

3

Polarização Térmica

3.1. **Introdução**

O efeito eletro-óptico, presente em materiais que possuem não-linearidade de segunda ordem, pode ser usado para a construção de conversores de frequência, moduladores e chaves eletro-ópticas. Os materiais vítreos devido a propriedades como: transparência em uma larga faixa espectral, baixo custo, alto limiar de dano óptico, viabilidade de fabricação em estruturas guiantes (fibras ópticas), baixa perda e possibilidade de apresentar processos não-lineares intrinsecamente muito rápidos, seriam perfeito candidatos para a fabricação de dispositivos ópticos; no entanto, estes materiais não possuem não-linearidade de segunda ordem. Através das técnicas de polarização eletrotérmica e/ou ultravioleta (UV) de sílica, é possível a indução de uma susceptibilidade de segunda ordem efetiva em vidros.

Neste capítulo, faz-se uma descrição e um breve histórico de três métodos de polarização: Eletrotérmica (seção 3.2.1), UV (seção 3.2.2) e Corona (3.2.3). Na seção (3.3) discute-se algumas técnicas de caracterização de sílica polarizada. Na seção (3.4) faz-se referência aos modelos existentes para explicação física do processo de polarização.

3.2. **Métodos de Polarização**

Nos últimos anos, têm sido investigadas diversas técnicas para conseguir induzir uma não-linearidade óptica em amostras vítreas, fibras ópticas e guias de onda planares, através da quebra da simetria da sílica ou introduzindo defeitos locais adicionais no vidro. A força motivadora para estes estudos é a possibilidade de se produzir componentes ópticos de baixo custo que possam ser integrados a sistemas de fibra óptica. Uma técnica bastante estudada é a de polarização

eletrotérmica, que tem sido aplicada em diversos sistemas vítreos, induzindo uma susceptibilidade de segunda ordem em sílica da ordem de 1 pm/V.

Os métodos de polarização podem, geralmente, ser separados em duas categorias: uma correspondente às variações na técnica de polarização eletrotérmica, e outra na qual são implementadas técnicas de irradiação.

Nas seções seguintes são descritas as técnicas de polarização eletrotérmica, polarização UV e corona.

3.2.1. Polarização Eletrotérmica

3.2.1.1. Descrição

O processo microscópico que ocorre durante a polarização eletrotérmica tem sido estudado desde os anos 70. Carlson et al. (1972) observaram que a aplicação de um potencial *dc* em vidros contendo elementos alcalinos causa o desenvolvimento de um campo elétrico intenso na região abaixo do anodo. Esta região é formada por dissociação local de óxidos alcalinos e deslocamento de íons dissociados da região. Em 1991, Myers et al. (1991) retomaram o estudo da polarização eletrotérmica de amostras de sílica com o objetivo de induzir não-linearidade.

Myers et al. (1991) mostraram que amostras de sílica fundida que tenham sido submetidas à alta temperatura e à alta tensão (polarização térmica) podiam dobrar a frequência de um laser Nd:YAG operando em 1064 nm, com uma susceptibilidade de segunda ordem induzida de aproximadamente 1 pm/V. Desde então, a polarização eletrotérmica em vidros tem sido muito investigada, pois pode permitir o desenvolvimento de dispositivos ópticos baseados nos efeitos Kerr e eletro-óptico.

O valor de 0,7 pm/V (Kazansky et al., 1993) foi obtido na superfície de uma placa de sílica dopada com chumbo pela implantação de elétrons através da irradiação com um feixe de elétrons.

No procedimento experimental de polarização eletrotérmica, uma amostra vítrea colocada entre dois eletrodos conectados a uma fonte de alta tensão, inicialmente desligada, é aquecida até aproximadamente 280°C, uma temperatura

bem abaixo do ponto de fusão do vidro. Essa temperatura é usada porque foi demonstrada ser a temperatura de polarização na qual o sinal da não-linearidade óptica de segunda ordem induzida é máximo (Myers et al., 1993). Uma vez atingido o equilíbrio térmico com o sistema de aquecimento, a fonte de alta tensão é ligada em alguns quilovolts (3 kV - 5 kV), aplicando um campo elétrico (E_{ap}) na amostra. Ao se ligar a alta tensão, monitora-se a corrente passando pelo circuito, figura 2(a), que cai ao longo do tempo de polarização. Depois de um tempo suficientemente longo, o sistema atinge o estado estável, ou seja, a corrente atinge um valor muito baixo e constante. Chama-se de duração da polarização o tempo que o sistema leva para atingir o estado estável, o que pode variar significativamente entre 10 - 90 minutos. Uma vez atingido o estado estável, o aquecimento é desligado e a alta tensão é mantida aplicada até que o conjunto atinja a temperatura ambiente. Ao término da polarização, a amostra contém gravado nela um campo elétrico *dc* (E_{dc}) que deveria ser da ordem da tensão aplicada dividida pela distância entre os eletrodos. Por exemplo, para uma tensão da ordem de 1 kV aplicada sobre alguns milímetros de uma amostra de sílica, o campo gravado deveria ser de aproximadamente 10^6 V/m, porém, os experimentos têm mostrado que campos da ordem de 10^8 V/m têm sido gravados nas amostras polarizadas, independentemente da tensão aplicada (Triques et al., 2000). Outra observação interessante é que o campo gravado está limitado a apenas uma região de depleção de íons, uma camada não-linear de espessura *w* que se estende por alguns microns abaixo da região do anodo.

A não-linearidade induzida pela polarização é caracterizada pela susceptibilidade não-linear de segunda ordem. Para uma melhor compreensão de como a não-linearidade é formada, é necessária a análise do processo durante a polarização. Em geral, os vidros de sílica possuem uma quantidade muito pequena de dopantes tais como sódio (Na), cálcio (Ca), lítio (Li), alumínio (Al), e potássio (K) de poucas partes por milhão (ppm). Além dos elementos intencionalmente adicionados, alguns íons como hidrogênio (H^+) ou hidroxila (OH^-) (Henry, 1995; Nasu et al., 1993) podem estar presentes devido ao processo de fabricação. Estes íons podem ainda ser incorporados no material através da absorção de água pela superfície. Supõem-se que tais contaminantes (Pruneri, et al., 1999) ou o

alinhamento de dipólos na sílica (Kazansky e Russel, 1994) podem ser os responsáveis pelo processo de polarização.

