são os processos não lineares dominantes para materiais não centrossimétricos. Esses efeitos estão ligados aos componentes do tensor de susceptibilidade de segunda ordem $\chi_{ijk}^{(2)}(\omega_n + \omega_m, \omega_n, \omega_m)$ como constantes de proporcionalidade relacionando a amplitude da polarização não linear ao produto das amplitudes dos campos:

$$\mathbf{P}_i^{(2)}(\omega_n + \omega_m) = \sum_{j,k} \epsilon_0 \chi_{ijk}^{(2)}(\omega_n + \omega_m, \omega_n, \omega_m) \mathbf{E}_j(\omega_n) \mathbf{E}_k(\omega_m). \quad (2.18)$$

Processos de segunda ordem são responsáveis, por exemplo, pela geração de segundo harmônico, retificação óptica, geração de soma e diferença de frequências. Técnicas baseadas nesses fenômenos vêm sendo amplamente utilizadas, por exemplo, a amplificação paramétrica óptica que usa a geração de diferença de frequência para transferir energia de um feixe de luz forte para um feixe fraco [7]. Outro exemplo bastante representativo é a geração de segundo harmônico que posteriormente será melhor discutida.

Os efeitos não lineares de terceira ordem estão ligados aos componentes do tensor de susceptibilidade de terceira ordem $\chi_{ijkl}^{(3)}(\omega_n + \omega_m + \omega_o, \omega_n, \omega_m, \omega_o)$.

$$\mathbf{P}_i^{(3)}(\omega_n + \omega_m + \omega_o) = \sum_{jkl} \epsilon_0 \chi_{ijkl}^{(3)}(\omega_n + \omega_m + \omega_o, \omega_n, \omega_m, \omega_o) \mathbf{E}_j(\omega_n) \mathbf{E}_k(\omega_m) \mathbf{E}_l(\omega_o). \quad (2.19)$$

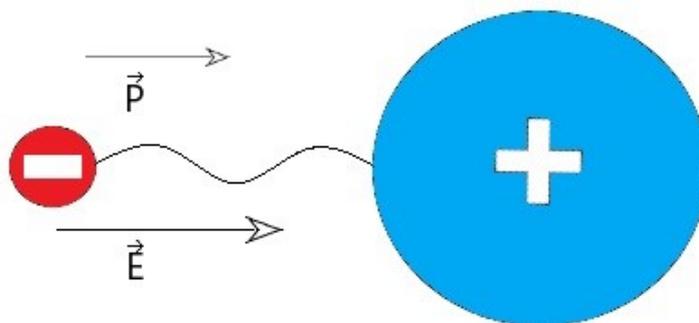
Processos de terceira ordem são responsáveis, por exemplo, pela mudança do índice de refração do meio induzida pela intensidade da luz incidente, automodulação de fase, autofocalização, birrefringência induzida, espalhamento Raman e geração de terceiro harmônico. Estes efeitos são bastante explorados na espectroscopia não linear, através de técnicas como varedura-z e chave-Kerr [8].

2.3 SUSCEPTIBILIDADE NÃO LINEAR

Para a completa caracterização do tensor de susceptibilidade de um material um dos principais empecilhos é a grande quantidade de componentes. Por exemplo, para o $\chi_{ijkl}^{(3)}$ este número pode chegar a 81 termos. A simetria de meios cristalinos pode simplificar este problema reduzindo o número de termos independentes.

Vamos usar o modelo dos osciladores não harmônicos clássicos para ilustrar a origem da não linearidade óptica e algumas características das susceptibilidades não lineares. Considere que o meio é formado por um conjunto de N osciladores não harmônicos clássicos idênticos oscilando com frequência ω_0 , por unidade de volume. Fisicamente, esses osciladores descrevem o momento de dipolo elétrico entre um elétron ligado a um núcleo atômico (ver figura 2). Mesmo sendo um modelo simples, ele é capaz de nos dar intuição sobre os processos físicos que estão ocorrendo, além de descrever de maneira razoável a susceptibilidade. Nesta discussão, vamos

Figura 2 – Elétron ligado ao núcleo por uma força restauradora com constante de acoplamento k .



Fonte: O autor (2018).

nos ater ao caso unidimensional. Diante disso, pela segunda lei de Newton teremos a equação

abaixo [9, 6]:

$$\frac{d^2x}{dt^2} + \Gamma \frac{dx}{dt} - \frac{dU(x)}{dx} = \frac{e}{m} \mathbf{E}(t), \quad (2.20)$$

onde Γ é a constante de amortecimento, $U(x)$ potencial ao qual os elétrons estão submetidos, e a carga do elétron, m a massa do elétron e $\mathbf{E}(t)$ campo externo aplicado. A susceptibilidade do meio está associada ao potencial $U(x)$ ao qual os elétrons estão submetidos. Fisicamente o potencial reflete propriedades de simetria cristalina do meio.

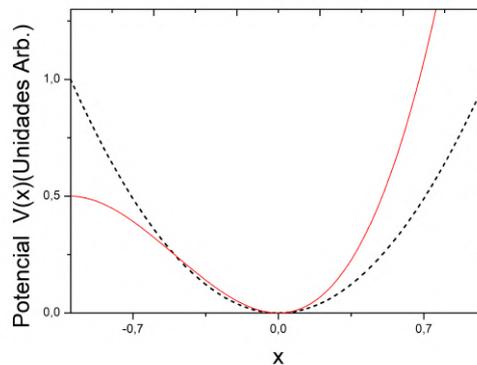
2.3.1 Meio não centrossimétrico

Se considerarmos que os elétrons estão submetidos a um potencial sem simetria de inversão (ver figura 3) podemos escrever:

$$U(x) = \frac{m}{2} \omega_0^2 x^2 + \frac{m}{6} ax^3, \quad (2.21)$$

onde ω_0 , m e a são, respectivamente, a frequência natural de oscilação do elétron, a massa do elétron e um parâmetro que caracteriza a não linearidade do potencial. Suponha também que o

Figura 3 – Representação do potencial de interação não centrossimétrico. Em pontilhado temos uma parábola como referência.



Fonte: O autor (2018).

campo elétrico incidente possa ser escrito como:

$$\mathbf{E}(t) = \frac{1}{2} [\mathbf{E}_1 (e^{-i\omega_1 t} + e^{i\omega_1 t}) + \mathbf{E}_2 (e^{-i\omega_2 t} + e^{i\omega_2 t})]. \quad (2.22)$$

A partir de um tratamento perturbativo é possível reescrever a eq.(2.20), de modo que tanto o campo elétrico aplicado quanto o deslocamento relativo passam a serem ponderados por um parâmetro λ . Consideração que o potencial $U(x)$ é dado pela eq.(2.21) a equação de movimento assume a forma [6]:

$$\frac{d^2x}{dt^2} + \Gamma \frac{dx}{dt} + \omega_0^2 x + \frac{a}{2} x^2 = \frac{\lambda e}{m} \mathbf{E}(t), \quad (2.23)$$

onde $\lambda \ll 1$ é o parâmetro perturbativo. Consideramos que a amplitude de deslocamento do elétron em relação ao núcleo é suficientemente pequena para não precisarmos de uma correção além da segunda ordem no potencial de interação. Deste modo, podemos encontrar uma solução em série de potências para a amplitude da posição em termos do parâmetro perturbativo:

$$x = \lambda x^{(1)} + \lambda^2 x^{(2)} + \dots \quad (2.24)$$

Além disto, podemos reescrever a eq.(2.23) em função da ordem de λ , de modo:

$$\frac{d^2 x^{(1)}}{dt^2} + \Gamma \frac{dx^{(1)}}{dt} + \omega_0^2 x^{(1)} = \frac{e}{m} \mathbf{E}(t), \quad (2.25)$$

$$\frac{d^2 x^{(2)}}{dt^2} + \Gamma \frac{dx^{(2)}}{dt} + \omega_0^2 x^{(2)} + \frac{a[x^{(1)}]^2}{2} = 0. \quad (2.26)$$

A solução da amplitude da posição em primeira ordem eq.(2.25) nos fornece a parte linear da eq.(2.23) [6]:

$$x^{(1)}(t) = \frac{1}{2} \left[X^{(1)}(\omega) e^{-i\omega t} + c.c. \right], \quad (2.27)$$

onde

$$X^{(1)}(\omega) = \frac{e\mathbf{E}(\omega)}{mD(\omega)} \quad (2.28)$$

e

$$D(\omega) = \omega_0^2 - \omega^2 - i\omega\Gamma. \quad (2.29)$$

Por sua vez a polarização de primeira ordem é escrita como:

$$\mathbf{P}^{(1)}(\omega) = \frac{1}{V} \sum_{j=1}^N \langle p_j \rangle = neX(\omega) = \epsilon_0 \chi^{(1)}(\omega) \mathbf{E}(\omega), \quad (2.30)$$

onde

$$\langle p_j \rangle = eX(\omega) \quad (2.31)$$

e $n = \frac{N}{V}$ é a densidade do número de átomos e e a carga do elétron.

A partir da eq.(2.30) escrevemos a susceptibilidade de primeira ordem:

$$\chi^{(1)}(\omega) = \frac{ne^2}{\epsilon_0 m D(\omega)}. \quad (2.32)$$

Para obter a correção em segunda ordem na posição substituímos a eq.(2.28) na eq.(2.26), que é resolvida. Note que, quadrado de $x^{(1)}$ contém as frequências $\pm 2\omega_1$, $\pm 2\omega_2$, $\pm(\omega_1 + \omega_2)$, $\pm(\omega_1 - \omega_2)$ e 0. Para determinar a resposta na frequência $\omega_3 = \omega_1 + \omega_2$, por exemplo, devemos resolver a equação:

$$\frac{d^2 x^{(2)}}{dt^2} + \Gamma \frac{dx^{(2)}}{dt} + \omega_0^2 x^{(2)} = -a \frac{e^2}{4m^2 D(\omega_1) D(\omega_2)} \mathbf{E}_1 \mathbf{E}_2 e^{-i(\omega_1 + \omega_2)t}. \quad (2.33)$$

Cuja solução é dada por:

$$x^{(2)}(t) = \frac{1}{2} \left[X^{(2)}(\omega_3 = \omega_1 + \omega_2) e^{-i(\omega_1 + \omega_2)t} + c.c. \right], \quad (2.34)$$

onde

$$X^{(2)}(\omega_3 = \omega_1 + \omega_2) = -a \frac{e^2 \mathbf{E}_1 \mathbf{E}_2 e^{-i(\omega_3)t}}{4m^2 D(\omega_3) D(\omega_1) D(\omega_2)}. \quad (2.35)$$

De maneira similar ao caso linear temos:

$$\mathbf{P}^{(2)}(\omega_3 = \omega_1 + \omega_2) = enX^{(2)}(\omega_3) = \varepsilon_0 \chi^{(2)}(\omega_3 = \omega_1 + \omega_2; \omega_1, \omega_2) \mathbf{E}_1(\omega_1) \mathbf{E}_2(\omega_2), \quad (2.36)$$

onde

$$\chi^{(2)}(\omega_3 = \omega_1 + \omega_2; \omega_1, \omega_2) = \frac{-nae^3}{4\varepsilon_0 m^2 D(\omega_3) D(\omega_1) D(\omega_2)}. \quad (2.37)$$

Para determinar a solução da eq.(2.33) escolhamos a resposta nas componentes $(\omega_3 = \omega_1 + \omega_2)$. Analogamente, as amplitudes das respostas nas outras frequências são:

$$\chi^{(2)}(2\omega_1; \omega_1, \omega_1) = \frac{-nae^3}{2\varepsilon_0 m^2 D(2\omega_1) D(\omega_1) D(\omega_1)}, \quad (2.38)$$

$$\chi^{(2)}(2\omega_2; \omega_2, \omega_2) = \frac{-nae^3}{2\varepsilon_0 m^2 D(2\omega_2) D(\omega_2) D(\omega_2)}, \quad (2.39)$$

$$\chi^{(2)}(\omega_3 = \omega_1 - \omega_2; \omega_1, -\omega_2) = \frac{-nae^3}{4\varepsilon_0 m^2 D(\omega_3) D(\omega_1) D(-\omega_2)}, \quad (2.40)$$

$$\chi^{(2)}(0; \omega_1, -\omega_1) = \frac{-nae^3}{4\varepsilon_0 m^2 D(0) D(\omega_1) D(-\omega_1)}. \quad (2.41)$$

A susceptibilidade de segunda ordem obtida a partir do modelo oscilador não harmônico prevê um valor que é, essencialmente, independente das frequências ω_n da onda incidente sempre que essas frequências são muito menores do que a frequência ressonância ω_0 . Além disso, sob condições de excitação de baixa frequência, temos que a resposta do meio é basicamente instantânea ao campo aplicado e $\chi^{(2)}$ pode ser considerado constante. Considerando que o sistema também obedece a uma condição de a simetria de permutação intrínseca têm-se que:

$$\begin{aligned} \chi_{ijk}^{(2)}(\omega_3; \omega_1, \omega_2) &= \chi_{jki}^{(2)}(\omega_3; \omega_1, \omega_2) = \chi_{kij}^{(2)}(\omega_3; \omega_1, \omega_2) = \\ &= \chi_{ikj}^{(2)}(\omega_3; \omega_1, \omega_2) = \chi_{jik}^{(2)}(\omega_3; \omega_1, \omega_2) = \chi_{kji}^{(2)}(\omega_3; \omega_1, \omega_2), \end{aligned}$$

onde este conjunto de condições é conhecida como condição de simetria de Kleinman [9, 6, 10].

Por razões históricas, uma notação alternativa a $\chi^{(2)}$ para descrever a susceptibilidade foi adotada:

$$d_{ijk} = \frac{\chi_{ijk}^{(2)}}{2}. \quad (2.42)$$

Sempre que a condição de simetria de Kleinman é satisfeita a permutação entre os dois últimos índices é simétrica. Isto permite simplificar ainda mais o tensor de susceptibilidade, introduzindo uma matriz contraída d_{il} :

$$d_{il} = \begin{bmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} & d_{14} & d_{15} & d_{16} \\ d_{21} & d_{22} & d_{23} & d_{24} & d_{25} & d_{26} \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & d_{34} & d_{35} & d_{36} \end{bmatrix}, \quad (2.43)$$

onde l é um índice que resulta da contração dos dois últimos índices do tensor d_{ijk} de acordo com a seguinte regra [6, 10].

$$\begin{array}{l} jk : 11 \quad 22 \quad 33 \quad 23,32 \quad 31,13 \quad 12,21 \\ l : 1 \quad 2 \quad 3 \quad 4 \quad 5 \quad 6 \end{array} \quad (2.44)$$

Assim, é possível reduzir para 18 o número total de termos independentes. Este número pode ser ainda menor a depender da classe cristalina do material [6, 10]. Entretanto em vez de estudar os casos individualmente, é mais conveniente introduzir um coeficiente não linear efetivo de segunda ordem definido pela relação [11]:

$$d_{eff} = \mathbf{e}_{2\omega} \cdot d : \mathbf{e}_\omega \mathbf{e}_\omega = \sum_{il} \mathbf{e}_{2\omega i} d_{il} (\mathbf{e}_\omega \mathbf{e}_\omega)_l, \quad (2.45)$$

onde \mathbf{e}_ω e $\mathbf{e}_{2\omega}$ são os versores que indicam a direção da polarização do campos elétricos nas frequências ω e 2ω , respectivamente. Desta forma, a intensidade do feixe do segundo harmônico é diretamente proporcional ao quadrado do coeficiente não linear efetivo d_{eff} ao longo de qualquer direção de propagação.

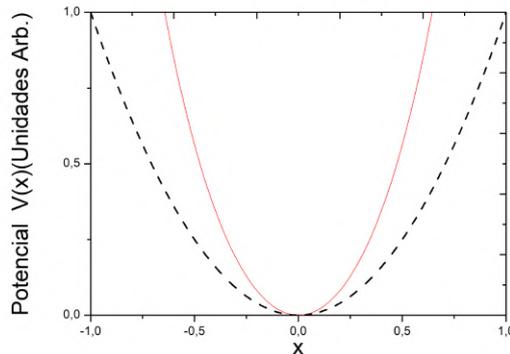
2.3.2 Meio centrossimétrico

Considere agora que o potencial ao qual os elétrons estão submetidos seja centrossimétrico, de modo:

$$U(x) = \frac{m}{2} \omega_0^2 x^2 + \frac{m}{24} b x^4. \quad (2.46)$$

onde b é um número real e maior que zero. Este parâmetro nos diz o quão não linear é o potencial (ver figura 4). Este potencial é visto como simétrico sob a operação $x \rightarrow -x$, essa operação deve ser válida para que possamos ter simetria de inversão espacial.

Figura 4 – Representação do potencial de interação centrossimétrico. Em pontilhado temos uma parábola como referência.



Fonte: O autor (2018).