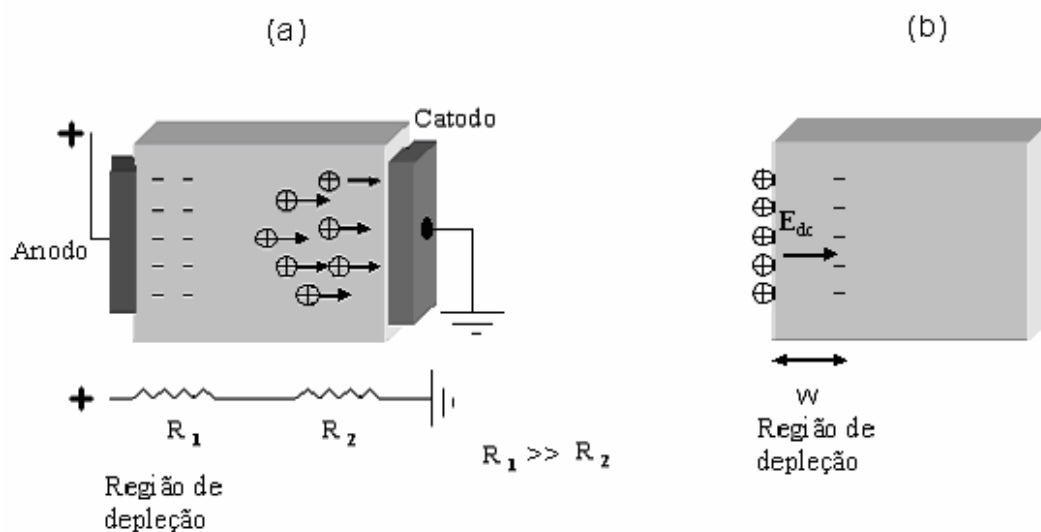


Figura 2 - Esquema do processo de polarização térmica. (a) Durante a polarização térmica, as cargas positivas se deslocam em direção ao catodo deixando uma região depletada de íons positivos. (b) Depois da polarização, a região de depleção fica neutra e um campo muito intenso é gravado na amostra. R_1 = resistência região de depleção, R_2 = resistência região neutra, E_{dc} = campo elétrico gravado.

Na figura 2(a) é esquematizado como o processo da polarização eletrotérmica acontece. Devido ao aquecimento da sílica, ocorre uma dissociação de cargas positivas e negativas, gerando íons de sódio (Na^+), cálcio (Ca^+) e lítio (Li^+). Estes cátions podem se mover sob um campo elétrico estático alto. A temperaturas acima de $250^\circ C$, os cátions se tornam bastante móveis, e ao se aplicar a alta tensão, se movem em direção ao catodo, deixando uma região depletada de cargas positivas. Esta região fica, portanto, negativamente carregada, geralmente por elétrons deixados pelos cátions. Vários grupos demonstraram a depleção de cátions perto da superfície do anodo. Por exemplo, Thomas Alley et al. (1999), estudaram a distribuição destes íons depois do processo da polarização usando espectroscopia de massa de espalhamento de íons (*scattered ion mass spectroscopy*).

A separação de cargas produz um campo elétrico induzido dentro da amostra de vidro. A magnitude deste campo depende da concentração das cargas

dissociadas. Conforme os cátions vão se movendo, a região depletada vai se tornando cada vez mais resistiva pela ausência de íons móveis, e a tensão aplicada vai se dividindo entre a região depletada e a não depletada de íons. A região não depletada teria uma resistência tão baixa em comparação com a depletada, que poderia ser considerada como condutora, e a queda de tensão ocorreria na região depletada. Na figura 2(a), mostra-se um circuito de resistências em série, equivalente ao circuito utilizado na experiência de polarização eletrotérmica, onde R_1 é a resistência da camada de depleção e R_2 a resistência da região não depletada. À medida que o campo aumenta, ocorre um processo de neutralização (Myers et al, 1991) que pode ocorrer da emissão de cargas negativas em direção ao anodo, por indifusão de íons positivos dentro da região de depleção ou por ambos. Supõe-se que uma camada neutra exista entre a superfície da amostra e uma fina camada carregada negativamente na parte mais interna da região de depleção (Alley et al. 1998) ver figura 2(b). Ao final da polarização, toda a tensão aplicada está na região de depleção, portanto, os íons não conseguem mais se mover. Segundo este modelo, após o resfriamento na presença do campo, a configuração fica mantida fixa pela diminuição da mobilidade dos íons e o campo elétrico é gravado na amostra. Campos elétricos da ordem 10^8 V/m foram medidos na camada de depleção (Triques et al., 2000). É importante ver como tensões baixas da ordem de kV podem conduzir à criação de campos com valores dessa ordem. O crescimento do campo elétrico é limitado pela ruptura dielétrica no material.

São muitos os resultados experimentais que indicam que o alto campo elétrico gravado nas amostras polarizadas está confinado a uma fina camada na superfície do anodo, depletada de íons positivos tais como o sódio (Na^+) (Myers, et al.,1991; Alley, et al., 1999; Kazansky E Russel, 1994; Pruneri, et al., 1999; Alley, et al., 1998). Alguns experimentos sugerem que uma grande parte das cargas negativas é neutralizada por emissão de cargas (Pruneri et al., 1999; Carlson, 1974; Xu et al., 1999) ou por indifusão de íons positivos (Alley et al., 1998).

O modelo de indifusão de íons positivos foi proposto para explicar, em forma aproximada, certas observações experimentais incompatíveis com o modelo de um único portador de carga. Estas observações incluem uma descrição detalhada da distribuição espacial da não-linearidade (Kudlinski, et al., 2005).

Quando a sílica fundida é polarizada, a interação com a atmosfera ou com uma superfície hidratada pode resultar em um processo de troca de íons assistida pelo campo, na qual íons de alta mobilidade deslocados da superfície do anodo são substituídos por uma camada de íons H_3O^+ . Uma possível causa do comportamento dinâmico observado poderia ser umidade injetada dentro da amostra na forma de uma espécie hidrogenada, tal como H^+ ou H_3O^+ . Os íons hidrogenados são produzidos pela ionização do campo na superfície anódica, ou pela evolução assistida pelo campo de OH ligados dentro do H_3O^+ .

Os estudos realizados através da técnica LIPP (pulso de pressão induzido por laser) de vidro polarizado em ar mostraram a formação de uma camada positiva sobre a superfície e de uma camada carregada negativamente enterrada numa profundidade que pode ser entre 10 μm e 15 μm da superfície (Pruneri et al., 1999). A susceptibilidade não-linear de segunda ordem efetiva, em vidro volumétrico e em fibras, atinge um máximo para duração de polarização de alguns minutos, e decresce para duração de polarização mais longa (Long et al., 1996; Qiu et al., 2001; Pruneri et al., 1999; Faccio et al., 2001). Foi inferido das medições da espessura da camada não-linear que a média do campo registrado decresce com o tempo enquanto a camada não-linear cresce (Mukherjee et al., 1994).

Yves Quiquempois et. al. (2001, 2002) adaptaram um modelo de migração de cargas que leva em conta a dissociação e a recombinação de cargas que ocorre durante o processo de polarização. Este modelo é conhecido como Proctor e Shutton (1959) e foi usado para determinar a distribuição de carga espacial dentro de amostras de sílica sob um campo elétrico. O modelo propõe que existam dois regimes com distribuições de campo elétrico diferentes, e que esta distribuição depende da razão entre a tensão aplicada e uma tensão limiar (*threshold*). Esta tensão é definida como a tensão sob a qual não pode ser induzida uma não-linearidade de segunda ordem dentro do material polarizado. Se a tensão aplicada for menor que a tensão limiar, a recombinação de cargas será mais significativa que a condução, conseqüentemente, não ocorrerá a migração de cargas, e o campo será igual à tensão aplicada dividida pela espessura da amostra. Se a tensão aplicada for maior que a tensão limiar, a condução será mais significativa que a recombinação, conseqüentemente, as cargas positivas se deslocarão na direção do catodo. Neste caso, a distribuição de campo elétrico é descrita para três regiões.

Na região I, entre o anodo e o final da região de depleção (incluindo a região de depleção), o campo elétrico é muito grande e sua evolução pode ser descrita em função da espessura desta região. Na região II, que vai desde o final da camada de depleção até quase o catodo e é bem maior que a região de depleção, o campo elétrico é aproximadamente constante e sempre igual à tensão limiar dividida pela espessura da amostra. Este resultado contrasta com as previsões dos outros modelos que assumem o campo elétrico igual à zero nesta região. Na região III (espessura), localizada ao lado do catodo, há também uma acumulação de cargas positivas. Depois da polarização, a separação de cargas fica gravada na amostra. A magnitude do campo elétrico gravado na amostra depois da retirada dos eletrodos depende da razão entre a tensão aplicada e a tensão limiar. Se a razão for menor que 1, o campo gravado será igual a zero. A razão igual a 1 é uma condição para a criação da susceptibilidade não-linear de segunda ordem por migração de cargas. Quando a razão for maior do que 1, uma fina camada de cargas negativas é induzida durante o processo de polarização.

O perfil do campo gravado tem sido bastante discutido. Alguns acreditam que ele decaia de forma exponencial (Myers et al., 1991), outros autores consideram que ele tenha um perfil gaussiano (Pereur et al., 1998, Liu et al., 2000), ou que ele seja constante em toda a região de depleção (Triques et al., 2000; Kudlinski et al., 2005). A importância deste perfil está na polarização de guias de onda, como no caso de fibras ópticas e guias planares, já que apenas uma parte deste campo influenciará a propagação da luz. Kudlinski et al. (2003) descreveram um novo método para a caracterização da distribuição espacial não-linear induzida em vidros de sílica polarizados com uma resolução sub-micrométrica. Esta técnica (Layer Peeling Method) permite a reconstrução do perfil da susceptibilidade não-linear induzida em amostras polarizadas.

Outros resultados experimentais mostram que o tempo de aquecimento antes de aplicar o campo elétrico e a história da amostra devem ser controlados para que se consiga resultados reprodutíveis (Quintero et al., 2003).

Polarização de diversos tipos de materiais vítreos tem sido amplamente investigada procurando-se induzir alta não-linearidade (Deparis et al., 2005; Zeghache et al., 2005). Nestes materiais, uma não-linearidade de segunda ordem da ordem de 10 pm/V foi medida.

Guias de onda planares também têm sido testadas neste processo de procura de bons resultados através da polarização eletrotérmica. Garcia et al. (2003) realizaram a polarização térmica de um guia de onda planar de sílica dopada com germânio. Usaram um interferômetro de Mach-Zehnder para medir a susceptibilidade de terceira ordem antes e depois da polarização, e encontraram um incremento de 1,9, sendo o valor de $\chi^{(3)}$ antes da polarização térmica de $(5,2 \pm 0,4) \times 10^{-22} (\text{m/V})^2$. O campo elétrico gravado no guia também foi medido, e foi registrada sua variação com o campo de polarização. Os valores encontrados para o campo elétrico gravado vão de 0 V/m até 4×10^7 V/m, sendo constante quando o campo de polarização é aproximadamente maior que 10^8 V/m. Foi inferida a contribuição do efeito Kerr no dispositivo polarizado. O valor do coeficiente eletro-óptico não-linear (r) medido foi de aproximadamente 0,07 pm/V.

Íons de germânio foram implantados (Chen et al., 2005) para formar um guia de onda planar em uma placa de sílica fundida. Uma não-linearidade de segunda ordem foi criada no guia de onda através da polarização térmica. O valor do coeficiente não-linear d_{33} foi de aproximadamente 0,17 pm/V, e a espessura da região foi de 12 μm . O coeficiente não-linear foi maior que o obtido em uma placa de sílica fundida sob as mesmas condições de polarização térmica, onde o valor deste coeficiente foi de aproximadamente 0,11 pm/V e o valor da espessura da região não-linear foi de 17 μm . Fazendo apagamento periódico (espacial) da não-linearidade de segunda ordem mediante exposição à radiação UV, foi implementado o dispositivo de guia de onda para geração de segundo harmônico com quase casamento de fase de primeira ordem do modo fundamental 1064 nm ao modo fundamental 532 nm. A razão $d_{33} : d_{31}$ foi 3,2 : 1, favorecendo ao modelo de campo elétrico criado para um guia de onda de sílica com implantação de germânio.

As técnicas de polarização foram estendidas de amostras volumétricas para fibras ópticas. Kazansky et al. (1997) usaram uma técnica de polarização no vácuo para aumentar a reprodutibilidade dos resultados. A fibra óptica foi polida lateralmente até que o núcleo fosse exposto, foi colocada entre dois eletrodos, e esta montagem foi colocada em uma câmara de vácuo. O valor obtido para $\chi^{(2)}$ foi de 0,2 pm/V com uma reprodutibilidade de 100 %. Segundo os autores, dois

fatores poderiam ser responsáveis pela baixa reprodutibilidade dos resultados anteriores a esta experiência no vácuo: a quebra da rigidez dielétrica do ar ou a condutividade superficial das amostras.