A equação de movimento para o deslocamento de elétrons em equilíbrio toma a forma:

$$\frac{d^2x}{dt^2} + \Gamma \frac{dx}{dt} + \omega_0^2 x - \frac{b}{6} x^3 = \frac{e}{m} \mathbf{E}(t). \quad (2.47)$$

Considere que o campo óptico incidente possa ser escrito como:

$$\mathbf{E}(t) = \frac{1}{2} [\mathbf{E}_1 (e^{-i\omega_1 t} + e^{i\omega_1 t}) + \mathbf{E}_2 (e^{-i\omega_2 t} + e^{i\omega_2 t}) + \mathbf{E}_3 (e^{-i\omega_3 t} + e^{i\omega_3 t})]. \quad (2.48)$$

Usando um processo análogo ao do caso não centrossimétrico visto na seção (2.3.1), podemos escrever a eq.(2.47) de forma:

$$\frac{d^2x^{(1)}}{dt^2} + \Gamma \frac{dx^{(1)}}{dt} + \omega_0^2 x^{(1)} = \frac{e}{m} \mathbf{E}(t), \quad (2.49)$$

$$\frac{d^2x^{(2)}}{dt^2} + \Gamma \frac{dx^{(2)}}{dt} + \omega_0^2 x^{(2)} = 0, \quad (2.50)$$

$$\frac{d^2x^{(3)}}{dt^2} + \Gamma \frac{dx^{(3)}}{dt} + \omega_0^2 x^{(3)} - \frac{b}{6} [x^{(1)}]^3 = 0. \quad (2.51)$$

Como esperado a eq.(2.49) é idêntica a eq.(2.33), ambas as equações são linearizações de potenciais harmônicos perturbados. Note que a amplitude da posição em segunda ordem de perturbação $x^{(2)}$ é nula no estado estacionário, uma vez que eq.(2.50) é similar a equação de um oscilador harmônico amortecido. Por este resultado, em meio centrossimétricos, a geração de segundo harmônico é proibida uma vez que o $\chi^{(2)} = 0$.

Usando um processo análogo ao do caso não centrossimétrico, escrevemos a susceptibilidade de terceira ordem:

$$\chi^{(3)}(3\omega_4; \omega_1, \omega_1, \omega_1) = \frac{-nbe^4}{6\epsilon_0 m^3 D(3\omega_1)D(\omega_1)D(\omega_1)D(\omega_1)}. \quad (2.52)$$

Quando consideramos outras respostas possíveis, descobrimos que apenas três contribuições distintas ocorrem simultaneamente. Portanto a forma resultante para a susceptibilidade não linear de terceira ordem é dada por [6]:

$$\chi_{ijkl}^{(3)}(\omega_q, \omega_m, \omega_n, \omega_p) = \frac{-Nbe^4[\delta_{ij}\delta_{kl} + \delta_{ik}\delta_{jl} + \delta_{il}\delta_{jk}]}{6\epsilon_0 m^3 D(\omega_q)D(\omega_m)D(\omega_n)D(\omega_p)}, \quad (2.53)$$

onde

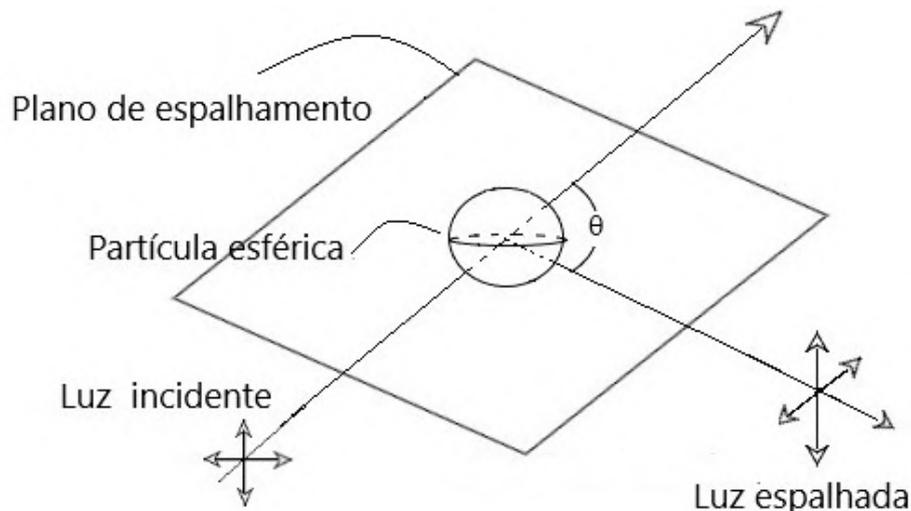
$$\delta_{ij} = \begin{cases} 1, & \text{se } i = j, \\ 0, & \text{se } i \neq j. \end{cases} \quad (2.54)$$

é um delta de Kronecker. Diferente da susceptibilidade não linear de segunda ordem, neste caso não há restrição sobre a simetria espacial do meio que exija $\chi^{(3)} = 0$.

3 ESPALHAMENTO HIPER-RAYLEIGH

Em 1871, o Lord Rayleigh descreveu pela primeira vez o espalhamento de luz por partículas pequenas, no qual o diâmetro médio das partículas, d , são muito menores que o comprimento de onda dos fótons incidentes, λ . Sob estas condições toda a superfície do espalhador se encontra em fase e a aproximação dipolar elétrica para o tratamento dos espalhadores é válida. Considerando também que as partículas espalhadoras estão aleatoriamente posicionadas, o campo espalhado pelas diversas partículas chega a um determinado ponto com um conjunto de fases aleatória, resultando em um processo incoerente onde a intensidade resultante do campo espalhado é dada pela soma dos quadrados dos campos espalhados por partícula. Considerando espalhadores esféricos de índice de refração, n , imersos no vácuo teremos a geometria do processo descrita na figura 5.

Figura 5 – Representação da geometria do espalhamento Rayleigh.



Fonte: O autor (2018).

Onde é possível se mostrar que a intensidade total da onda espalhada, por uma partícula, é dada por:

$$I(\theta) = I_0 \frac{\pi^4 d^6}{8R^2 \lambda^4} \left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right) (1 + \cos^2(\theta)). \quad (3.1)$$

A expressão acima pode também ser reescrita em termos da polarizabilidade molecular, α , em unidades do sistema CGS, como:

$$I(\theta) = 8I_0 \frac{\pi^4 \alpha^2}{R^2 \lambda^4} (1 + \cos^2(\theta)). \quad (3.2)$$

Como dito anteriormente, por se tratar de um processo incoerente, ao considerar N espalhadores, teremos:

$$I(\theta) = 8I_0N \frac{\pi^4 \alpha^2}{R^2 \lambda^4} (1 + \cos^2(\theta)). \quad (3.3)$$

Um exemplo do espalhamento Rayleigh é a dispersão da luz solar na atmosfera que faz com que a coloração do céu seja azulada durante o dia, uma vez que há um maior espalhamento para os comprimentos de onda menores.

O espalhamento hiper-Rayleigh (EHR) é um processo não linear incoerente, onde ao incidir fótons de frequência ω em um meio macroscópico com simetria de inversão observa-se a emissão de fótons de frequência 2ω . O EHR é uma técnica capaz de medir a primeira hiperpolarizabilidade β , que descreve a resposta não linear de segunda ordem do material em nível molecular. A teoria subjacente para este efeito envolve termos que são quadráticos no campo incidente e envolve a primeira hiperpolarizabilidade óptica não linear. O EHR é sem sombra de dúvidas uma das técnicas mais importantes para a caracterização das propriedades ópticas não lineares em materiais microscópicos, sendo amplamente reportada na literatura. Neste capítulo descreveremos algumas relações que contribuem para o entendimento deste fenômeno.

3.1 HIPERPOLARIZABILIDADE DE SEGUNDA ORDEM

No caso degenerado da eq.(2.18), no qual as frequências dos campos ópticos são iguais $\omega_n = \omega_m = \omega$, temos:

$$\mathbf{P}_i^{(2)}(2\omega) = \sum_{j,k} \epsilon_0 \chi_{ijk}^{(2)}(2\omega, \omega, \omega) \mathbf{E}_j(\omega) \mathbf{E}_k(\omega). \quad (3.4)$$

Levando em consideração um processo de GSH sob as condições de simetria de Kleinman, temos:

$$\mathbf{P}_i^{(2)}(2\omega) = \epsilon_0 \chi_{ixx}^{(2)} \mathbf{E}_x^2(\omega). \quad (3.5)$$

Como a polarização está associada a uma média volumétrica dos momentos de dipolos induzidos, é de se esperar que seja possível definir uma expansão para as componentes do momento de dipolo μ_i :

$$\mu_i = \sum_j \alpha_{ij} \mathbf{E}_j + \sum_{jk} \frac{\beta_{ijk}}{2!} \mathbf{E}_j \mathbf{E}_k + \sum_{jkl} \frac{\gamma_{ijkl}}{3!} \mathbf{E}_j \mathbf{E}_k \mathbf{E}_l + \dots, \quad (3.6)$$

onde α_{ij} é a polarizabilidade linear, β_{ijk} é a primeira hiperpolarizabilidade e γ_{ijkl} é a segunda hiperpolarizabilidade.

Da relação entre o tensor da primeira hiperpolarizabilidade com o tensor da susceptibilidade não linear de segunda ordem, considerando que os efeitos causados pela vizinhança obtem-se o fator de correção do campo local de Lorentz-Lorenz [12], temos que a resposta não linear de segunda ordem tem a forma:

$$\chi_{ijk}^{(2)}(2\omega, \omega, \omega) = f(2\omega)f^2(\omega)N\beta_{ijk}(2\omega, \omega, \omega), \quad (3.7)$$

onde N é a densidade volumétrica de momentos de dipolos induzidos, $f(2\omega)$ é a correção de campo local associado ao campo de segundo harmônico, $f(\omega)$ é a correção devido ao campo incidente. Estes fatores de campo local estão associados aos índices de refração do meio hospedeiro e do emissor do segundo harmônico e serão descritos mais adiante em detalhes.

3.2 MÉDIA ORIENTACIONAL SOBRE OS MOMENTOS DE DIPOLOS

Foi observado que a intensidade macroscópica do campo do segundo harmônico gerado por um conjunto de centro espalhadores é descrita por [13]:

$$I_{(2\omega)} = D^{(2)} \left| \sum_{i=1}^N \beta_i : \mathbf{e}_{2\omega} \mathbf{e}_{\omega} \mathbf{e}_{\omega} e^{i\Delta\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i} \right|^2 I_{\omega}^2, \quad (3.8)$$

onde β_i é o tensor de hiperpolarizabilidade de segunda ordem de um centro espalhador, $\mathbf{e}_{2\omega}$ é o versor da polarização do feixe de frequência 2ω , \mathbf{e}_{ω} é o versor da polarização do feixe ω , \mathbf{r}_i é o vetor posição do i -ésimo centro espalhador cuja origem é arbitrariamente definida, $\Delta\mathbf{k}$ é o descasamento de fase

$$\Delta\mathbf{k} = 2\mathbf{k}_{\omega} - \mathbf{k}_{2\omega}, \quad (3.9)$$

$D^{(2)}$ é um parâmetro definido como sendo [13, 14]:

$$D^{(2)} \propto \frac{k_{2\omega}^4}{c\epsilon_0^3} \quad (3.10)$$

Os processos de geração de segundo harmônico coerente e sua contraparte, o espalhamento incoerente, são discutidos nas seções seguintes.

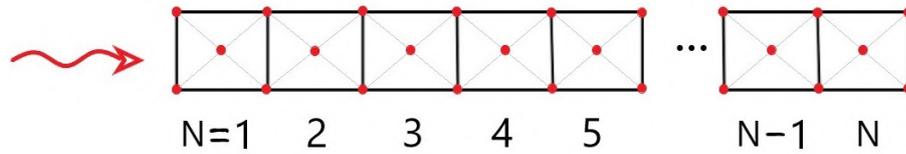
3.2.1 Tratamento em sólidos cristalinos

Consideremos agora que uma onda plana incide sobre uma rede cristalina, de modo que a fase do campo elétrico inicialmente seja constante.

Na figura(6) temos um conjunto de N células unitárias, onde vamos considerar que β_i é a hiperpolarizabilidade da célula unitária.

Neste caso, o somatório que aparece dentro do termo de módulo quadrado da eq.(3.8) contém N^2 elementos, dos quais N estão na diagonal principal e representam a contribuição

Figura 6 – Representação de uma rede cristalina bidimensional.



Fonte: O autor (2018).

de centros espalhadores individuais. Os outros $N(N - 1)$ termos retratam as interações entre pares de centro espalhadores. Os elementos diagonais são expressos como N vezes a média da orientação de um único centro espalhador, isto é:

$$\left| \sum_{i=1}^N \beta_i : \mathbf{e}_{2\omega} \mathbf{e}_\omega \mathbf{e}_\omega \right|^2 = N \left\langle \left| \beta_i : \mathbf{e}_{2\omega} \mathbf{e}_\omega \mathbf{e}_\omega \right|^2 \right\rangle. \quad (3.11)$$

Estes processos estão associados à emissão incoerente, ou seja, ao espalhamento hiper-Rayleigh de segunda ordem. De fato, como o descasamento de fase não influencia no espalhamento incoerente, geralmente a emissão do EHR ocorre em todas as direções do espaço. Os outros $N(N - 1)$ dependem do deslocamento relativo de cada par de células e do descasamento de fase. Portanto, a eq.(3.12) representa um sinal coerente para o segundo harmônico.

$$\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^{N-1} \left[\beta_i : \mathbf{e}_{2\omega} \mathbf{e}_\omega \mathbf{e}_\omega \right] \left[\beta_j : \mathbf{e}_{2\omega} \mathbf{e}_\omega \mathbf{e}_\omega \right]^* e^{i\Delta \mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)}. \quad (3.12)$$

Devido à simetria cristalina, todas as células estão ordenadas, então o produto tensorial $\beta_i : \mathbf{e}_{2\omega} \mathbf{e}_\omega \mathbf{e}_\omega$ será idêntico para todas as células unitárias. Então é possível reescrever a eq.(3.12), da seguinte forma:

$$(\eta_N - N) \left\langle \left[\beta_i : \mathbf{e}_{2\omega} \mathbf{e}_\omega \mathbf{e}_\omega \right] \right\rangle \left\langle \left[\beta_i : \mathbf{e}_{2\omega} \mathbf{e}_\omega \mathbf{e}_\omega \right]^* \right\rangle, \quad (3.13)$$

onde

$$\eta_N = \left| \sum_i^N e^{i\Delta \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i} \right|^2 \quad (3.14)$$

é um fator geométrico [14], no qual a intensidade do segundo harmônico será máxima quando a emissão estiver na mesma direção da onda incidente e o descasamento de fase corresponder a $\Delta \mathbf{k} = 0$. É imediato escrever as equações (3.15) e (3.16) como:

$$(\eta_N - N) \left| \beta_i : \mathbf{e}_{2\omega} \mathbf{e}_\omega \mathbf{e}_\omega \right|^2 \quad (3.15)$$

e

$$N \left| \beta_i : \mathbf{e}_{2\omega} \mathbf{e}_\omega \mathbf{e}_\omega \right|^2. \quad (3.16)$$

A intensidade total será dada pela soma das contribuições coerentes e incoerentes, ou seja:

$$I_{(2\omega)} = I_{(2\omega)}^{coe} + I_{(2\omega)}^{inc}, \quad (3.17)$$

onde

$$I_{(2\omega)}^{coe} = D^{(2)} (\eta_N - N) \left| \beta_i \cdot \mathbf{e}_{2\omega} \mathbf{e}_\omega \mathbf{e}_\omega \right|^2 I_{(\omega)}^2 \quad (3.18)$$

e

$$I_{(2\omega)}^{inc} = D^{(2)} N \left| \beta_u \cdot \mathbf{e}_{2\omega} \mathbf{e}_\omega \mathbf{e}_\omega \right|^2 I_{(\omega)}^2. \quad (3.19)$$

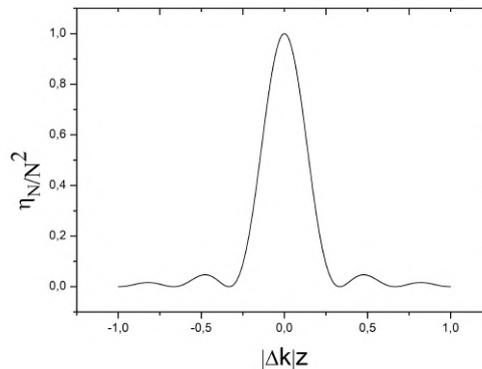
De modo que:

$$I_{(2\omega)} = D^{(2)} \eta_N \left| \beta_u \cdot \mathbf{e}_{2\omega} \mathbf{e}_\omega \mathbf{e}_\omega \right|^2 I_{(\omega)}^2. \quad (3.20)$$

Fixando a propagação do feixe fundamental e definido o descasamento de fase, tal que $\Delta \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i = |\Delta k|z$ com $|\Delta k| \ll 1$, e convertendo subsequentemente a soma sobre todas as moléculas, na eq.(3.14), em uma integral entre os limites 0 e L correspondente à espessura do material:

$$\eta_N = \left| \frac{N}{L} \int_0^L e^{i\Delta k z} dz \right|^2 = N^2 \text{sinc}^2 \left(\frac{1}{2} |\Delta k| L \right). \quad (3.21)$$

Figura 7 – Fator de coerência normalizado em função do comprimento de penetração do feixe no material.



Fonte: O autor (2018).