Recentemente, a polarização de fibras especiais foi demonstrada e a evolução temporal do campo elétrico gravado estudado (Myrén e Margulis, 2004).

3.2.2. Polarização UV

Um método de irradiação para a geração de centros de defeitos é a polarização com ultravioleta em preformas de fibra de silicato de germânio, através da qual a excitação em 193 nm da preforma juntamente com a aplicação de um campo elétrico grande atuam para induzir um $\chi^{(2)}$ grande (Fujiwara et al., 1997). Apesar da polarização UV ter produzido uma das maiores não-linearidades em sílica (12 pm/V), os materiais irradiados com UV sofrem um decaimento exponencial no sinal do segundo harmônico gerado, com uma constante de tempo de $1/e$ igual a menos que um ano.

Fujiwara et al. (1997) obtiveram um coeficiente não-linear de segunda ordem de aproximadamente 3,4 pm/V, excedendo ao d_{22} do LiNbO_3 (Niobato de Lítio). Uma amostra de silicato germânio (15,7 GeO_2 – 84,3 SiO_2 em mol %) foi irradiada com um laser de ArF em 193 nm. O coeficiente não-linear d (Capítulo 2) foi medido para várias intensidades do campo elétrico aplicado usando a técnica de Maker Fringe. Dúvidas sobre estes resultados foram levantadas, devido à falta de reprodutibilidade dos mesmos.

Uma repetição (Corbari et al., 2005) do experimento de Fujiwara et al. (1997) foi realizada usando um laser ultravioleta de 264 nm e pulsos curtos (220 fs) de alta intensidade, e uma amostra de sílica não dopada excitada por um mecanismo de dois fótons (Dragomir et al., 2002). Depois da irradiação, foi observado um sinal do segundo harmônico nas áreas da amostra que tinham sido sujeitas a um campo elétrico de 200 kV/cm e à luz ultravioleta de intensidade de aproximadamente 40 GW/cm^2 , a não-linearidade de segunda ordem induzida foi de 0,02 pm/V.

A fotosensibilidade em vidros tem sido extensivamente estudada nos últimos anos. A radiação de sílica com UV (248 nm) causa uma mudança da

ordem de 10^{-4} no índice de refração do material. Este efeito tem sido aproveitado para a fabricação de dispositivos tais como redes de Bragg. Foi mostrado ser possível induzir uma não-linearidade de segunda ordem pela polarização UV (Ikushima et al., 2000) em amostras volumétricas e filmes, obtendo-se uma susceptibilidade de segunda ordem ($\chi^{(2)}$) comparável ou ainda maior que a de Niobato de Lítio (LiNbO_3) e outros cristais. Na polarização UV, um campo elétrico grande é aplicado a amostra simultaneamente com a radiação UV. Ikushima et al. (Ikushima 2000) observaram que a não-linearidade induzida decai temporalmente na forma de uma única exponencial, diferente do decaimento observado em vidros polarizados eletrotermicamente. Associa-se a não-linearidade de segunda ordem induzida com centros de defeitos GeE' (defeito pontual no qual falta um íon ou existe um íon a mais) criados de vacâncias deficientes de oxigênio através de reações fotoquímicas. Segundo os autores, o decaimento ocorre mais lentamente com a adição de impurezas apropriadas trabalhando como elétrons limpadores de impurezas (*scavengers*). Os autores encontraram também que a polarização UV gera cristais no vidro, o que conduz a um aumento no valor da não-linearidade de terceira ordem, $\chi^{(3)}$, sendo 15 vezes maior que antes da polarização. Eles sugeriram que a origem principal da não-linearidade de segunda ordem induzida no vidro é um efeito combinado de uma grande não-linearidade de terceira ordem associada com a criação de cristais e um campo interno gravado, onde as cargas que constroem o campo são produzidas durante a formação de centros GeE' .

Um defeito muito importante em sílica dopada com germânio é o centro GeE' , que é um centro de cor (defeito que absorve luz visível) que consiste de um átomo de germânio, Ge, rodeado por três átomos de oxigênio e um elétron desemparelhado preso ao orbital sp^3 do átomo de Ge no local de uma vacância de um átomo de oxigênio (*singly occupied dangling bond*). O centro GeE' tem uma absorção óptica em aproximadamente 200 nm (6,2 eV). Os centros GeE' são produzidos de defeitos deficientes de oxigênio, tais como monovacâncias de oxigênio neutro (*NOMV*).

O campo gravado pode ser estimado da relação $\chi^{(2)} \sim 3E\chi^{(3)}$ (seção 3.4) como aproximadamente igual a 2×10^5 V/cm (Ikushima et al., 2000). Segundo Ikushima et al., quando os cristais (15 μm - 20 μm) são criados pela polarização

UV, a única coisa que pode decair com o tempo deveria ser o campo gravado, e este decaimento está associado com a migração de cargas livres geradas durante a polarização. Portanto, para que o tempo de decaimento seja maior, o mais efetivo seria a introdução de elétrons *scavengers*.

Fujiwara et al. (1995) reportaram a geração de um alto efeito eletro-óptico de aproximadamente 6 pm/V baseado na não-linearidade de segunda ordem permanente induzido pela polarização com ultravioleta (UV) em 193 nm (36 mJ/cm^2) em uma fibra de sílica dopada com germânio (15,7 mol %) sob um campo elétrico maior do que $8 \times 10^5 \text{ V/cm}$ durante um tempo de aproximadamente 10 minutos. A fibra tinha dois buracos de 40 μm de diâmetro, um de cada lado do núcleo. Em cada buraco foi inserido um fio de alumínio, e neles foi aplicada tensão. A fibra foi exposta lateralmente à radiação ultravioleta por alguns minutos, e a susceptibilidade elétrica de segunda ordem obtida foi de 12 pm/V. Foi usado um interferômetro Mach-Zehnder para medir a resposta na frequência do sistema, e também o deslocamento de fase produzido pelo campo elétrico aplicado. Inferiu-se dos resultados que, para obter uma diferença de fase induzida π em um centímetro de fibra, era necessária uma tensão de 32 V. Desta forma, um dispositivo com alguns centímetros de fibra poderia ser desenvolvido e integrado aos sistemas eletrônicos existentes.