Note que o efeito do descasamento de fase é incluído inteiramente no fator $\text{sinc}^2 \left(\frac{1}{2} |\Delta k| z \right)$, como pode ser observado na figura (7). A eficiência do processo de GSH diminui à medida que $|\Delta k|L$ aumenta, experimentando algumas oscilações ao longo da direção de propagação. O motivo deste comportamento é que se L for maior que $\frac{1}{|\Delta k|}$, começa a ocorrer o processo inverso ao da GSH, onde a energia do feixe de luz com frequência 2ω flui de forma paramétrica para o feixe de luz com frequência ω . Por esta razão, definimos um comprimento de coerência:

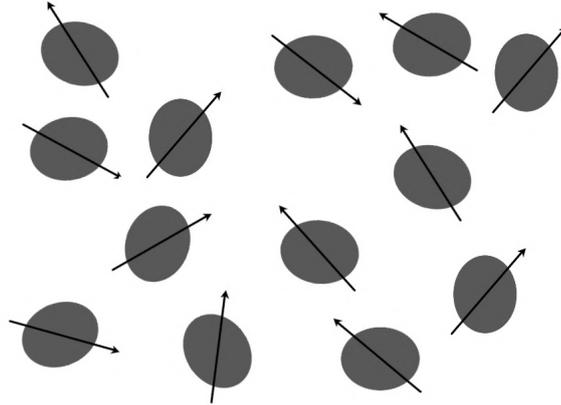
$$l_c = \frac{2}{\Delta k}. \quad (3.22)$$

Neste caso, como esperado, a intensidade resultante tem uma forma similar a da GSH descrita por [6, 9].

3.2.2 Tratamento considerando macromoléculas e partículas em suspensão

Considere agora o caso em que temos um conjunto de N moléculas distribuídas no espaço com seus momentos de dipolos orientados de forma aleatória. Neste caso cada moléculas do sistema representa um centro espalhador (ver figura (8)). A intensidade macroscópica do

Figura 8 – Representação de um conjunto de N moléculas uniformemente distribuídas no espaço. As setas indicam a orientação do momento de dipolo da molécula.



Fonte: O autor (2018).

segundo harmônico é dada pela eq.(3.8). De maneira análoga ao sistema do item anterior (3.2.1) podemos reescrever a eq.(3.8) como a soma de uma intensidade coerente e outra intensidade incoerente:

$$I_{(2\omega)} = I_{(2\omega)}^{coe} + I_{(2\omega)}^{inc}, \quad (3.23)$$

onde

$$I_{(2\omega)}^{coe} = D^{(2)} (\eta_N - N) \left\langle \left[\beta_i : \mathbf{e}_{2\omega} \mathbf{e}_\omega \mathbf{e}_\omega \right] \right\rangle \left\langle \left[\beta_i : \mathbf{e}_{2\omega} \mathbf{e}_\omega \mathbf{e}_\omega \right]^* \right\rangle I_{(\omega)}^2, \quad (3.24)$$

$$I_{(2\omega)}^{inc} = D^{(2)} N \left\langle \left| \beta_i : \mathbf{e}_{2\omega} \mathbf{e}_\omega \mathbf{e}_\omega \right|^2 \right\rangle I_{(\omega)}^2, \quad (3.25)$$

e

$$\eta_N = \left| \sum_i^N e^{i\Delta \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i} \right|^2. \quad (3.26)$$

O produto tensorial entre a primeira hiperpolarizabilidade e os versores das polarizações dos feixes de frequências ω e 2ω irá depender das orientação de cada molécula. Os N termos diagonais tem o fator de fase cancelados, fazendo com que não haja dependência com o casamento de fase para o espalhamento não linear. Além disto, podemos eliminar os termos fora da diagonal principal, tendo em vista que o sistema é aleatoriamente organizado e a dependência com o casamento de fase torna sua contribuição desprezível. Desta forma, podemos escrever a

intensidade total:

$$I_{(2\omega)} = D^{(2)}N \left\langle \left| \beta_i \cdot \mathbf{e}_{2\omega} \mathbf{e}_\omega \mathbf{e}_\omega \right|^2 \right\rangle I_{(\omega)}^2, \quad (3.27)$$

onde percebe-se que essa intensidade é diretamente proporcional ao número de moléculas espalhadoras. O termo $\left\langle \left| \beta_i \cdot \mathbf{e}_{2\omega} \mathbf{e}_\omega \mathbf{e}_\omega \right|^2 \right\rangle$ da eq.(3.27) pode ser simplificado se considerarmos que apenas as contribuições em dois planos de polarização são medidas com um feixe degenerado. Fixando o eixo z como o de propagação da onda incidente [15], temos:

$$I_{i(2\omega)} = D^{(2)}N \langle \beta_{izz}^2 \rangle I_{(\omega)}^2, \quad (3.28)$$

onde $i = x$ ou y , ou seja, as contribuições medidas pertencem aos planos de polarização x ou y . Conforme o plano de polarização, o $\langle \beta_{izz}^2 \rangle$ tem a seguinte forma:

$$\langle \beta_{xzz}^2 \rangle = \frac{1}{7} \sum_i \beta_{iii}^2 + \frac{6}{35} \sum_{i \neq j} \beta_{iii} \beta_{ijj} + \frac{9}{35} \sum_{i \neq j} \beta_{iij}^2 + \frac{6}{35} \sum_{ijk, \text{ciclico}} \beta_{iij} \beta_{jkk} + \frac{12}{35} \beta_{ijk}^2 \quad (3.29)$$

e

$$\langle \beta_{yzz}^2 \rangle = \frac{1}{35} \sum_i \beta_{iii}^2 - \frac{2}{105} \sum_{i \neq j} \beta_{iii} \beta_{ijj} + \frac{11}{105} \sum_{i \neq j} \beta_{iij}^2 - \frac{2}{105} \sum_{ijk, \text{ciclico}} \beta_{iij} \beta_{jkk} + \frac{8}{35} \beta_{ijk}^2. \quad (3.30)$$

É importante ressaltar que quando a simetria de Kleinman é satisfeita, a permutação entre os índices é muda, levando à 10 componentes independentes. Sob o ponto de vista prático não fazemos distinções na polarização da luz espalhada, de modo que a amplitude da intensidade é a soma de todas as contribuições:

$$I_{i(2\omega)} = D^{(2)}N (\langle \beta_{xzz}^2 \rangle + \langle \beta_{yzz}^2 \rangle) I_{(\omega)}^2 = GN \beta_{ehr}^2 I_{(\omega)}^2, \quad (3.31)$$

onde $\beta_{ehr}^2 = \langle \beta_{xzz}^2 \rangle + \langle \beta_{yzz}^2 \rangle$ e G uma constante experimental. A eficiência deste processo é pequena, onde apenas cerca de 10^{-3} da energia do feixe incidente é convertida em radiação com o dobro da frequência [16].

3.3 TÉCNICA DE MEDIDA DO ESPALHAMENTO HIPER-RAYLEIGH

A técnica EHR foi desenvolvida por Clays e Persoons [17], e devido a sua praticidade rapidamente tornou-se bastante utilizada em experimentos de óptica não linear. Este método permite medir a primeira hiperpolarizabilidade molecular β de meios macroscopicamente isotrópicos, com a possibilidade de ser aplicada em moléculas sem dipolos permanentes. Além disto, a segunda hiperpolarizabilidade γ e o momento de dipolo μ não necessariamente devem ser conhecidos. O princípio de funcionamento desta técnica é o espalhamento da luz na frequência do segundo harmônico em soluções líquidas, como observado na ref. [16].

No caso de suspensões coloidais de nanocristais, há uma diferença do índice de refração entre o solvente e o nanomaterial. De acordo com essa definição, a intensidade EHR de uma

dada suspensão contendo nanocristais dispersos em um solvente pode ser expressa como [18]:

$$I_{(2\omega)} = G (F_{sol} N_{sol} \langle \beta_{sol}^2 \rangle + T_{nc} N_{nc} \langle \beta_{nc}^2 \rangle) I_{(\omega)}^2, \quad (3.32)$$

onde G é uma constante experimental, N_{nc} é o número de nanocristais por unidade de volume, N_{sol} é o número de moléculas do solvente por unidade de volume, $\langle \beta_{nc}^2 \rangle$ e $\langle \beta_{sol}^2 \rangle$ são respectivamente as primeiras hiperpolarizabilidades do nanocristal e do solvente. T_{nc} é o fator de campo interno para o nanocristal:

$$T_{nc} = \left(\frac{3}{2 + n_{nc}(\omega)} \right)^4 \left(\frac{3}{2 + n_{nc}(2\omega)} \right)^2, \quad (3.33)$$

e F_{sol} é o fator de correção do campo local de Lorentz-Lorenz

$$F_{sol} = \left(\frac{3}{2 + n_{sol}(\omega)} \right)^6. \quad (3.34)$$

Para permitir uma comparação com a literatura de cristais macroscópicos, podemos obter coeficiente não linear de segunda ordem $\langle d \rangle$ a partir da seguinte relação:

$$\beta_{nc} = 4\epsilon_0 \langle d \rangle v_{nc}, \quad (3.35)$$

onde v_{nc} é o volume médio dos nanocristais.

3.3.1 Método de referência interna

Perceba que na eq.(24), há duas variáveis desconhecidas. O método de referência interna propõe a realização de uma quantidade de n de medidas variando a concentração do soluto, para obter o valor de $\langle \beta_{nc}^2 \rangle$. O objetivo deste método é traçar um gráfico da razão $I_{(2\omega)}/I_{(\omega)}^2$ função da concentração das nanopartículas. de modo que os coeficientes linear e angular deste gráfico, são relacionados com $\langle \beta_{nc}^2 \rangle$ e G da seguinte maneira:

$$A = GF_{sol} N_{sol} \langle \beta_{sol}^2 \rangle, \quad (3.36)$$

$$B = GT_{nc} \langle \beta_{nc}^2 \rangle. \quad (3.37)$$

Desta forma é possível determinar o valor de G e de $\langle \beta_{nc} \rangle$ reescrevendo as equações (3.36) e (3.37)

$$G = \frac{A}{F_{sol} N_{sol} \langle \beta_{sol}^2 \rangle}, \quad (3.38)$$

$$\langle \beta_{nc} \rangle = \sqrt{\frac{BF_{sol} N_{sol} \langle \beta_{sol}^2 \rangle}{T_{nc} A}}. \quad (3.39)$$

No entanto, este método é pouco utilizado devido a suas limitações. Entre elas podemos destacar, o valor de $N_{sol} \langle \beta_{sol}^2 \rangle$ ser muito pequeno e os coeficientes da reta possuírem altos valores, o que faz com que a imprecisão associada ao valor de $\langle \beta_{nc}^2 \rangle$ seja grande.

3.3.2 Método de referência externa

O método de referência externa utiliza o conceito de medida relativa, onde é possível se determinar a primeira hiperpolarizabilidade efetiva $\langle \beta \rangle$ de uma amostra, a partir de uma referência, conhecendo a concentração dos espalhadores na suspensão. Neste tipo de medida é mantido a intensidade do feixe fundamental constante, são tomadas medidas da intensidade do EHR em função de concentração ao mesmo tempo que da amostra e da referência que possui valor de $\langle \beta_{ref}^2 \rangle$ conhecido. Após o ajuste linear dos coeficientes experimentais α_{nc} e α_{ref} (que relacionam as intensidades do EHR com as concentrações dos nanocristais e do material de referência).

$$\begin{cases} \alpha_{nc} = GT_{nc}\beta_{nc}, \\ \alpha_{ref} = GF_{ref}\beta_{ref}. \end{cases} \quad (3.40)$$

A hiperpolarizabilidade efetiva dos nanocristais $\langle \beta_{nc} \rangle$ é dada por [18, 19]:

$$\langle \beta_{nc} \rangle = \sqrt{\frac{\alpha_{nc}F_{ref}}{\alpha_{ref}T_{nc}}} \langle \beta_{ref} \rangle, \quad (3.41)$$

onde $\langle \beta_{ref} \rangle$ é a primeira hiperpolarizabilidade efetiva do composto de referência.

4 FERROELETRICIDADE e ANTIFERROELETRICIDADE

4.1 MATERIAIS DIÉLETRICOS

Em geral, pode-se dizer que, um dielétrico é um material isolante que ao ser exposto a um campo elétrico externo reage a este estímulo exibindo como resposta uma polarização macroscópica. Em particular, quando a magnitude do campo elétrico externo, E , é pequena, se comparada ao campo elétrico atômico, a polarização no dielétrico, P , é dada por

$$P = \bar{\chi}E, \quad (4.1)$$

com

$$\bar{\chi} = \epsilon_0(\kappa - 1), \quad (4.2)$$

onde χ é a susceptibilidade elétrica do material, ϵ_0 é a permissividade do vácuo e κ a constante dielétrica que, em geral, depende da temperatura e da frequência do campo.

De fato, como já foi discutido a polarização elétrica é uma média volumétrica dos momentos de dipolo elétrico microscópicos. Estes dipolos microscópicos podem ser permanentes, quando constituídos por moléculas polares ou induzidos por um campo elétrico externo, como no caso das moléculas apolares. Em particular, no caso dos cristais dielétricos podemos observar comportamentos paraelétricos, ferroelétricos e antiferroelétricos.

4.2 MATERIAIS FERROÉLETRICOS E PARAÉLETRICOS

Por sua vez, materiais ferroelétricos são dielétricos que exibem uma polarização elétrica mesmo na ausência de um campo elétrico externo aplicado. Este fenômeno é conhecido como polarização espontânea. Além disso, a orientação da polarização espontânea pode ser revertida por um campo elétrico adequadamente aplicado na direção oposta. Como isso, esses materiais apresentam uma curva de histerese, quando caracterizada a resposta da polarização espontânea em função do campo elétrico externo. Nestes materiais é observado que após os dipolos se orientarem na direção do campo, permanecem alinhados mesmo depois do campo elétrico externo ser desligado. Este fenômeno é conhecido como polarização remanescente (P_r) [20].

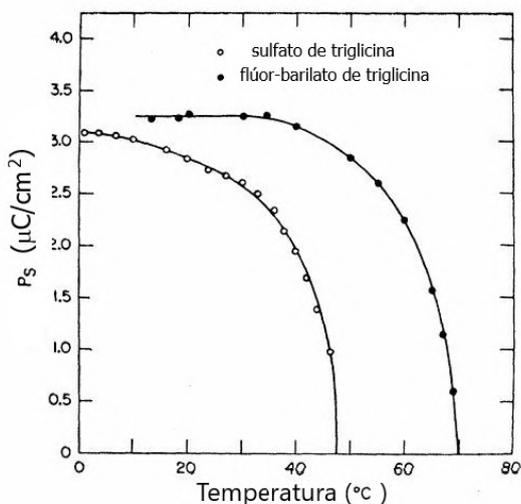
Na fase paraelétrica o material exibe uma estrutura centrossimétrica, de modo a só apresenta polarização macroscópica quando expostos a um campo elétrico externo. Esta polarização induzida é uma resposta linear do material ao campo elétrico aplicado, de maneira que após o campo elétrico ser desligado a polarização se anula.

A ferroeletricidade foi originalmente descoberta por Joseph Valasek em 1921 quando estudava propriedades dielétricas do sal de Rochelle [21]. Em geral ferroelétricos podem ser classificados como ferroelétricos normais e relaxoriais (*relaxor ferroelectrics*) [22]. Em geral,

em ferroelétricos normais, a polarização espontânea decresce com o aumento da temperatura e se anula em uma dada temperatura crítica, conhecida como temperatura de Curie (T_C). Neste caso, a partir deste ponto ocorre uma transição de fase, no qual o material torna-se paraelétrico.

Por exemplo, sulfato de triglicina deixa de ser ferroelétrico quando aquecido a temperaturas acima de 49°C , passando para a fase paraelétrica, enquanto o flúor-barilato de triglicina passa para a fase paraelétrica para temperaturas acima de 70°C , como mostra a figura (9).

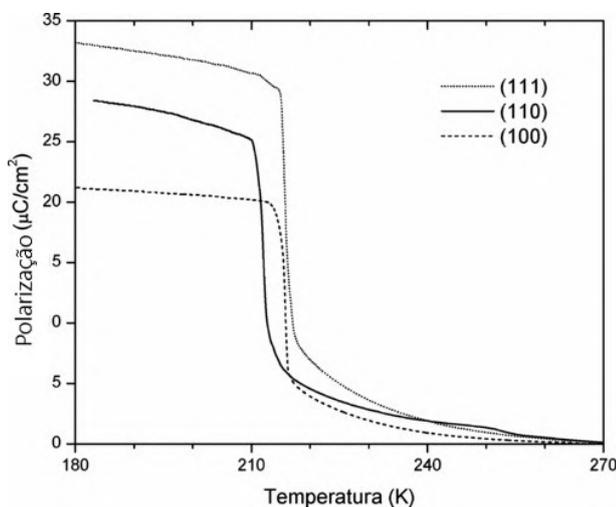
Figura 9 – Polarização espontânea em sulfato de triglicina e em flúor-barilato de triglicina em função da temperatura.



Fonte: Ref. [23].

Assim sendo, pode-se dizer que os ferroelétricos normais são caracterizados por esta transição de fase ferroelétrica - paraelétrica muito bem definida em torno da temperatura de Curie (T_C).

Figura 10 – Polarização espontânea em $Pb(Mg_{(1/3)}Nb_{(2/3)})O_3$ ao longo de direções diferentes. Note que a polarização espontânea persiste acima da temperatura T_C .



Fonte: Ref. [24].

Por sua vez, uma das principais características dos ferroelétricos relaxoriais é que a temperatura de Curie não é bem definida, a polarização também decresce com o aumento da temperatura, mas é contínua em torno de T_m e se estende até temperaturas mais altas, como podemos observar na figura (10). Cristais ferroelétricos relaxoriais possuem uma transição de fase difusa.

4.2.1 Teoria de Landau da transição de fase

As transições de fase, entre as fases paraelétrica e ferroelétrica, em ferroelétricos normais podem ser de primeira ou segunda ordem com temperaturas bem definidas. Acima de T_C a permissividade elétrica do material obedece à lei de Curie-Weiss [20]:

$$\varepsilon \approx \frac{\xi}{T - T_c}, \quad (4.3)$$

onde ξ a constante de Curie, T a temperatura e T_c a temperatura de Curie.

De fato, sendo um pouco mais formal, a teoria de Landau para transições de fase é utilizada para modelar as transições de fase ferroelétricas. Para tanto, deve-se considerar o formalismo da energia livre em função da polarização. Suponha que a energia livre de Landau em uma dimensão possa ser expandida como [20]:

$$F(P; T, E) = -EP + g_0 + \frac{1}{2}g_2P^2 + \frac{1}{4}g_4P^4 + g_6\frac{1}{6}P^6 + \dots, \quad (4.4)$$

onde os coeficientes g_n dependem da temperatura.

A série não contém potências ímpares de P se o cristal não polarizado possui um centro de simetria.

No equilíbrio térmico, é possível encontrar uma posição de mínima energia para o cristal, com isso determinar a polarização de equilíbrio

$$\frac{\partial F}{\partial P} = -E + g_2P + g_4P^3 + g_6P^5 + \dots \quad (4.5)$$

Para permitir que haja um estado ferroelétrico, vamos supor que o coeficiente g_2 da eq.(4.5) se anule a uma dada temperatura T_0 , de modo:

$$g_2 = \gamma(T - T_0), \quad (4.6)$$

onde γ é uma constante positiva.

O termo g_4 da eq.(4.5) caracteriza a transição de fase. Conforme veremos nas seções subsequentes, quando g_4 é positivo teremos transições de fase de segunda ordem e quando o mesmo termo g_4 é negativo se observa de uma transição de fase de primeira ordem.

4.2.1.1 Transição de Segunda ordem

A transição de fase de segunda ordem é caracterizada por apresentar uma diminuição contínua da polarização com a temperatura, próximo a T_C , como mostra a figura (9). Fazendo $g_4 > 0$ na eq.(4.5) e desprezando o termo g_6 . Teremos que a polarização espontânea pode ser escrita como:

$$\gamma(T - T_0)P_s + g_4P_s^3 = 0 \quad (4.7)$$

As raízes da eq.(4.7) são

$$P_s = 0 \quad (4.8)$$

ou

$$|P_s| = \left(\frac{\gamma}{g_4} \right)^{\frac{1}{2}} (T_0 - T)^{\frac{1}{2}} \quad (4.9)$$

Para $T \geq T_0$ a única solução real é $P_s = 0$, ou seja, fase paraelétrica. Para $T \leq T_0$, percebe-se à medida que a temperatura se aproxima de T_0 a polarização decresce continuamente a zero, isto é, a temperatura de Curie- Weiss é a mesma que a temperatura de transição ($T_0 = T_C$).

4.2.1.2 Transição de Primeira ordem

A transição de fase de primeira ordem é caracterizada por apresentar uma descontinuidade na polarização, próximo a T_C . Fazendo $g_4 < 0$ na eq.(4.5), percebe-se que neste caso o termo g_6 não pode ser desprezado. Assim sendo vamos considerá-lo como positivo ($g_6 > 0$) para que se tenha uma polarização espontânea real. Deste modo, teremos:

$$\gamma(T - T_0)P_s - |g_4|P_s^3 + g_6P_s^5 = 0, \quad (4.10)$$

onde as raízes da eq.(4.10) no limite em que $T \rightarrow T_0$ são:

$$P_s = 0 \quad (4.11)$$

ou

$$P_s^2 = \frac{|g_4|}{g_6} \quad (4.12)$$

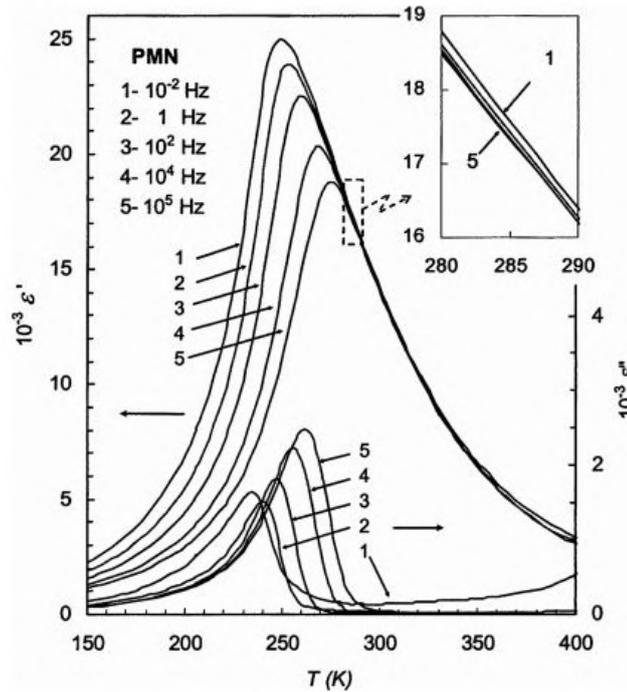
Diferentemente do caso anterior, onde para $T \rightarrow T_0$ foi obtido para as duas soluções da polarização espontânea um valor de $P_s = 0$, aqui se observa duas soluções diferentes o que é responsável pela queda abrupta da polarização espontânea.

4.2.2 Transição de fase difusa

A transição de fase difusa, em materiais ferroelétricos, é caracterizada por estender a transição de fase em um amplo intervalo de temperatura em torno de uma temperatura (T_m)

onde a permissividade dielétrica assume o valor de um máximo local (ϵ_m') [25]. Este intervalo de temperatura é conhecido como intervalo Curie. Dentro deste intervalo, a permissividade dielétrica alcança seus valores mais altos. Além disto, tipicamente apresentam uma dispersão na temperatura de máximo da constante dielétrica em relação à frequência aplicada.

Figura 11 – Partes real e imaginária da permissividade dielétrica relativa medida em diferentes frequências em um cristal de Pb ($Mg_{1/3}Nb_{2/3}$) O_3 .



Fonte: Ref. [26].

A transição de fase difusa em geral acontece devido a dois tipos de distorções: a distorção de origem eletrostática e a de origem mecânica. A primeira delas é gerada devido a um desbalanço de cargas na rede cristalina, enquanto a outra é atribuída às diferenças entre os raios atômicos dos cátions. Estas duas distorções provocam uma destruição da simetria do cristal que produz dipolos permanentes e aleatórios, frustrando o crescimento de domínios.

O trabalho da ref. [27] faz uma descrição fenomenológica de transições de fase difusas em meios ferroelétricos, descrevendo a permissividade elétrica do meio por:

$$\epsilon' = \frac{\epsilon_m'}{1 + \left(\frac{T-T_m}{\Delta}\right)^\xi}, \quad (4.13)$$

onde o parâmetro Δ nos fornece informações a respeito da difusividade da transição de fase, ou seja, diz respeito a largura da faixa de temperatura em que a transição ocorre. Enquanto o parâmetro ξ nos fornece informações a respeito do tipo da transição de fase. Para $\xi = 1$ temos um comportamento tipo Curie-Weiss normal, ou seja, a permissividade dielétrica é inversamente proporcional a temperatura. Enquanto para $\xi = 2$ temos um comportamento completamente difuso, isto é, Δ assume valores maiores.

De fato, a equação proposta fornece um excelente ajuste das curvas experimentais em temperaturas dentro e acima da região de dispersão dielétrica, o que permite calcular alguns parâmetros característicos das transições de fase.

4.3 ANTIFERROELETRICIDADE

A relação entre antiferroeletricidade e ferroeletricidade é análoga a que é apresentada entre o antiferromagnetismo e ferromagnetismo. Um cristal antiferroelétrico é constituído por um arranjo de domínios formados por dipolos elétricos, de modo que os dipolos efetivos de domínios adjacentes estejam orientados em direções opostas (antiparalelas). Diferentemente de um material ferroelétrico, não há polarização espontânea macroscópica, uma vez que os dipolos adjacentes opostos anulam a polarização macroscópica. A antiferroeletricidade é uma propriedade de um material que pode ser acentuada ou atenuada dependendo da temperatura, pressão, campo elétrico externo, método de crescimento e outros parâmetros. De forma geral, a uma dada temperatura suficientemente alta, a antiferroeletricidade desaparece e o material torna-se paraelétrico. Esta temperatura é conhecida como ponto de Curie.

Ao contrário de sistemas magnéticos, transições ferroelétricas e antiferroelétricas sempre estão associadas a transições estruturais na rede cristalina do material.

Em particular, a estrutura de perovskita é suscetível a tipos de deformações estruturais, geralmente com pequenas diferenças de energia, o que favorece o surgimento de um estado antiferroelétrico. Por exemplo, entre os materiais antiferroelétricos com estrutura de perovskita podemos citar: $PbZrO_3$, $PbHfO_3$ e $NaNbO_3$ [28, 29]. Em particular, o $NaNbO_3$ apresenta sucessivas transições de fases ferroelétrica, antiferroelétrica e paraelétricas.

Materiais antiferroelétricos também podem apresentar transições de fase difusas na constante dielétrica assim como materiais ferroelétricos.

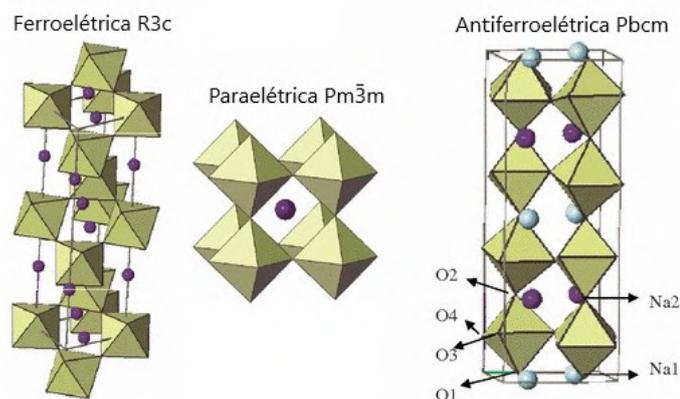
5 NIOBATO DE SÓDIO

O niobato de sódio ($NaNbO_3$) faz parte da família de perovskita do tipo ABO_3 . Embora a estrutura de uma perovskita ideal seja cúbica, as perovskitas geralmente exibem uma série de variações estruturais. Em particular, este grupo de óxidos exibe uma variedade de propriedades físicas e químicas interessantes, incluindo ferroeletricidade, supercondutividade, e uma gama de respostas dielétricas, resultando em inúmeras possíveis aplicações tecnológicas. Por exemplo, perovskitas como $PbTiO_3$, $PbZr_xTi_{1-x}O_3$ e $BaTiO_3$ são importantes componentes na fabricação de transdutores piezoelétricos [30]. Mesmo tendo sido bastante estudado, o $NaNbO_3$ possui uma estrutura cristalina bastante complexa e existem controvérsias em torno de seu diagrama de fase com relatos conflitantes na literatura [31]. Sob o ponto de vista científico, a importância do estudo destes materiais provém: (i) das várias transições de fase destes materiais, (ii) os mecanismos associados a elas e (iii) as diversas formas de modelar e explicar as fases.

5.1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA DO $NaNbO_3$

O $NaNbO_3$ puro, a temperatura ambiente, tem uma estrutura antiferroelétrica (AFE) e exibe uma sequência complexa de transições de fases estruturais controlada por temperatura e pressão que não são claramente entendidas. Perovskitas com estrutura AFE são essencialmente apolares, entretanto tornam-se ferroelétricas (FE) quando submetidas a um campo elétrico. Desvios da estrutura cristalina cúbica ideal podem se originar de flutuações dinâmicas ou de deformações induzidas por defeitos na rede cristalina.

Figura 12 – Representação das fases ferroelétrica $R3c$, paraelétrica $Pm\bar{3}m$ e antiferroelétrica $Pbcm$ do $NaNbO_3$. Os átomos de Nb estão no centro do octaedro NbO_6 . Os átomos $Na1$ e $Na2$ são representados como esferas azuis claras e escuras, respectivamente.



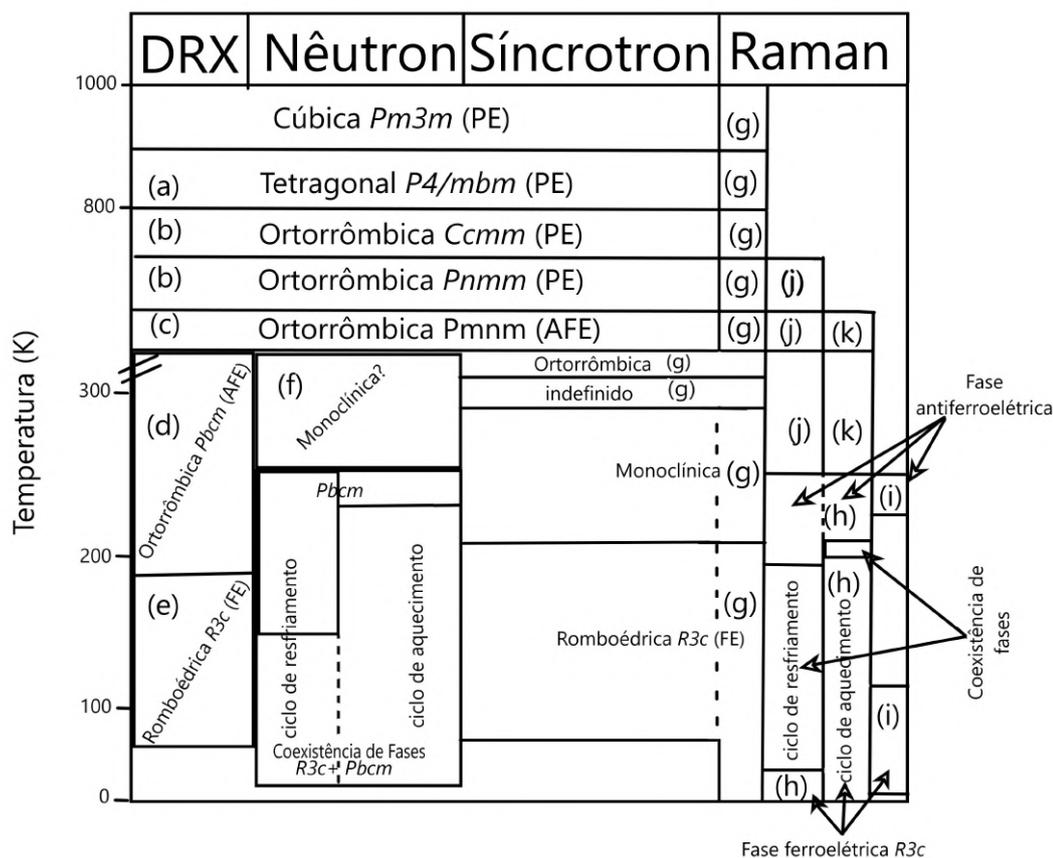
Fonte: Ref. [32].

A estrutura do $NaNbO_3$ (ver figura 12) consiste de uma rede tridimensional de octaedros NbO_6 compartilhado com os átomos de Na ocupando os espaços entre os octaedros. A fase

antiferroelétrica envolve rotações octaédricas. Há 40 átomos por célula unitária na estrutura antiferroelétrica $Pbcm$. Na estrutura ferroelétrica $R3c$ são 30 átomos por célula unitária, esta fase envolve deslocamentos polares dos átomos de Na , Nb , e O ao longo da direção pseudocúbica [111]. A polarização espontânea observada para o $NaNbO_3$ na fase ferroelétrica $R3c$ é $0,59 \text{ C/m}^2$ [32].

Acima de 913 K, o cristal de $NaNbO_3$ tem uma estrutura de perovskita ideal com grupo espacial $Pm3m$. No resfriamento, $NaNbO_3$ sofre a seguinte série de transições de fases: $913 \text{ K} > T > 848 \text{ K}$, fase tetragonal T_2 ; $848 \text{ K} > T > 793 \text{ K}$, fase ortorrômbica T_1 ; $793 \text{ K} > T > 753 \text{ K}$, fase ortorrômbica S ; $753 \text{ K} > T > 646 \text{ K}$, fase ortorrômbica R ; $646 \text{ K} > T > 163 \text{ K}$, fase ortorrômbica P ; e $T < 163 \text{ K}$, fase romboédrica N . Na fase romboédrica, o cristal é ferroelétrico e na região entre , $163 \text{ K} < T < 633 \text{ K}$, $NaNbO_3$ é antiferroelétrico e para $T > 633 \text{ K}$ tem uma estrutura paraelétrica(PE).

Figura 13 – Infograma listando transições de fase reportadas na literatura para o $NaNbO_3$.