3.2.3. Polarização Corona

A polarização corona (Mortazavi et al., 1889) é uma técnica para orientar as moléculas de corante orgânico em filmes poliméricos chamados, geralmente, de filmes de polímeros polarizados. Através da polarização corona, Okada et al. (1992) induziram em filmes de vidro uma não-linearidade de segunda ordem com coeficientes d_{33} de aproximadamente 0,5 pm/V. Estes filmes assim polarizados foram usados como um guia de onda para mostrar, pela primeira vez, o casamento de fase na geração do segundo harmônico nos filmes de vidro. Foi considerado que os defeitos nos filmes de vidro estão relacionados com a origem da susceptibilidade de segunda ordem. Na polarização corona (Mortazavi et al., 1889) efetuada, Okada et al. (1992), utilizaram uma geometria agulha-eletrodo plana. A agulha de tungstênio foi colocada a aproximadamente 1 cm acima de um

eletrodo negativo planar de alumínio. A tensão aplicada à agulha foi de 5 kV. A polarização foi realizada em duas temperaturas diferentes: 100°C e 300°C. O campo elétrico externo foi aplicado aos filmes quando eles atingiram cada temperatura. Depois, os filmes foram esfriados a temperatura ambiente mantendo o campo elétrico aplicado.

3.3. Técnicas de caracterização

Muitos estudos têm sido realizados para caracterizar a região não-linear induzida em vidros polarizados. A localização, extensão espacial, composição da carga e o perfil do campo elétrico na camada de depleção dependem das condições de polarização: tensão, temperatura, atmosfera, tipo de vidro, e tempo de polarização (Takebe et al., 1996; Mukherjee et al., 1994; Kazansky et al., 1996; Pruneri et al., 1999; Triques et al., 2000). Com o propósito de caracterizar a camada de depleção (região não-linear) de uma amostra polarizada, têm sido desenvolvidas diversas técnicas de caracterização, tais como: Ataque Químico Interferométrico (Margulis e Laurell, 1996), Maker Fringe Tradicional (Maker et al., 1962; Myers et al., 1991; Faccio et al., 2001; Pruneri e Kazansky, 2001) ou Modificado (Pureur et al., 1998; Faccio, et al., 2000; Chatellus, et al., 2000; Quiquempois, 1999), Pulso de Pressão Induzido por Laser (LIPP) (Kazansky et al., 1996), Microscópio de Força Atômica (Alley e Brueck, 1998), Monitoramento em Tempo Real do Sinal do Segundo Harmônico Durante o Ataque Químico (Kudlinski et al., 2003), e Interferômetro Mach Zehnder para caracterizar diretamente o coeficiente eletro-óptico (Wong et al., 1999; Xu et al., 1999). O uso destas técnicas facilita o estudo de quantidades de relevante importância como, por exemplo, a espessura, o perfil e a magnitude do $\chi_{ef}^{(2)}$ na região de depleção. Algumas técnicas têm sugerido diferentes perfis não-lineares tais como o Exponencial (Myers et al., 1991), Gaussiano (Pureur et al., 1998), Gaussiano Truncado (Faccio et al., 2001) ou Aproximadamente Quadrado (Triques et al., 2000; Chatellus et al., 2000). A caracterização é muito importante para avaliar a eficiência da polarização e dos processos envolvidos nas diferentes condições de polarização.

3.3.1. Pulsos de Pressão Induzidos por Laser (LIPP)

Uma breve exposição das medições feitas por Pruner et al. (1999) da distribuição de carga localizada abaixo da região do anodo, induzida pela polarização de amostras de sílica em ar e em vácuo, permite se ter uma idéia de como funciona a técnica de Pulsos de Pressão Induzidos por Laser (*LIPP*). Nesta técnica, um pulso de laser de alta potência e de curta duração produz um pulso de pressão na superfície da amostra. Este pulso de pressão se propaga dentro da amostra, produzindo deformações não homogêneas que envolvem as regiões onde estão distribuídos a carga e o campo elétrico, induzindo uma variação na densidade da carga sobre a superfície dos eletrodos e, portanto, gerando a corrente *LIPP* no circuito externo. O pulso de pressão propaga-se primeiro do catodo ao anodo, voltando depois do anodo para o catodo, repetindo este movimento periodicamente. O sinal da corrente *LIPP* é o mesmo que o sinal da carga. Para a amostra polarizada no ar, a distribuição é de carga positiva perto da superfície do anodo e de carga negativa abaixo da superfície do anodo. Medindo-se o tempo de propagação do pulso, e levando-se em conta a velocidade longitudinal do som em sílica fundida, a espessura da região de depleção é estimada como sendo de 10 μm a 15 μm (distância entre as camadas positiva e negativa). Nas experiências foram usadas amostras de Herasil de $\sim 0,1$ mm de espessura e eletrodos de contato (anodo de sílica e catodo de aço inoxidável). A temperatura de polarização foi de 290°C e a tensão aplicada foi de 4 kV. Foram usados tempos diferentes de polarização. Para uma amostra polarizada no vácuo, a estrutura da distribuição de carga abaixo do anodo consiste de uma camada de cargas positivas perto da superfície do anodo e duas camadas negativas a distâncias de 10 μm a 15 μm e de 30 μm a 35 μm da camada positiva. Um problema com esta técnica é sua baixa resolução espacial, limitada a aproximadamente 3 μm .

3.3.2. Maker Fringe

Desde sua proposta inicial, (Maker et al., 1962) a técnica Maker Fringe é uma técnica não destrutiva (Chatellus, 2000) usada para medir o coeficiente efetivo não-linear d_{ef} e a espessura w da região não-linear. No Maker Fringe