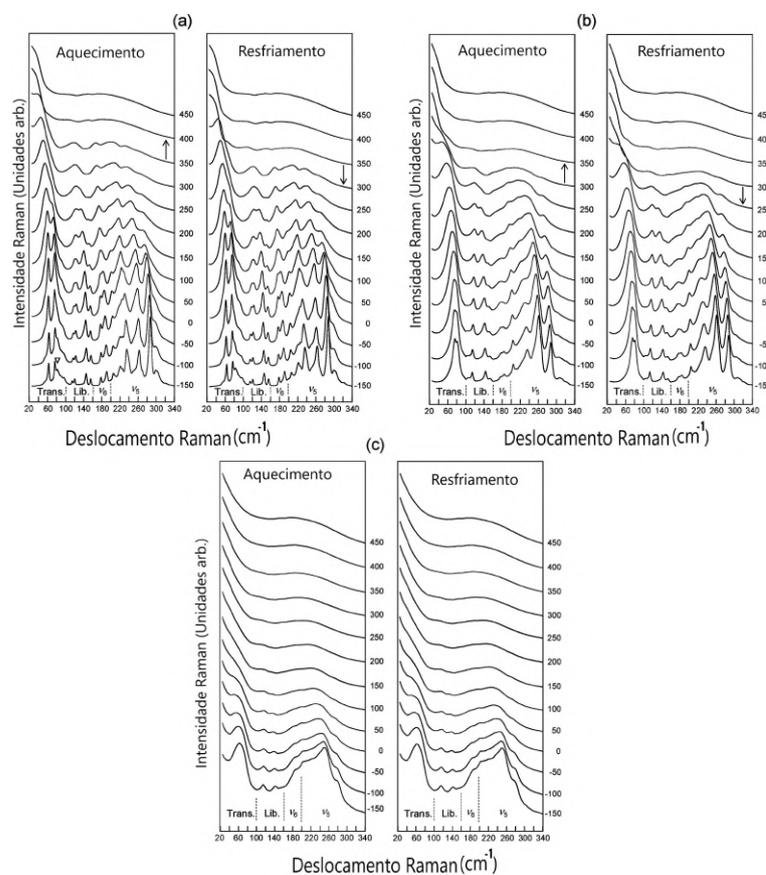


Fonte: Imagem adaptada da Ref. [32].

A figura (13) resume uma sequência complexa de transições de fase reportadas na literatura para o $NaNbO_3$ estudado usando difração de raios X (a) [33], (b) [34], (c) e (d) [35] e (e) [36]; difração de nêutrons (f) [32, 37] e espalhamento Raman (g) [38, 39], (h) [40], (i) [31], (j) [41] e (k) [42].

A diferença nas temperaturas de transição de fase, entre o pó nanométrico e o cristal de

Figura 14 – Evolução dos espectros de Raman com a temperatura na região de número de onda abaixo de 340 cm^{-1} obtida para (a) micro, (b) submicro e (c) nanocristais de NaNbO_3 nos ciclos de aquecimento e resfriamento. Setas indicam transições de fase estruturais.



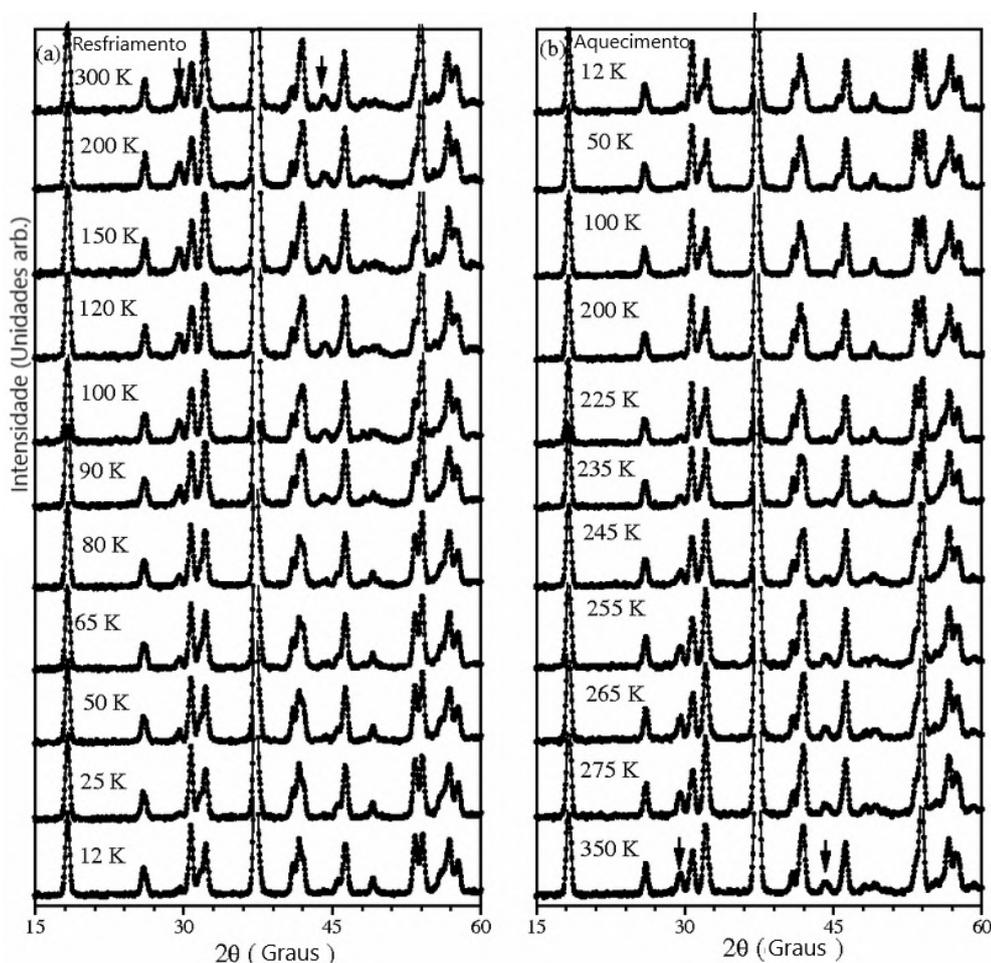
Fonte: Ref. [4].

NaNbO_3 macroscópico, é notável. Os trabalhos das ref. [4, 43] fazem comparações quantificando diferenças nas transições de fase para os grãos de NaNbO_3 com tamanhos micrométricos, sub-micrométricos e nanométricos, traçando assim uma dependência entre o tamanho dos grãos e a temperatura para a transição de fase. Um outro aspecto relatado é o fato que há uma histerese estrutural para os grãos de tamanho micrométricos e sub-micrométricos para altas temperaturas.

A figura (14) mostra espectros Raman medidos para (a) grãos micrométricos, (b) sub-micrométricos e (c) nanométricos em várias temperaturas durante os ciclos de aquecimento e resfriamento. As diferentes estruturas finas espectrais específicas para cada tamanho de partícula diminuem gradualmente com o aumento temperatura e, finalmente, todas as três amostras mostram um perfil de espalhamento Raman semelhante, que corresponde ao comportamento de um cristal macroscópico a alta temperatura. Na figura 14(a) em altas temperaturas acima de $250\text{ }^\circ\text{C}$, a separação entre as estruturas espectrais se dissolve gradualmente e, finalmente, esse modo é altamente suavizado até cerca de 40 cm^{-1} a cerca de $400\text{ }^\circ\text{C}$. No ciclo do aquecimento uma mudança espectral clara é encontrada entre $350\text{ }^\circ\text{C}$ e $400\text{ }^\circ\text{C}$, o que é uma indicação para a transição da fase ortorrômbica *P* para a fase ortorrômbica *R*. No ciclo de resfriamento, o perfil espectral muda drasticamente entre $350\text{ }^\circ\text{C}$ e $300\text{ }^\circ\text{C}$, assinalando um efeito de histerese na

evolução do espectros Raman a alta temperatura. A figura 14(b) mostra uma evolução similar quando comparada à figura 14(a), exceto por suas estruturas espectrais ligeiramente simplificadas e ampliadas em cada temperatura. Uma mudança espectral drástica é encontrada entre 300 °C e 350 °C no ciclo de aquecimento e entre 300 °C e 250 °C no resfriamento. Aqui também se observa uma histerese significativa. Por outro lado, a figura 14(c) mostra uma característica completamente diferente em comparação com os outros dois pós. Acima de 150 °C, as estruturas finas dos espectros diminuem continuamente. Além disto, a maioria das linhas de estruturas espectrais experimentam uma diminuição nas intensidades de pico e um alargamento, devido a uma suavização dos modos vibracionais nos nanocristais. O comportamento da transição é difuso, mas os perfis em baixas e altas temperaturas são completamente diferentes, o que indica a existência de transições de fase sucessivas. Para os grãos nanométricos não foram observados diferenças relevantes nos espectros Raman entre os ciclos de aquecimento e resfriamento.

Figura 15 – Evolução dos padrões de difração de nêutrons com temperatura para (a) ciclo de resfriamento e (b) ciclo de aquecimento. Os picos que indicam a existência da fase antiferroelétrica são marcados com setas.

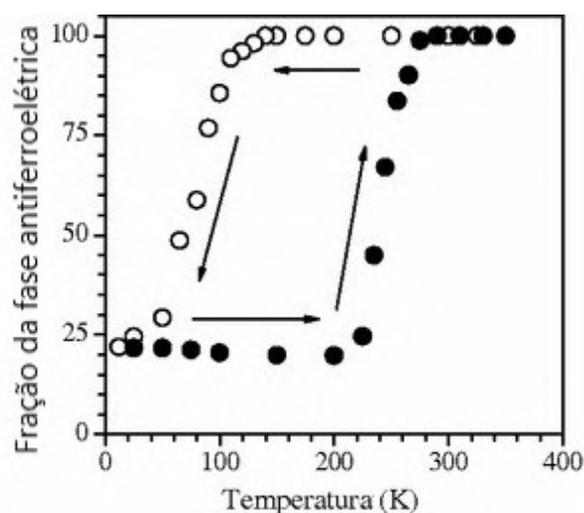


Fonte: Ref. [32].

Ainda nessa linha, o artigo da ref. [32] faz análises de refinamento Rietveld dos dados da difração de nêutrons em pó de $NaNbO_3$ para baixas temperaturas e revelaram que a transição de fase antiferroelétrica para a ferroelétrica ocorre no resfriamento em torno de 73 K, enquanto a

transição reversa ferroelétrica para antiferroelétrica ocorre no aquecimento a 245 K (ver figura 15). No entanto, a primeira transformação não está completa até 12 K e há presença da fase ferroelétrica *R3c* coexistindo com uma fase antiferroelétrica *Pbcm* em uma ampla faixa de temperaturas (ver figura 16).

Figura 16 – Variação da fração da fase antiferroelétrica com a temperatura. O símbolo sólido representa medidas no ciclo de aquecimento e símbolo não preenchido representa medidas no ciclo de resfriamento.



Fonte: Ref. [32].

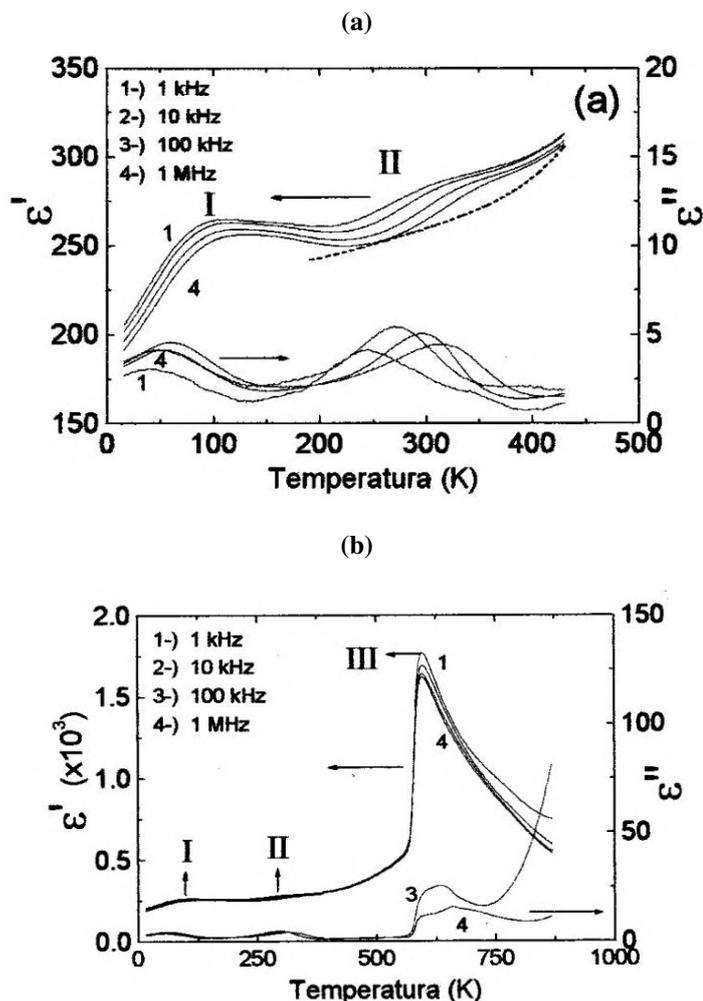
A figura 17(a) retrata a dependência da parte real (ϵ') e da imaginária (ϵ'') da permissividade dielétrica da cerâmica $NaNbO_3$ em função da temperatura, medidas durante o ciclo de aquecimento e resfriamento. A curva superior é a parte real da constante dielétrica enquanto a curva inferior é a parte imaginária da permissividade dielétrica. A caracterização dielétrica foi realizada utilizando um analisador de impedância. Esta curva mostra duas anomalias na constante dielétrica nos intervalos de temperatura 240 – 300 K e 40 – 70 K. As temperaturas para os máximos da parte real e da parte imaginária da permissividade elétrica não coincidem. Além disto, há uma dispersão das curvas em relação à frequência do campo elétrico aplicado, essas transições possuem um caráter difuso. A altas temperaturas, temos uma mudança abrupta de comportamento em 650 K (ver figura 17(b)), essa anomalia na permissividade tem sido correlacionada a uma transição de fase de primeira ordem entre as fases para-elétrica (tetragonal) e antiferroelétrica (ortorrômbica).

Anomalias dielétricas, como as reportadas por [31], envolvendo transições de fase difusas são consistentes com a competição entre as interações ferroelétricas e antiferroelétricas no $NaNbO_3$, como as reportadas por [32].

5.2 SÍNTESE DAS NANOPARTÍCULAS DE $NaNbO_3$

Nanocristais monofásicos de $NaNbO_3$ foram sintetizados no laboratório do Prof. Carlos Jacinto da Silva, no Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas, em colaboração com

Figura 17 – Dependência da temperatura na parte real (ϵ') e imaginária (ϵ'') da a permissividade dielétrica da cerâmica $NaNbO_3$.



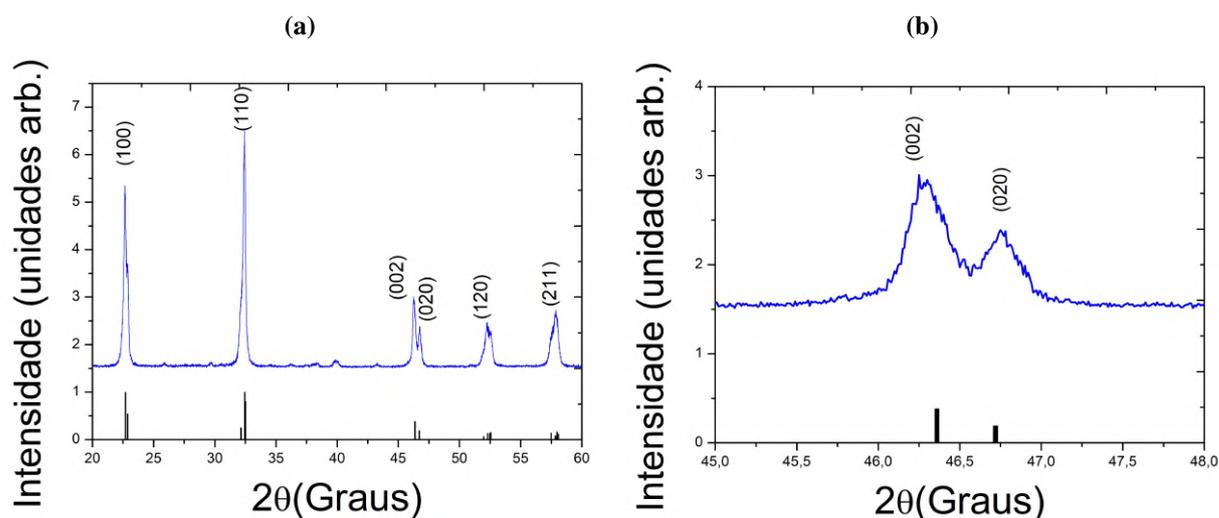
Fonte: Ref. [44].

MSc. Jefferson F. Silva [45]. A síntese das nanopartículas foi através do método dos precursores poliméricos [46]. Sistemáticamente, foram adicionados cerca de 19,2 g de ácido cítrico (Aldrich, 99,5%) a 10 mL de água sob agitação a 75 °C. Após dissolução, foram acrescidos à solução 0,1836 g de oxalato de nióbio e amônio e depois foi adicionado quantidades estequiométricas de Na_2CO_3 (Aldrich, 99,9%) à solução transparente anterior. Após a homogeneização da solução, 5,6 mL de etilenoglicol (Aldrich, > 99%) foram adicionados à solução sob agitação durante 1 h a 75 °C para promover a polimerização de citratos de nióbio e sódio por uma reação de poliesterificação. Após este processo, a mistura foi arrefecida sem agitação até a temperatura ambiente. O processo de polimerização e eliminação da água continuou em estufa a 100 °C por 72 h, resultando em um material gelatinoso com alta consistência. O gel foi então primeiramente aquecido a 400 °C por 2 h, onde o precursor carbônico foi formado e então um pó branco foi obtido e por fim submetido a um processo de calcinação por 3 h a 800 °C.

5.3 CARACTERIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS DE $NaNbO_3$

Para uma discussão precisa das propriedades ópticas, faz-se necessário uma análise dos nanocristais. Para tanto, foram realizadas medidas de difração de raio-X para uma análise estrutural e medidas de microscopia eletrônica de transmissão para determinamos as dimensões das nanopartículas.

Figura 18 – Padrão de difração de raio X (JCPDS 74-2438) para os nanocristais de $NaNbO_3$ e o padrão de difração para a fase ortorrômbica.



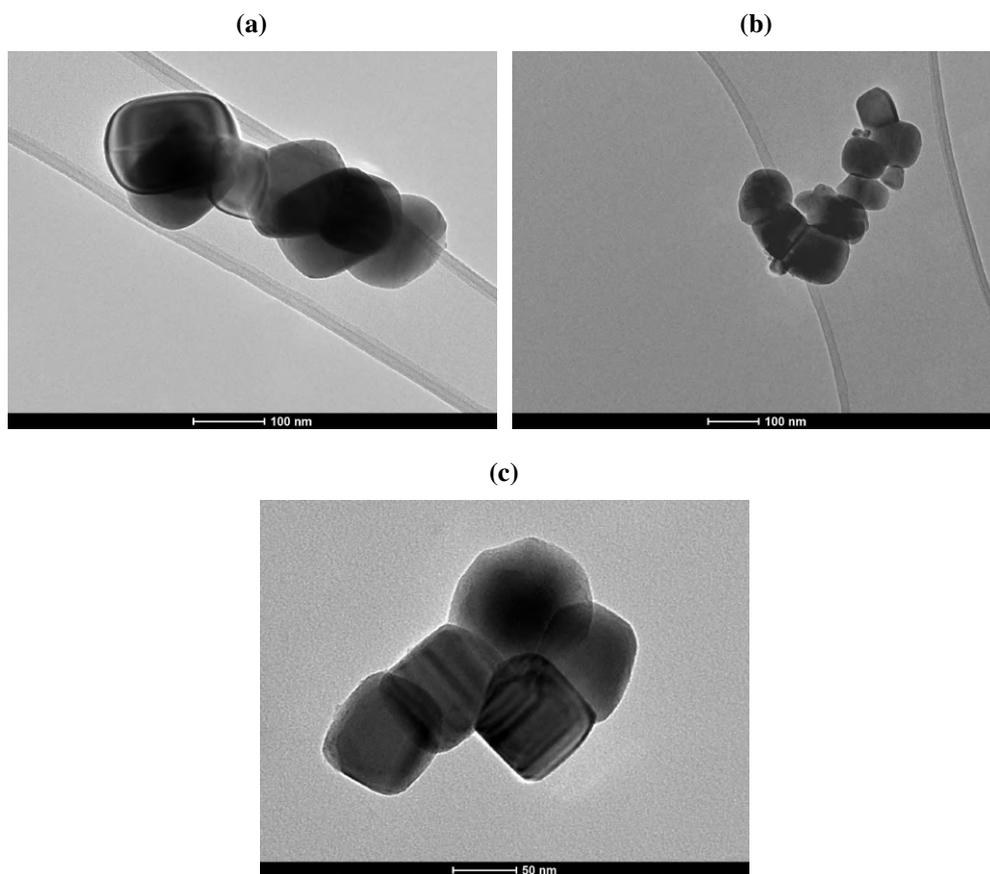
Fonte: Ref. [49].

A figura 18(a) é o padrão de difração de raio-X para os nanocristais de $NaNbO_3$ e a figura 18(b) são os picos característicos que assinalam a fase ortorrômbica $Pbcm$ a temperatura ambiente.

Conforme podemos observar na figura (19) as nanopartículas de $NaNbO_3$ possuem formato de um paralelepípedo com vértices arredondados. Para fins práticos consideramos os grãos como esferas e definimos um diâmetro efetivo, de modo que em uma análise qualitativa esta aproximação é razoável. A determinação do tamanho médio dos nanocristais foi realizada através do processamento de imagem, empregando-se o software *ImageJ* (*open source*) nas imagens do $NaNbO_3$ (ver figura (19)) gerada a partir da microscopia eletrônica de transmissão. Estas imagens foram obtidas com o auxílio do equipamento *FEI Tecnai TF20 200 kV*. É oportuno salientar que estas imagens foram geradas na UFAL - Maceió. A partir deste processamento foi possível produzir o histograma com a distribuição dos diâmetros das nanopartículas.

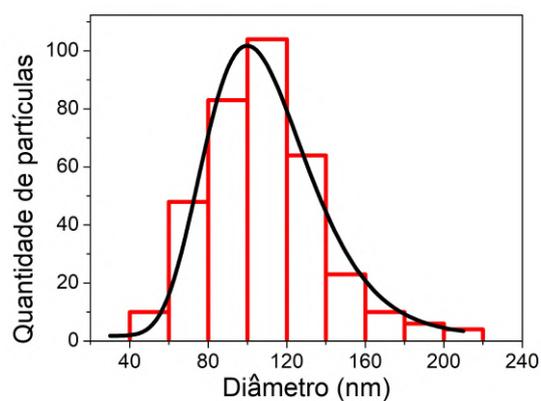
A partir desse dados foi possível construir um histograma da distribuição de diâmetros das nanopartículas de $NaNbO_3$, como mostra a figura (20). Com isso, determinamos o diâmetro médio dos nanocristais em cerca de 110 ± 30 nm.

Figura 19 – Imagens de microscopia eletrônica de transmissão do $NaNbO_3$.



Fonte: Ref. [49].

Figura 20 – Histograma da distribuição de diâmetros das nanopartículas de $NaNbO_3$. A linha indica o ajuste numérico considerando que a distribuição é log-normal.



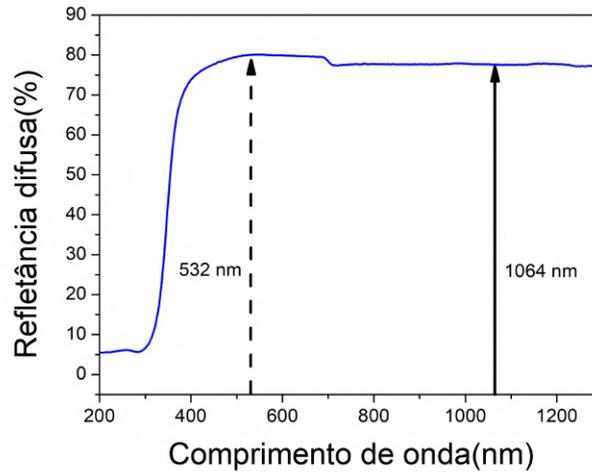
Fonte: Ref. [49].

5.4 PROPRIEDADES ÓPTICAS DE SEGUNDA ORDEM DAS NANOPARTÍCULAS DE $NaNbO_3$

Com o objetivo de determinar a primeira hiperpolarizabilidade β , as nanopartículas de $NaNbO_3$ foram submetidas a técnica do EHR. Devemos escolher cuidadosamente os com-

primentos de onda de excitação e emissão da amostra evitando regiões do espectro onde haja ressonâncias do material de modo que, a luz interaja com o meio de forma paramétrica. Deste modo, evitamos perdas por absorção e garantimos que a luz que estamos coletando é de fato gerada por EHR, e não, por exemplo, por uma fluorescência.

Figura 21 – Espectro de reflectância difusa para os nanocristais de $NaNbO_3$.



Fonte: Ref. [49].

Para tanto, deve-se selecionar uma região espectral onde tanto o comprimento de onda que irá excitar a amostra quanto o comprimento de onda de seu segundo harmônico sejam transparentes para a amostra. A partir do espectro de reflectância difusa, mostrado na figura (21), vemos que na região abaixo de 400 nm há um decréscimo abrupto na reflectância, indicando uma forte absorção. Por outro lado, acima de 400 nm vemos que o espectro da reflectância difusa é basicamente constante em cerca de 80%, indicando uma boa transparência do material nesta região do espectro. Portanto, escolhemos excitar os nanocristais no comprimento de onda de 1064 nm e conseqüentemente colher o seu segundo harmônico em 532 nm. Além disto, fizemos medidas da intensidade EHR em função da intensidade do feixe fundamental.

Como já vimos no Capítulo 3, a intensidade do EHR de segunda ordem eq.(3.31) é proporcional ao quadrado da intensidade do feixe fundamental:

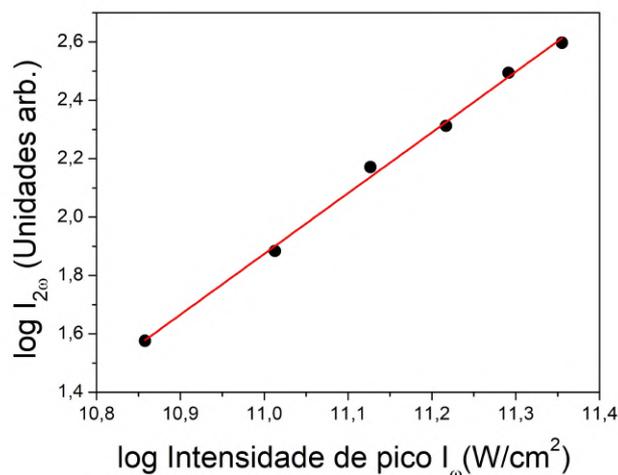
$$I^{(2\omega)} \propto \left(I^{(\omega)} \right)^2, \quad (5.1)$$

de modo que,

$$\log \left(I^{(2\omega)} \right) \propto 2 \log \left(I^{(\omega)} \right), \quad (5.2)$$

onde esse fator de 2 na equação acima seria o coeficiente linear esperado para a curva do logaritmo da intensidade do EHR de segunda ordem em função do logaritmo da intensidade feixe fundamental. A partir do ajuste linear, indicado na figura (22), determinados o coeficiente de inclinação da reta $\alpha = 2,08 \pm 0,05$ com o fator de ajuste $R_{adj}^2 = 99\%$. Isto mostra que mostra que a luz coletada é, de fato, gerada por espalhamento hiper-Rayleigh .

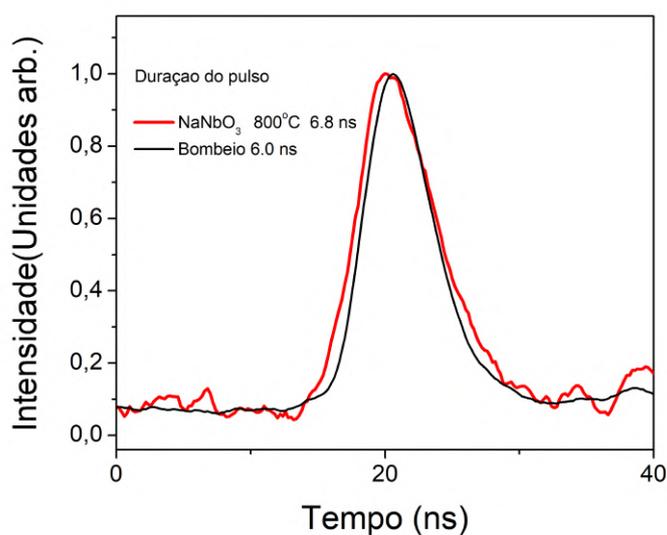
Figura 22 – Gráfico do logaritmo da intensidade do EHR em função do logaritmo da intensidade do feixe fundamental.



Fonte: Ref. [49].

Outra aferição importante é o tempo de duração do pulso de luz do segundo harmônico. Uma vez que o processo é paramétrico, o tempo de duração do EHR deve ser próximo ao do feixe fundamental. Por tudo isso, podemos intuir que de fato estamos analisando o EHR de segunda ordem.

Figura 23 – Perfil temporal dos pulsos. A curva em preto representa o feixe fundamental e em vermelho o EHR.



Fonte: Ref. [49].

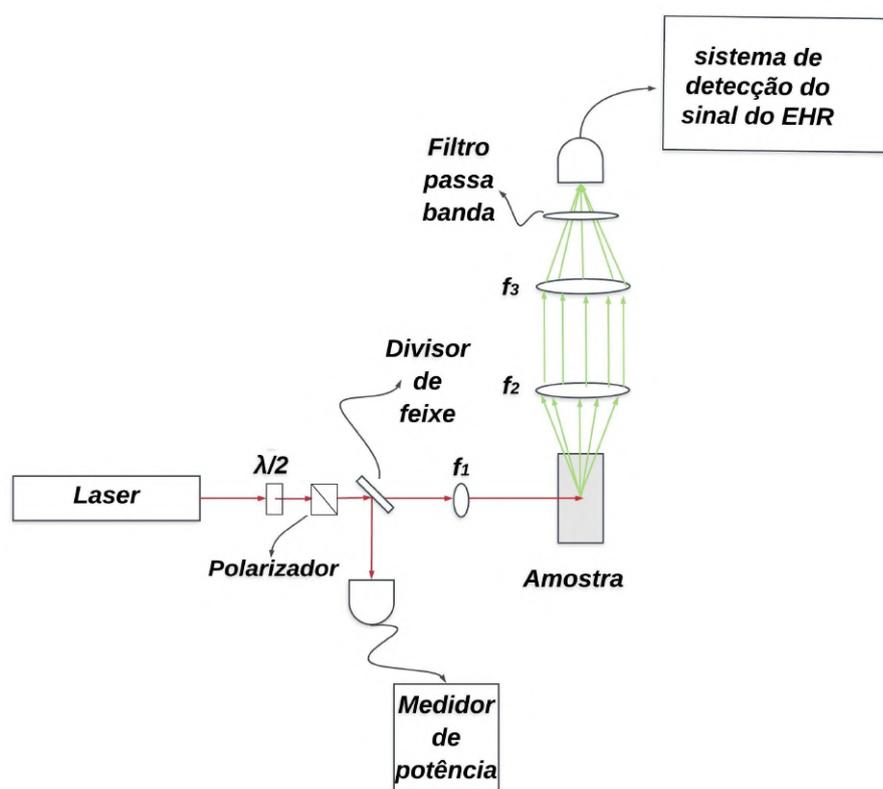
A figura (24) é uma representação esquemática da configuração usada para obter a primeira hiperpolarizabilidade β a partir da técnica de EHR, onde da esquerda para a direita temos: a fonte de luz fundamental, um *Laser Nd-YAG* emitindo pulsos de luz com 6 nanosegundos de duração temporal em um comprimento de onda de 1064 nm; em seguida um conjunto de

Tabela 1 – Tempo de duração a largura de meia altura (ns).

Pulso	Tempo de duração a largura de meia altura (ns)
<i>Fundamental</i>	6,0
<i>EHR</i>	6,8

Fonte: Ref. [49].

placa de meia onda e polarizador responsáveis por controlar a potência do feixe que irá excitar a amostra; temos também um divisor de feixe que desvia uma pequena fração do feixe até um medidor de potência encarregado por monitorar a energia do feixe fundamental; após o divisor de feixe, encontra-se uma lente plano-convexa de foco $f = 250$ mm responsável por focalizar o feixe em uma cubeta de vidro cilíndrica contendo uma suspensão de metanol com os nanocristais de $NaNbO_3$. A luz espalhada é coletada em um ângulo $\theta = 90^\circ$, em relação ao eixo de propagação do feixe fundamental, por uma lente bi-convexa de foco $f = 150$ mm e é posta outra lente para focalizar a luz em uma fotomultiplicadora. Para eliminar qualquer resquício do feixe fundamental um filtro dielétrico passa banda ($HQ535/50m$) foi colocado após o conjunto de lentes.

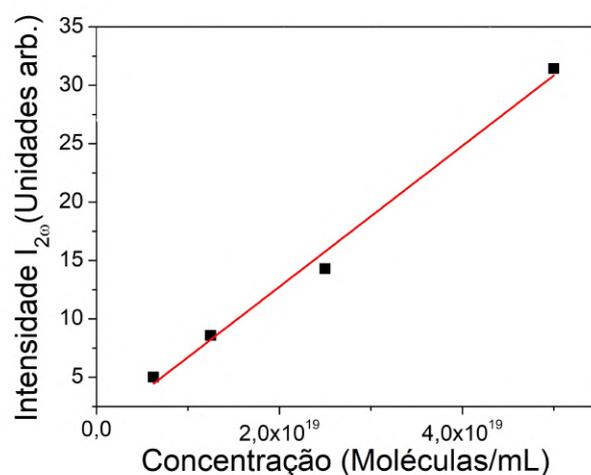
Figura 24 – Diagrama esquemático do experimento de EHR.

Fonte: O autor (2018).

Foi aplicado o método da referência externa para determinar a primeira hiperpolarizabilidade, como descrito na seção 3.3. Utilizando o sistema descrito na figura (24), foram realizadas medidas da intensidade do EHR em função da concentração. Para um melhor controle sobre

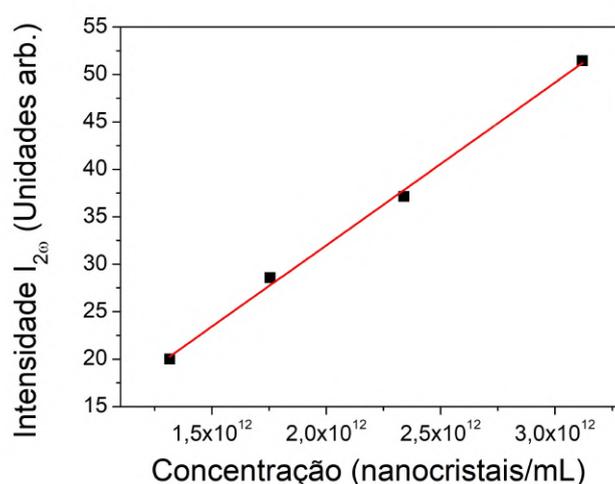
a concentração de NaNbO_3 , foi adotado a seguinte maneira de se determinar a concentração: primeiro em uma cubeta foi colocado um volume predeterminado de NaNbO_3 , sendo o volume da cubeta completado com metanol, a suspensão foi colocada em agitação para só então realizar a primeira medida. Para a segunda medida, foi removida a metade da suspensão, sendo o volume da cubeta completado com o metanol, de forma a reduzir para a metade a concentração de NaNbO_3 na suspensão, novamente a suspensão é colocada em agitação para só então realizar a segunda aquisição. Desta maneira este procedimento foi seguido até o fim da medida.