(MF) tradicional, um só feixe de um laser (feixe fundamental ou de bombeio) incide na superfície da amostra e a potência do segundo harmônico gerado ($P_{ot2\omega}$) é medida como uma função do ângulo de incidência (a espessura da região não-linear percorrida pelos feixes fundamental e segundo harmônico gerado (SHG) são variadas, por exemplo por rotação da amostra). Os dois feixes, o fundamental e o segundo harmônico gerado (SHG), são colineares. A técnica está baseada na variação do produto, $\Delta k z$, da espessura não-linear efetiva:

$$z = \frac{L}{\cos \theta_{\omega}} \quad (68)$$

onde θ_{ω} é o ângulo de propagação do segundo harmônico no interior da amostra, Δk é o casamento de fase entre os feixes fundamental e o segundo harmônico gerado (SHG) quando a amostra é deslocada, e L é o comprimento de interação com o meio não-linear. O caminho de interação com o meio não-linear muda quando a amostra é rodada, e o casamento de fase,

$$\Delta k = \frac{2\omega(n_{2\omega} - n_{\omega})}{c} \quad (69)$$

permanece constante, onde ω é a frequência fundamental, 2ω é a frequência do segundo harmônico, c é a velocidade da luz, e $n_{2\omega}$ e n_{ω} são os índices de refração do vidro nas frequências 2ω e ω dos feixes respectivamente. A resolução para a espessura efetiva é possível somente quando $L \geq L_C$, onde L_C é o comprimento de coerência, ou seja, a distância sobre a qual o campo do segundo harmônico gerado e a onda de polarização do segundo harmônico gerado (proporcional ao quadrado do campo fundamental) estão fora de fase por π , $L_C = |\pi/\Delta k|$. Se for admitido que o coeficiente de segunda ordem não-linear efetivo, d_{ef} , é independente do ângulo de incidência, então, quando a espessura da região não-linear atravessada pelos feixes fundamental e segundo harmônico for igual a um múltiplo ímpar do comprimento de coerência relativo ao comprimento de onda do feixe de bombeio (por exemplo para $\lambda = 1,064 \mu\text{m}$, L_C

= 24 μm), a intensidade da onda harmônica passa através de um máximo (Quiquempois, 1999). A intensidade é nula quando esta espessura é um múltiplo par do comprimento de coerência. As franjas que correspondem a estas variações são chamadas de franjas de Maker. Para conhecer a espessura efetiva da região não-linear, é preciso obter ao menos o pico (máximo) da primeira franja. Do espaçamento e posição dos máximos do segundo harmônico gerado é possível inferir a espessura efetiva. O coeficiente não-linear, d_{ef} , pode ser estimado pela comparação com uma amostra de referência de não-linearidade conhecida. Para uma fina região não-linear de aproximadamente 10 μm , tipicamente observada em uma amostra polarizada termicamente, este procedimento usualmente requer que a amostra seja inclinada num ângulo grande. No entanto, as medições estão limitadas pelo ângulo de refração crítico e a reflexão total interna na interface sílica-ar da amostra. Para vidros de sílica e comprimento de onda de 532 nm, o ângulo crítico é de $43,6^\circ$ e indica que uma região não-linear induzida pela polarização térmica pode ser caracterizada completamente somente se $L > L_C \cos 43,6^\circ$. Para solucionar esta limitação, pode-se colocar um par de prismas de sílica em contato com os dois lados da amostra (Pureur et al., 1998), sendo possível atingir grandes ângulos internos e correspondentemente resolvendo o menor L possível. Outro esquema baseado sobre o mesmo princípio e usando lentes semi-esféricas foi proposto por Quiquempois, 1999). Alternativamente, a variação Δk pode ser feita em uma configuração de SHG não-colinear (Faccio et al., 2000; Chatellus et al., 2000). Nesta configuração, o Δk depende do ângulo θ entre dois feixes de bombeio não colineares. Esta técnica de alta resolução ($< 5 \mu\text{m}$) (Faccio et al., 2000) é eficiente para uma fina área não-linear $< 2 \mu\text{m}$ porque uma pequena variação do ângulo θ induz uma grande variação do produto $\Delta k L$ e, portanto, do sinal do segundo harmônico, $P_{\text{ot}2\omega}$. Quando o ângulo θ entre os dois feixes fundamentais aumenta, os ângulos de propagação internos θ_1 e θ_2 destes feixes também aumentam e o comprimento de coerência, L_C , diminui. Para $\theta = 0^\circ$ ($\theta_1 = \theta_2$), tem-se somente um feixe. Para $\theta = 90^\circ$, L_C tem um valor médio menor que 2 μm em vidro de sílica, em contraste a 24 μm , que é o valor do comprimento de coerência, L_C para o caso colinear $\lambda = 1,064 \mu\text{m}$. Isso significa que espessuras da região não-linear pequenas como $L_C \cos(43,6^\circ) \sim 1,5 \mu\text{m}$ podem

ser medidas. A potência do segundo harmônico pode ser calibrada absolutamente ou por comparação com a potência do segundo harmônico gerada pelo mesmo feixe em um cristal não-linear conhecido.

A quantidade de interesse na técnica Maker Fringe é a medição da eficiência de conversão da potência (Pureur et al., 1998)

$$\eta = \frac{P_{ot2\omega}}{P_{ot\omega}^2} \quad (70)$$

onde $P_{ot\omega}$ é a potência de pico do feixe fundamental ou de bombeio que incide sobre a amostra, e $P_{ot2\omega}$ é a potência de pico do segundo harmônico gerado (SHG) dentro da amostra e medida fora dela. A potência $P_{ot2\omega}$ é uma função do ângulo interno θ_{ω} do feixe de incidência ou de bombeio. Assumindo a propagação colinear de ambos feixes, o SHG e o de bombeio, a potência de pico gerada através da espessura da sílica polarizada está relacionada ao coeficiente não-linear d_{ef} de acordo com a seguinte relação aproximada:

$$P_{ot2\omega}(z) \approx \frac{8\pi}{\lambda^2 \epsilon_0 c n_{2\omega} n_{\omega}^2} \frac{P_{ot\omega}^2}{w^2} \tan^2(\theta_{2\omega}) T(\theta_{2\omega}) \left| \int_0^L d_{ef} e^{\frac{i\pi z}{L_C \cos \theta_{2\omega}}} dz \right|^2 \quad (71)$$

onde z é a posição através da espessura da amostra, ϵ_0 é a permissibilidade no vácuo, n_{ω} e $n_{2\omega}$ são os índices de refração nas frequências ω e 2ω respectivamente, c é a velocidade da luz no vácuo, w é a cintura do feixe de bombeio, λ é o comprimento de onda do feixe de bombeio, e L_C é o comprimento de coerência cuja expressão é:

$$L_C = \frac{\lambda}{4(n_{2\omega} - n_{\omega})} \quad (72)$$

A envolvente angular T é uma função dos coeficientes de transmissão de Fresnel nas interfaces da amostra para ambas ondas.

3.3.3. Ataque Químico Interferométrico

A técnica de ataque interferométrico (Margulis e Laurell, 1996) foi desenvolvida para caracterizar em tempo real a taxa de ataque de vidros com uma resolução menor que 100 nm.