Figura 25 – Gráfico da intensidade do EHR em função da concentração do material de referência (para-nitroanilina).



Fonte: Ref. [49].

Figura 26 – Tempo de duração a largura de meia altura (ns).



Fonte: Ref. [49].

O processo descrito acima também foi empregado com a para-nitroanilina que, nesse procedimento, foi usada como material de referência uma vez que sua caracterização é bem conhecida na literatura.

As figuras (25) e (26) são respetivamente o ajuste linear da intensidade do EHR em função das concentrações da para-nitroanilina e ajuste linear da intensidade do EHR em função dos nanocristais de $NaNbO_3$, como indicado na tabela 2.

Tabela 2 – Coeficientes de inclinação das curvas da intensidade do EHR em função da concentração de nanocristais de $NaNbO_3$ em suspensão.

Amostra	Inclinação da curva	Fator de ajuste R_{adj}^2
α_{NaNbO_3}	$1,71 \cdot 10^{-11} \pm 6 \cdot 10^{-13}$	99%
$\alpha_{para-nitroanilina}$	$6,0 \cdot 10^{-19} \pm 4 \cdot 10^{-20}$	98%

Fonte: Ref. [49].

Tabela 3 – Valores dos índices de refração e da primeira hiperpolarizabilidades necessários para a determinação do $\langle\beta\rangle_{NaNbO_3}$.

Composto	índice de refração	primeira hiperpolarizabilidade ($10^{-24} esu$)
$NaNbO_3$	2,16	--
metanol	1,3207	0,69
para – nitroanilina	--	34,5

Fonte: Informações obtidas a partir de [8, 47, 48].

O valor do índice de refração do cristal de $NaNbO_3$ foi obtido na ref. [8] e o do metanol na ref. [47]. Com isso conseguimos estimar o valor de campo local para os nanocristais. Utilizamos os valores da hiperpolarizabilidade do metanol assim como a primeira hiperpolarizabilidade da para-nitroanilina em solução com metanol, reportados por ref. [48]. A partir da eq.(3.41) foi possível estimar um valor para a primeira hiperpolarizabilidade do $NaNbO_3$.

$$\langle\beta\rangle_{NaNbO_3} = 6,3 \cdot 10^{-24} esu.$$

Quando comparamos este resultado de $\langle\beta\rangle_{NaNbO_3}$ com outros valores de primeiras hiperpolarizabilidades reportadas para outras perovskitas, com dimensões similares, vemos valores muito próximos, conforme mostrado na tabela 4. Isso mostra, mais uma vez, o grande potencial dos nanocristais de $NaNbO_3$ em uma gama de aplicações em óptica.

Tabela 4 – Alguns valores de β reportados na literatura para perovskita como dimensões da mesma ordem de grandeza dos nanocristais de $NaNbO_3$.

Nanocristal	Tamanho (nm)	primeira hiperpolarizabilidade($10^{-24} esu$)
$BaTiO_3$	91	5,16
$KNbO_3$	128	21,8
$LiNbO_3$	125	16,3

Fonte: Ref. [18].

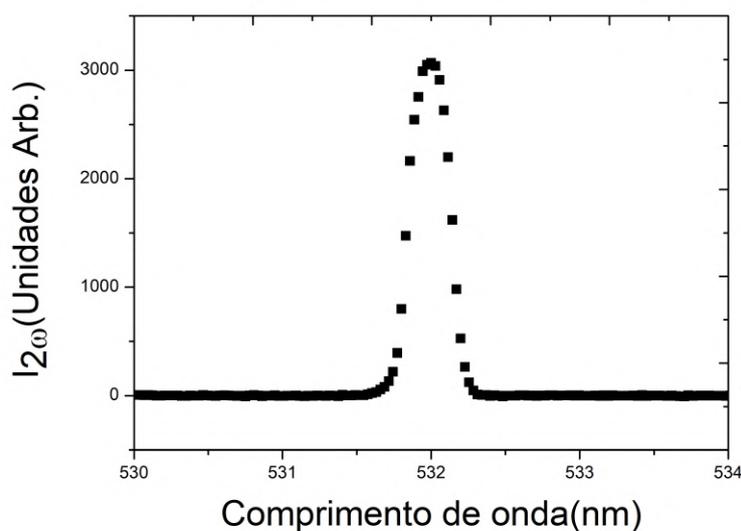
Todas as caracterizações não lineares de segunda ordem dos nanocristais de $NaNbO_3$ discutida nesta seção foram realizadas no Departamento de Física da Universidade Federal de Pernambuco pelo Dr. Renato Barbosa da Silva em colaboração com o Prof. Cid Bartolomeu de Araújo [49].

5.5 ESPALHAMENTO HIPER-RAYLEIGH EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA

Uma vez obtido o valor de $\langle\beta\rangle_{NaNbO_3}$ à temperatura ambiente, o próximo passo foi o estudo da dependência da primeira hiperpolarizabilidade dos nanocristais de $NaNbO_3$ em função da temperatura. Para tanto, foi utilizada uma configuração experimental um pouco diferente da que foi descrita na seção passada. Por oportuno, recordamos que estamos interessados em verificar como as transições de fase podem afetar a primeira hiperpolarizabilidade e por consequência a geração de segundo harmônico de nanocristais ferroelétricos. Assim, usamos a técnica de EHR para monitorar a susceptibilidade não linear de segunda ordem. Esta é uma técnica simples que permite uma resposta rápida, que se mostrou bastante eficaz.

Tivemos os mesmos cuidados para garantir que a luz coletada fosse somente a do segundo harmônico. Excitamos a amostra em 1064 nm e garantimos que o espectro coletado estava centrado em 532 nm.

Figura 27 – Espectro do espalhamento hiper-Rayleigh de segunda ordem para os nanocristais de $NaNbO_3$.

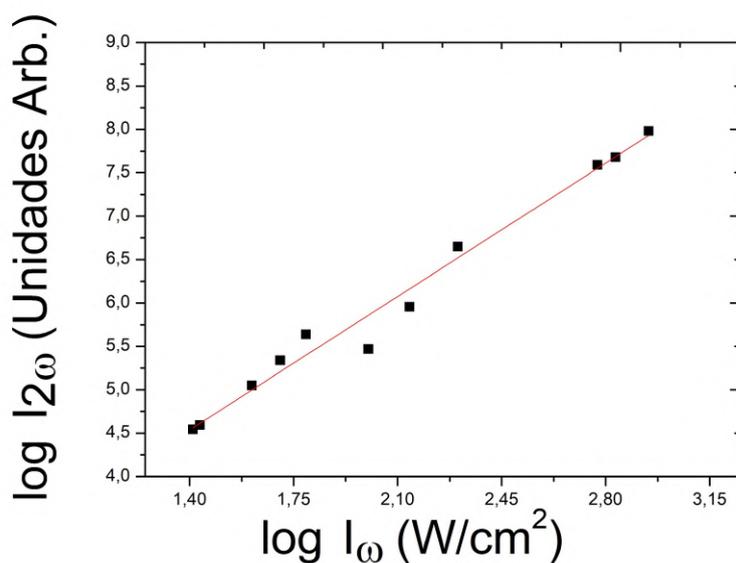


Fonte: O autor (2018).

A figura (27) mostra o espectro do espalhamento hiper-Rayleigh de segunda ordem, que indica uma largura de banda a meia altura de 0,15 nm. Além disto, realizamos medidas da intensidade do segundo harmônico em função da intensidade do feixe fundamental para observar a dependência quadrática da luz do espalhamento de segunda ordem. A figura (28) é o gráfico da intensidade do segundo harmônico gerado pelo espalhamento em função da intensidade do feixe de excitação, cujo coeficiente do ajuste linear é $\alpha = 2,1 \pm 0,2$ com o fator de ajuste $R_{adj}^2 = 99\%$ indicando que a luz coletada é a gerada por processo de EHR.

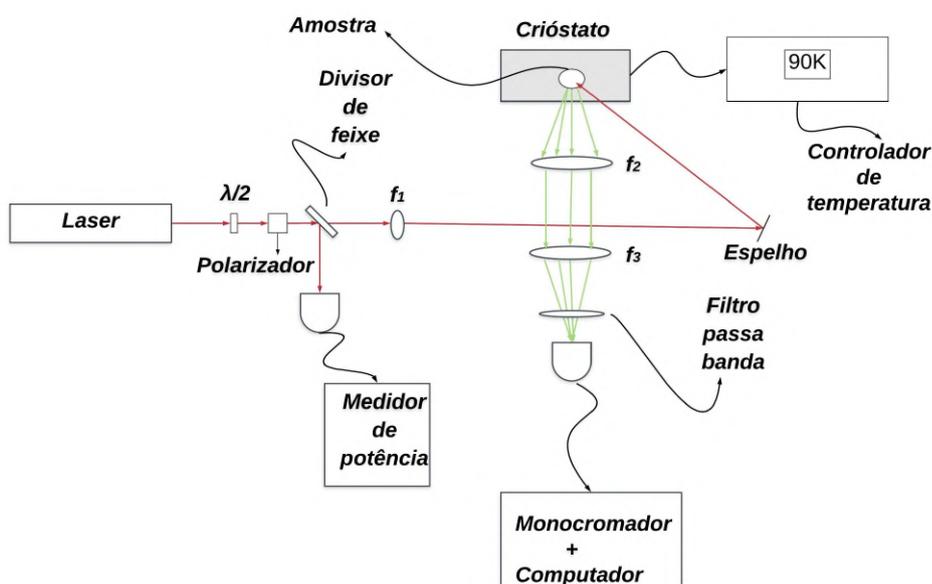
A figura (29) é uma representação esquemática da configuração usada para investigar na susceptibilidade de segunda ordem em função da temperatura a partir do EHR. Sistemáticamente da esquerda para a direita é mostrado: a fonte de luz um *Laser* de *Nd-YAG Q-switched* da *Quantel*

Figura 28 – Gráfico do logaritmo da intensidade do EHR em função do logaritmo da intensidade fundamental para os nanocristais de $NaNbO_3$.



Fonte: O autor (2018).

Figura 29 – Diagrama esquemático do experimento para investigar anomalias na susceptibilidade de segunda ordem a partir do EHR.



Fonte: O autor (2018).

Grup emitindo pulsos de luz com 8 nanossegundos de duração em um comprimento de onda de 1064 nm a uma taxa de repetição de 5 Hz; em seguida um conjunto de placa de meia onda e polarizador responsáveis por controlar a energia que irá excitar a nossa amostra; um divisor de feixe que desvia parte do feixe até um fotodetector acoplado a um osciloscópio *Tektronix TDS 2024c* encarregado por monitorar, de forma indireta, a energia do feixe fundamental; após o divisor de feixe encontra-se uma lente plano-convexa de foco $f = 250$ mm responsável por

focalizar o feixe em um porta amostra contendo os nanocristais de NaNbO_3 dentro de um crióstato cuja a temperatura é monitorada por um controlador de temperatura *FE50RPN* da *FLYEVEER Equipamentos*. A luz espalhada é coletada por duas lentes bi-convexas com foco de 150 mm responsáveis por coletar e focalizar a luz na entrada de um monocromador *Acton Research Corporation SpectraPro-500* acoplado a um computador. Para eliminar qualquer resquício do feixe fundamental, um filtro passa banda (*HQ535/50m*) foi colocado após o conjunto de lentes.

Figura 30 – Foto do porta-amostra contendo pó de NaNbO_3 acoplado ao dedo frio do crióstato.

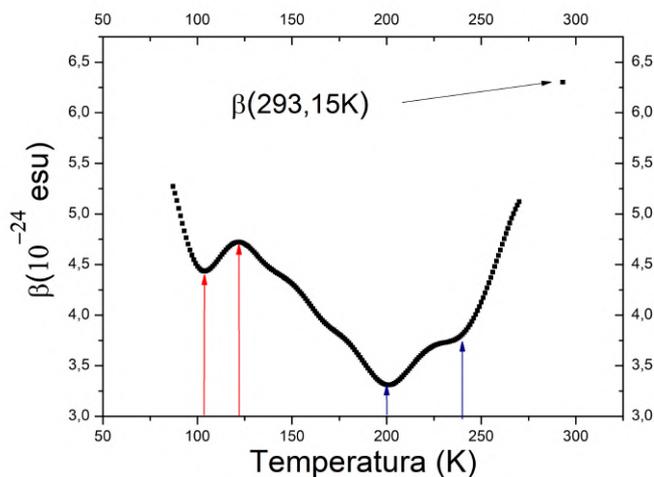


Fonte: O autor (2018).

O pó de NaNbO_3 foi levemente comprimido em um porta-amostra de latão para só então ser acoplado ao dedo frio do crióstato. Com o intuito de melhorar a condução térmica aplicamos uma graxa térmica na interface entre o crióstato e o porta-amostra (ver figura 30).

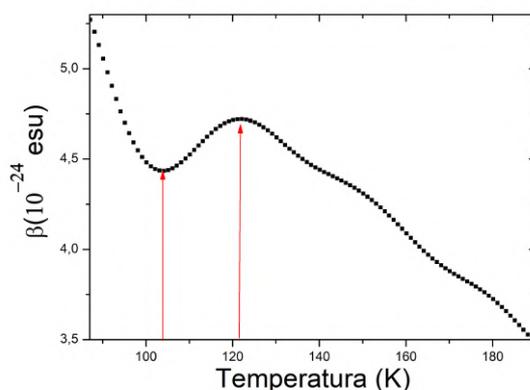
No crióstato utilizamos nitrogênio líquido para resfriar a amostra até cerca de 80 K, mantivemos por cerca de meia hora em 80 K para garantir a termalização da amostra e evitar qualquer efeito de transiente. Mantivemos a intensidade de pico do feixe fundamental constante em $9,6 \text{ GW/cm}^2$ durante toda a aquisição de dados. No ciclo de aquecimento para cada variação de um grau da amostra coletamos 15 espectros do espalhamento de segunda ordem e tomamos a média sobre as intensidades. A partir da intensidade do espalhamento hiper-Rayleigh a temperatura ambiente, coletada antes de resfriar a amostra, e da primeira hiperpolarizabilidade discutida na seção anterior foi possível construir um gráfico do $\langle\beta\rangle_{\text{NaNbO}_3}$ em função da temperatura (ver figura 31).

A partir deste método, dois comportamentos anômalos podem ser observados no sinal da primeira hiperpolarizabilidade da amostra. Um primeiro entre as temperaturas de 100 K a 120 K e um segundo entre as temperaturas de 200 K a 240 K. Estes resultados estão em concordância com observações da literatura [31, 32, 44], onde transições de fases difusas são reportadas no NaNbO_3 para estes intervalos de temperaturas. Estas transições difusas em cristais ferroelétricos comumente são largas como as que observamos em nossas medidas. Entretanto, aparentemente, existem alguns pontos discordantes quanto ao que foi reportado nestes trabalhos. Por exemplo, enquanto nos trabalhos [31, 44], em medidas de permissividade dielétrica a baixas frequências é observada apenas uma pequena histerese entre os ciclos de aquecimento e resfriamento da amostra, no trabalho da referência [32] é mostrado uma diferença significativa, com uma grande

Figura 31 – Primeira hiperpolarizabilidade em função da temperatura.

Fonte: O autor (2018).

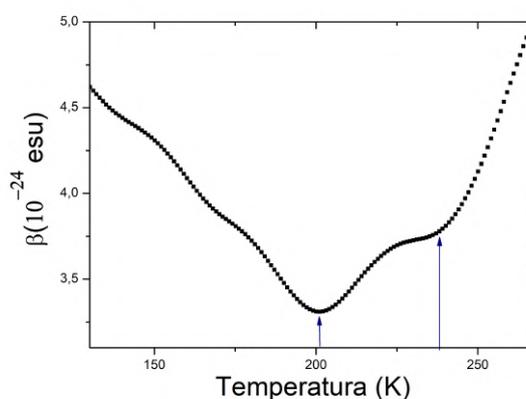
histerese na estrutura do NaNbO_3 , durante os ciclos de aquecimento e resfriamento. Outro aspecto que chama atenção é que nos trabalhos [31, 44] é reportado uma transição da fase ferroelétrica (romboédrica $R3c$) para a antiferroelétrica (ortorrômbica $Pbcm$) em torno de 95 K, bem como também uma outra transição, neste caso, entre fases antiferroelétricas (ortorrômbica - ortorrômbica) que ocorreria em torno de 250 K. Estas duas transições se apresentam bem evidenciadas em medidas Raman mostradas em [31]. Por outro lado, na referência [32], no ciclo aquecimento da amostra, entre as temperaturas de 12 a 300 K, é mostrado que a fase ferroelétrica (FE) coexiste com a fase antiferroelétrica (AFE) e que a fração da fase antiferroelétrica se mantém praticamente constante em torno de 22% dos 12 até os 200 K, havendo um crescimento abrupto desta fase AFE em torno de 245 K com o sistema ficando majoritariamente AFE (> 99%) em 275 K. No ciclo de resfriamento, a fase AFE se mantém alta até os 100 K e a queda abrupta da fase AFE ocorre em torno de 73 K.

Figura 32 – Primeira hiperpolarizabilidade em função da temperatura.

Fonte: O autor (2018).

Desta forma, a anomalia que ocorre na faixa de temperatura entre 100 e 120 K, pode está relacionada com a transição de fase difusa. Como observada na constante dielétrica de cerâmicas de $NaNbO_3$ por [31, 44] no intervalo de temperatura de 40-70 K. Entretanto, este comportamento anômalo pode ser na verdade uma assinatura da coexistência fases AFE e FE. Sendo assim, um efeito de transiente associado à queda abrupta na fase AFE nas medidas do ciclo de resfriamento da amostra reportada em [44]. Em particular, nas medidas realizadas por [44] o pó $NaNbO_3$ foi mantido por seis horas a 12 K, para garantir a relaxação da amostra. Enquanto, em nosso procedimento, o pó de $NaNbO_3$ foi mantido apenas por cerca de meia hora a 80 K.

Figura 33 – Primeira hiperpolarizabilidade em função da temperatura.



Fonte: O autor (2018).

Enquanto, a anomalia que ocorre na faixa de temperatura entre 200 K a 240 K, pode está relacionada a uma transição de fase FE - AFE como reportada por [32], ou a uma transição de fase entre fases antiferroelétricas como as reportadas por [31, 44].

É oportuno mais uma vez destacar que ainda há bastante discussão na literatura quanto às transições de fase em nanopartículas de $NaNbO_3$. Por exemplo, lembramos que o trabalho [43] mostra a dependência da morfologia do niobato de sódio em função do tamanho da partícula, onde a estrutura é descrita como grupo espacial pbcm para partículas cujo tamanho médio são da ordem de 600 nm, para partículas de tamanho médio entre 180 nm a 580 nm foi observado uma estrutura pertencente ao grupo espacial pmc21 e para grãos menores que 70 nm (pós nanométricos) pertencente ao grupo pmma. Estas alterações na rede cristalina são atribuídas a rotações nos octaedros (NbO_6) na célula unitária e a variações no tamanho da célula devido ao aumento da pressão interna ocasionada pela redução do cristal.

Além disto, este mesmo grupo traz, em um outro trabalho [4], uma discussão sobre a dependência das transições de fase com a temperatura. As transições sucessivas induzidas pela temperatura para pós de $NaNbO_3$ com dimensões variando entre micrométrica, submicrométrica e nanométrica foram observadas por espectroscopia Raman e difração de raios-X. O comportamento das transições de fase observadas para os pós de $NaNbO_3$ com dimensões micrométrica

e submicrométrica concordaram com o relatado na literatura para $NaNbO_3$ macroscópico. Entretanto o pó nanométrico de $NaNbO_3$ mostrou um comportamento bastante difuso. Devido a sua estrutura pseudocúbica, que tem um grau muito menor de octaedros (NbO_6), mostrou quase um comportamento de expansão isotrópica. Essas diferenças na morfologia e o comportamento anômalo nas transições de fase, devido à redução de tamanho das amostras, são conhecidos na literatura como “efeito de tamanho”.

De modo que, as incongruências nas temperaturas onde ocorrem as transições de fases em nosso resultado quando comparadas a literatura devem está relacionadas com o efeito de tamanho, uma vez que a grande maioria dos trabalhos relatam resultados para pós de tamanhos submicrométricos e micrométricos.

6 CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS

Nesta dissertação, discutimos alguns fundamentos da óptica não linear que vão desde uma descrição básica de efeitos da polarização não linear de segunda e terceira ordem até uma formalização do fenômeno de espalhamento hiper-Rayleigh de segunda ordem. Além disto, abordamos aspectos importantes sobre as transições de fase em $NaNbO_3$ reportadas na literatura. Como objetivo central, foram realizados estudos de transições de fase em nanocristais de niobatos de sódio, com um diâmetro médio de 110 nm. Para tanto, foi montado um sistema de tal forma a coletar a luz do segundo harmônico gerada pelo processo de EHR de segunda ordem com o intuito de analisar o comportamento da primeira hiperpolarizabilidade dos nanocristais em função da temperatura. Conseguimos observar duas transições, a partir de anomalias na primeira hiperpolarizabilidade em duas faixas de temperaturas, a primeira ocorrendo de 100 K a 120 K e a segunda de 200 K a 240 K.

Assim sendo, o comportamento anômalo que observamos entre 100 K e 120 K pode estar, de fato, associado a uma transição de fase AFE-FE [31, 44]. Todavia, este comportamento também poderia ser um efeito transiente, associado à queda abrupta na fase AFE reportada em [44] nas medidas do ciclo de resfriamento da amostra. Em particular, em [44] o pó $NaNbO_3$ é mantido por seis horas a 12 K, para garantir a relaxação completa da amostra para a fase inicial. Enquanto, em nosso caso, a amostra foi mantida apenas por cerca de meia hora a 80 K. De modo que, o comportamento anômalo que observamos na faixa de temperatura entre 100 K e 120 K pode ser na verdade uma assinatura da dinâmica da competição entre as fases AFE e FE numa situação em que a amostra ainda não atingiu completamente o estado de equilíbrio termodinâmico. Por outro lado, o comportamento entre 200 e 240 K, poderia estar associado a uma transição AFE-AFE como reportado em [31, 44], ou pode estar associada à transição FE-AFE como reportado em [32]. Em ambos os casos, para uma definição mais conclusiva do que realmente estaria ocorrendo em nossas amostras, talvez fosse necessária alguma outra medida complementar como, por exemplo, medidas de espalhamento Raman da amostra em função da temperatura. Contudo, apesar da incerteza quanto à definição do tipo de transição de fase, fica claro que a técnica de EHR é sensível o suficiente para se identificar mudanças estruturais na amostra.

Um melhor controle sobre temperatura, em particular para os nanocristais de $NaNbO_3$, também irá possibilitar fazer análises no ciclo de resfriamento, permitindo observar uma possível histerese na estrutura do nosso pó nanométrico de $NaNbO_3$ e como ela influencia a susceptibilidade não linear de segunda ordem. Trabalhar com hélio líquido, poder ser outro desdobramento, uma vez que possibilita atingir temperaturas da ordem de 4 K, para observar se há a coexistência das fases ferroelétrica e antiferroelétrica persistentes a baixas temperaturas reportadas para estruturas macroscópicas. Caso nossa suspeita seja confirmada, interações ferroelétricas e

antiferroelétricas concorrentes podem explicar o comportamento difuso do nosso resultado. E essas interações são compatíveis com sistemas de vidro de dipolo [32], com isso uma análise aprofundada deve ser realizada.

Além disto, temos a pretensão de montar o aparato similar capaz de verificar o comportamento da susceptibilidade não linear de segunda ordem para o $NaNbO_3$ no regime de altas temperaturas, para isso é necessário acoplar um forno ao nosso sistema. Essa ideia surgiu quando nos deparamos com resultados de análises na constante dielétricas para cerâmicas de $NaNbO_3$ [31, 44] a alta temperaturas estas transições não tem comportamento difuso, mas de primeira ordem como mostrado na figura 17. Ainda analisar, a partir desde mesmo método o comportamento da primeira hiperpolarizabilidade em vitrocerâmica transparente contendo nanocristais de niobato de sódio de cerca de 10 nm, que foram caracterizadas em [50].

REFERÊNCIAS

- 1 URL. <<http://g1.globo.com/ciencia-e-saude/noticia/2013/08/taca-de-1600-anos-que-muda-de-cor-ja-usava-principios-de-nanotecnologia.html>>. Acesso em 21 de novembro de 2018.
- 2 MAIMAN, T. H. *The Laser Inventor: Memoirs of Theodore H. Maiman*. 1. ed. [S.l.]: Springer International Publishing, 2018. (Springer Biographies).
- 3 <<https://www.osa.org/en-us/history/biographies/peter-franken/>>. Acesso em 21 de novembro de 2018.
- 4 SHIRATORI, Y. et al. Temperature-induced phase transitions in micro-, submicro-, and nanocrystalline NaNbO_3 . *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 111, n. 50, p. 18493–18502, 2007.
- 5 JACKSON, J. D. *Classical Electrodynamics*. 1st. ed. [S.l.]: John Wiley & Sons, 1962.
- 6 BOYD, R. W. *Nonlinear Optics, Third Edition*. 3. ed. [S.l.]: Academic Press, 2008.
- 7 MANZONI, C.; CERULLO, G. Design criteria for ultrafast optical parametric amplifiers. *Journal of Optics*, v. 18, n. 10, 2016.
- 8 FILHO, E. L. Falcão et al. Third-order optical nonlinearity of a transparent glass ceramic containing sodium niobate nanocrystals. *Physical Review B*, v. 69, p. 134–204, 2004.
- 9 SHEN, Y. R. *Principles Of Nonlinear Optics*. [S.l.]: Wiley-Interscience, 2002. (Wiley Classics Library).
- 10 YARIV, A. *Quantum Electronics*. 3rd. ed. [S.l.]: John Wiley & Sons, 1989.
- 11 WYNCKE, B.; BREHAT, F. Calculation of the effective second-order non-linear coefficients along the phase matching directions in acentric orthorhombic biaxial crystals. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, v. 22, n. 2, p. 363–369, 1989.
- 12 PRIGOGINE, S. A. R. I. *Advances in Chemical Physics*. Volume 126. [S.l.]: Wiley-Interscience, 2003.
- 13 ANDREWS, D. L.; ALLCOCK, P.; DEMIDOV, A. A. Theory of second harmonic generation in randomly oriented species. *Chemical Physics*, v. 190, p. 1–9, 1995.
- 14 MARCUSE, D. *Principles of quantum electronics*. [S.l.]: New York, Academic Press, 1980.
- 15 CLAYS, K.; PERSOONS, A. Application of hyper-Rayleigh scattering for the experimental determination of molecular structure in monomers and polymers. *Journal of Molecular Structure*, v. 521, n. 1, p. 303 – 313, 2000.
- 16 TERHUNE, R. W.; MAKER, P. D.; SAVAGE, C. M. Measurements of nonlinear light scattering. *Physical Review Letters*, v. 14, p. 681–684, 1965.
- 17 CLAYS, K.; PERSOONS, A. Hyper-Rayleigh scattering in solution. *Review of Scientific Instruments*, v. 63, n. 6, p. 3285–3289, 1992.

-
- 18 JOULAUD, C. et al. Characterization of the nonlinear optical properties of nanocrystals by hyper Rayleigh scattering. *Journal of Nanobiotechnology*, 2013.
- 19 SHAVIV, E.; BANIN, U. Synergistic effects on second harmonic generation of hybrid *CdSeAu* nanoparticles. *American Chemical Society Nano*, v. 4, n. 3, p. 1529–1538, 2010.
- 20 KITTEL, C. *Introduction to solid state physics*. 7th ed. ed. [S.l.]: Wiley, 1996.
- 21 VALASEK, J. Piezo-electric and allied phenomena in rochelle salt. *Physical Review*, v. 17, p. 475–481, 1921.
- 22 ISUPOV, V. A. Nature of physical phenomena in ferroelectric relaxors. *Physics of the Solid State*, v. 45, n. 6, p. 1107–1111, 2003.
- 23 HOSHINO, S. et al. Dielectric and thermal study of tri-glycine sulfate and tri-glycine fluoberyllate. *Physical Review*, v. 107, p. 1255–1258, 1957.
- 24 ZHAO, X. et al. Electric field-induced phase transitions in (111)-, (110)-, and (100)-oriented *Pb(Mg₁₃Nb₂₃)O₃* single crystals. *Physical Review B*, v. 75, p. 104–106, 2007.
- 25 BOKOV, A. A.; YE, Z.-G. Recent progress in relaxor ferroelectrics with perovskite structure. *Journal of Materials Science*, v. 41, n. 1, p. 31–52, 2006.
- 26 TSURUMI, T. et al. Mechanism of diffuse phase transition in relaxor ferroelectrics. *Japanese Journal of Applied Physics*, v. 33, n. 4R, p. 1959, 1994.
- 27 SANTOS, I. A.; EIRAS, J. A. Phenomenological description of the diffuse phase transition in ferroelectrics. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 13, n. 50, p. 11733–11738, 2001.
- 28 SAMARA, G. A. Pressure and temperature dependence of the dielectric properties and phase transitions of the antiferroelectric perovskites: *PbZrO₃* and *PbHfO₃*. *Physical Review B*, v. 1, p. 3777–3786, 1970.
- 29 ZHELNOVA, O. A.; FESENKO, O. E. Phase transitions and twinning in *NaNbO₃* crystals. *Ferroelectrics*, v. 75, n. 1, p. 469–475, 1987.
- 30 DAMJANOVIC, D. Piezoelectric properties of perovskite ferroelectrics: unsolved problems and future research. *Annales de Chimie Science des Matériaux*, v. 26, n. 1, p. 99 – 106, 2001.
- 31 LIMA, R. J. C. et al. Temperature-dependent Raman scattering studies in *NaNbO₃* ceramics. *Journal of Raman Spectroscopy*, v. 33, n. 8, p. 669–674.
- 32 MISHRA, S. K. et al. Competing antiferroelectric and ferroelectric interactions in *NaNbO₃*: Neutron diffraction and theoretical studies. *Physical Review B*, v. 76, p. 024–032, 2007.
- 33 GLAZER, A. M.; MEGAW, H. D. The structure of sodium niobate (*T2*) at 600°C, and the cubic-tetragonal transition in relation to soft-phonon modes. *The Philosophical Magazine: A Journal of Theoretical Experimental and Applied Physics*, v. 25, n. 5, p. 1119–1135, 1972.
- 34 AHTEE, M.; GLAZER, A. M.; MEGAW, H. D. The structures of sodium niobate between 480° and 575°C, and their relevance to soft-phonon modes. *Philosophical Magazine*, v. 26, n. 4, p. 995–1014, 1972.

- 35 SAKOWSKI-COWLEY, A. C.; ŁUKASZEWICZ, K.; MEGAW, H. D. The structure of sodium niobate at room temperature, and the problem of reliability in pseudosymmetric structures. *Acta Crystallographica Section B*, v. 25, n. 5, p. 851–865, 1969.
- 36 DARLINGTON, C. N. W.; MEGAW, H. D. The low-temperature phase transition of sodium niobate and the structure of the low-temperature phase, N. *Acta Crystallographica Section B*, v. 29, n. 10, p. 2171–2185, 1973.
- 37 DARLINGTON, C.; KNIGHT, K. On the lattice parameters of sodium niobate at room temperature and above. *Physica B: Condensed Matter*, v. 266, n. 4, p. 368 – 372, 1999.
- 38 YUZYUK, Y. I. et al. Modulated phases in NaNbO_3 : Raman scattering, synchrotron x-ray diffraction, and dielectric investigations. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 17, n. 33, 2005.
- 39 YUZYUK, Y. I. et al. Synchrotron x-ray diffraction and Raman scattering investigations of $(\text{Li}_x\text{Na}_{x-1})\text{NbO}_3$ solid solutions: Evidence of the rhombohedral phase. *Physical Review B*, v. 69, 2004.
- 40 SHEN, Z. X. et al. Raman scattering investigations of the antiferroelectric–ferroelectric phase transition of NaNbO_3 . *Journal of Raman Spectroscopy*, v. 29, n. 5, p. 379–384.
- 41 WANG, X. et al. High temperature Raman study of phase transitions in antiferroelectric NaNbO_3 . *Journal of Molecular Structure*, v. 385, n. 1, p. 1 – 6, 1996.
- 42 BOUZIANE, E.; FONTANA, M. D.; AYADI, M. Study of the low-frequency Raman scattering in NaNbO_3 crystal. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 15, n. 9, 2003.
- 43 SHIRATORI, Y. et al. Polymorphism in micro-, submicro-, and nanocrystalline NaNbO_3 . *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 109, n. 43, p. 20122–20130, 2005.
- 44 LANFREDI, S.; LENTE, M. H.; EIRAS, J. A. Phase transition at low temperature in NaNbO_3 ceramic. *Applied Physics Letters*, v. 80, n. 15, p. 2731–2733, 2002.
- 45 SILVA, J. F. da. *Sínteses e caracterizações de NaNbO_3 dopados e co-dopados com Er^{3+} e Yb^{3+}* . Dissertação (Mestrado) — Instituto de Física, UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS, 2015.
- 46 PECHINI, M. P. *METHOD OF PRE PARNG LEAD AND ALKALNE EARTH TITANATES AND NOBATES AND COAT. NG METHOD USNG THE SAME TO FORM A CAPACTOR*. [S.l.]: Original Assignee Sprague Electric Company, 1963. US Patent 3,330,697.
- 47 ARALAGUPPI, M. I.; JADAR, C. V.; AMINABHAVI, T. M. Density, viscosity, refractive index, and speed of sound in binary mixtures of acrylonitrile with methanol, ethanol, propan-1-ol, butan-1-ol, pentan-1-ol, hexan-1-ol, heptan-1-ol, and butan-2-ol. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 44, n. 2, p. 216–221, 1999.
- 48 CLAYS, K.; PERSOONS, A. Hyper-Rayleigh scattering in solution. *Physical Review Letters*, v. 66, p. 2980–2983, 1991.
- 49 BARBOSA-SILVA, R. et al. Second-order nonlinearity of NaNbO_3 nanocrystals with orthorhombic crystalline structure. *Journal of Luminescence*, v. 211, p. 121 – 126, 2019.

50 VALDEZ, E.; ARAÚJO, C. B. de; LIPOVSKII, A. A. Second harmonic scattered light from a transparent glass-ceramic containing sodium niobate nanocrystals. *Applied Physics Letters*, v. 89, n. 3, p. 031 –053, 2006.