No ataque interferométrico, a amostra é montada sobre um posicionador ajustável e um feixe de He - Ne (633 nm) cria uma reflexão de cada superfície da amostra. O padrão de interferência resultante é detectado enquanto a superfície inferior da amostra é imersa em ácido fluorídrico (HF). A trajetória óptica do feixe refletido da superfície inferior diminui ao longo do ataque, enquanto que o caminho óptico do feixe refletido pela superfície superior permanece constante. Se a amostra atacada não tivesse sido polarizada, o padrão de interferência gerado deveria indicar uma taxa de ataque constante com um período correspondente à metade do comprimento de onda do feixe no material. Para um índice de refração de 1,46 este período é igual a $\lambda/2n = 0.217 \mu\text{m}$. Nesta técnica, dois feixes de incidência são usados para monitorar a taxa de ataque de duas regiões da amostra, uma polarizada (medição) e uma não polarizada (referência). Os feixes de referência e de medição são paralelos e procedem do mesmo laser (é usado um divisor de feixes). O sinal dos detectores é amplificado e registrado em um computador.

Triques et al. (2003) utilizaram a taxa de ataque medida com a técnica interferométrica e as medições do segundo harmônico gerado (SHG) de amostras de sílica polarizadas termicamente para estudar a amplitude, uniformidade e evolução temporal do campo registrado em sílica polarizada, a espessura da camada de depleção e o segundo harmônico gerado para vários tempos de polarização de amostras de sílica. Os monitoramentos da taxa de ataque foram feitos em tempo real para medições independentes do campo gravado, já que a presença de um campo afeta a taxa de ataque químico (Lesche et al., 1997). O valor de $\chi^{(3)}$ foi o mesmo para todos os tempos de polarização. As amostras de sílica foram polarizadas em 280°C e a tensão aplicada foi de 3,5 kV. Foram utilizados eletrodos de contato de aço. Duas regiões são diferenciadas: a região polarizada que está abaixo do anodo e a região de referência. O ataque químico foi

feito com ácido fluorídrico (HF) de 20 % de concentração. Os autores observaram que, exceto nos primeiros 2 μm da superfície anódica, a taxa de ataque é aproximadamente constante através da região de depleção, implicando que o campo é uniforme e a região é neutra. Eles atribuíram a variação da taxa de ataque nos primeiros 2 μm à manipulação ou à indifusão atômica do anodo para a amostra durante a polarização. Alley et al. (1999) atribuíram a variação da taxa de ataque nos primeiros 2 μm à presença de uma camada hidratada.

Triques et al. (2003) observaram que a taxa de ataque de uma amostra polarizada durante 50 minutos e apagada por calor durante 3 minutos é igual à taxa de ataque de sílica não polarizada. Acredita-se que diferença entre uma amostra virgem e uma amostra polarizada e depois apagada é a presença de contaminantes, tais como o potássio (K) e o cálcio (Ca), na amostra virgem. Como a taxa de ataque é igual para as duas amostras, virgem e apagada, os autores acreditam que a variação da taxa de ataque nas amostras polarizadas se dá devido ao campo elétrico, e não devido a uma mudança na distribuição de contaminantes.

Os autores também observaram que a borda entre a camada de depleção e o volume da amostra é caracterizado por uma aguda transição da taxa de ataque de menor valor na região de depleção a um maior valor na região de referência da amostra. Nesta borda é encontrada a carga negativa que gera o campo gravado. Para todas as mostras polarizadas estudadas, esta borda tinha uma espessura menor que $(0,7 \pm 0,2) \mu\text{m}$. Da distribuição de carga foi inferida uma descrição de capacitor de placas paralelas carregado, com o plano de cargas positivo perto da superfície do anodo, e a borda de espessura $< 0,7 \mu\text{m}$ carregada negativamente.

3.3.4. Microscópio de Força Atômica (AFM)

O Microscópio de Força Atômica (*AFM*), assim como o Microscópio Óptico, permite o mapeamento de superfícies, sendo que o *AFM* opera em escala atômica. O *AFM* é um microscópio que "varre" a superfície da amostra utilizando uma ponta com um micro-sensor que permite uma observação com grande ampliação em forma tridimensional. As caracterizações pelo *AFM* e pelo Microscópio Óptico podem ser consideradas destrutivas já que, para se obter os

valores da região de depleção, a amostra é partida e pré-atacada com HF antes de ser observada.

Usando um microscópio de força atômica (*AFM*) é possível determinar o perfil da camada de depleção de uma amostra polarizada após ter sido atacada transversalmente à direção de polarização com HF. A taxa de ataque depende do campo elétrico gravado na região não-linear da amostra (Triques, et al., 2003), portanto, o perfil de ataque reflete o perfil deste campo elétrico e, portanto, a espessura da camada de depleção pode ser determinada.

Alley e Brueck (1998) polarizaram, clivaram e atacaram de forma transversal à direção da polarização amostras de sílica. O campo gravado era, então, paralelo à superfície atacada. As amostras foram quebradas depois de serem polarizadas para expor a seção transversal da região não-linear. Posteriormente, foram imersas em ácido fluorídrico (HF) de concentração de 49 % por um intervalo de tempo de 30 s. Segundo os resultados de sua experiência, os autores inferiram que, se o perfil de ataque é realmente proporcional ao campo elétrico induzido, a presença de duas regiões de menor taxa de ataque (*ridges*) observadas no experimento é a evidência de que há duas regiões de depleção carregadas negativamente e separadas por uma região carregada positivamente ou neutra. Eles observaram, também, em uma amostra polarizada por 140 min, um canal estreito de 0,75 μm de espessura, localizado na região carregada positivamente ou neutra. Este canal estaria refletindo, segundo os autores, um incremento na taxa de ataque. Os autores consideraram que o canal era demasiado estreito para refletir uma variação do campo elétrico e que poderia estar indicando compressão devido à tensão ou acumulação de defeitos localizados.

A presença de campo gravado em fibras ópticas polarizadas foi confirmada pela combinação de ataque HF com medições *AFM* em fibras (Wong et al., 1998) (Blazkiewicz et al., 2001). Uma fibra com dois buracos com fios como eletrodos internos foi polarizada e, depois de removidos os eletrodos, a fibra foi clivada e atacada, revelando um anel ao redor do anodo. O anel foi associado com o campo elétrico presente na camada de depleção.

3.3.5. Interferômetro de Mach - Zehnder

Wong et al. (1999) verificaram a existência de um campo elétrico gravado em fibra polarizada eletrotermicamente usando um interferômetro Mach-Zehnder em 632,8 nm. Esta técnica, que permite a medição da magnitude e direção deste campo, pode ser usada também para medir a susceptibilidade não-linear de terceira ordem das fibras antes e depois da polarização. Os dispositivos usados por Wong et al. foram fibras com dois buracos com dois finos eletrodos inseridos neles. O eletrodo no buraco perto do núcleo era o eletrodo ativo e o outro era o eletrodo negativo. Os dispositivos à fibra construídos foram polarizados em 3,5 kV e em 250°C por uma hora. Para medir o coeficiente electro-óptico nestes dispositivos, os autores mediram o sinal modulado no ponto de quadratura na saída do interferômetro Mach-Zehnder. A variação da fase sobre o ponto de quadratura foi calculada em termos da amplitude pico a pico do sinal medido (ΔV) e a tensão pico a pico ($V_{\text{máx}}$) na saída do interferômetro usando a equação:

$$\Delta\phi = 2\text{sen}^{-1}\left(\frac{\Delta V}{V_{\text{máx}}}\right) \quad (73)$$

O coeficiente eletro-óptico foi calculado em termos do comprimento de onda óptico no espaço livre ($\lambda = 632,8$ nm), uma tensão pico a pico *ac* de teste (V_{ac}), o comprimento entre os dois eletrodos (*d*), o índice de refração do núcleo (*n*), e o comprimento do dispositivo a fibra (*L*). A equação utilizada para o cálculo foi

$$r = \frac{\lambda d}{\pi V_{\text{ac}} L n^3} \Delta\phi \quad (74)$$

A susceptibilidade não-linear de segunda ordem foi relacionada ao coeficiente eletro-óptico através da equação:

$$\chi^{(2)} = \frac{n^4}{2} r \quad (75)$$

Para a medição da susceptibilidade não-linear de terceira ordem, $\chi^{(3)}$, a modulação eletro-óptica devida a uma tensão ac de menor amplitude (~ 200 V) superposta a uma tensão dc foi medida na saída de um Interferômetro Mach-Zehnder. Foi encontrado que o $\chi^{(3)}$ medido nos dispositivos polarizados foi maior que nos dispositivos não polarizados. Segundo os autores, no caso de polarização eletrotérmica, isto pode ser associado com a migração de cargas na amostra de vidro assim como à redistribuição de stress térmico residual gravado. Antes da polarização, a tensão dc aplicada a dispositivos não polarizados pode causar uma não-linearidade de segunda ordem:

$$\chi^{(2)} = 3\chi^{(3)}E_{dc} \quad (76)$$

onde

$$E_{dc} = \frac{V_{dc}}{d} \quad (77)$$

combinando as eq. (74), eq. (75), eq. (76) e eq. (77), os autores acharam o $\chi^{(3)}$ para os dispositivos à fibra não polarizada através da expressão:

$$\chi^{(3)} = \frac{n\lambda d^2}{6LV_{\pi}V_{dc}} \quad (78)$$

onde V_{π} é a tensão de meia onda correspondente à tensão V_{dc} .

Foi demonstrado por Myrén et al. (2004) que é possível polarizar termicamente uma fibra com dois buracos com eletrodos inseridos de uma liga Au (80%) e Sn (20%). O ponto de fundição da liga era de 280°C e sua resistividade $1,6 \times 10^{-5} \Omega\text{cm}$. Esta liga foi escolhida porque pode ser inserida em forma líquida na temperatura de 300°C e a polarização poder ser realizada com o metal em sua fase sólida entre 250°C – 270°C de temperatura. O comprimento dos eletrodos inseridos na fibra foi de 20 cm. A tensão de polarização foi de + 4,3 kV. Depois

de uma polarização de duração igual a 155 min, a chapa aquecedora foi desligada e a fibra foi esfriada até a temperatura ambiente com a tensão ainda aplicada. A casca da fibra polarizada foi removida e a fibra foi clivada, obtendo-se vários segmentos de fibra de 20 cm, os quais foram atacados com ácido fluorídrico (HF) de concentração de 40% durante 45 s e inspecionados em um microscópio óptico de contraste de fase. Os autores observaram que a região de depleção, com forma de cunha circundava ao núcleo, apontava na direção do catodo, e tinha uma extensão de aproximadamente de 13 μm . Este valor é, até o momento, o maior obtido em uma fibra polarizada. Para caracterizar o efeito de polarização, o dispositivo à fibra foi usado como o braço ativo (de aproximadamente um metro) de um interferômetro de Mach-Zehnder. A caracterização da fibra foi feita antes e depois da polarização aplicando-se uma tensão linear de +3 kV ao anodo e detectando-se a intensidade óptica em umas das portas de saída. Foi observado que o campo gravado foi cancelado quando a tensão aplicada era igual a 1,1 kV, assim, seu valor através do núcleo foi calculado em $6 \times 10^7 \text{ V/m}$. A resposta eletro-óptica do dispositivo foi testada em 1550 nm e o V_π encontrado depois da polarização foi igual a, aproximadamente, 1,37 kV.

3.3.6. Medidas de Segundo Harmônico em Tempo Real

Esta técnica é baseada na medição do sinal do segundo harmônico gerado durante o ataque interferométrico da amostra polarizada, para calcular diretamente a distribuição espacial $\chi^{(2)}$ (Quiquempois et al., 2003). O uso desta técnica permite obter o valor da espessura não-linear com boa exatidão, além de uma boa reprodutibilidade dos resultados. Aliás, permite detectar as possíveis mudanças do sinal na distribuição não-linear. Kudlinski et al. (2003) mostraram que o efeito de um aquecimento antes da polarização de amostras de infrasil polarizadas conduz a variações não desprezíveis do sinal do segundo harmônico relacionado com os dois primeiros microns abaixo da superfície do anodo. Foram utilizados discos de Infrasil de 500 μm de espessura. Estas amostras foram posicionadas entre dois eletrodos de contato de sílica e colocadas em um forno a 320°C. Houve dois grupos de amostras: um primeiro grupo foi aquecido durante 45 min e um segundo grupo foi aquecido durante 60 min. Após este tempo de aquecimento

inicial, foi aplicada uma tensão de 4 kV durante 10 min. As amostras foram esfriadas a temperatura ambiente com a tensão ainda aplicada. Finalmente, a tensão foi desligada. Foi demonstrado por análise da evolução do sinal do segundo harmônico quando a espessura é removida, que o coeficiente não-linear mostra uma mudança de sinal abaixo da superfície da amostra para uma amostra polarizada por 10 min.

3.4. Modelos propostos para polarização

Muitos experimentos de polarização eletrotérmica têm sido realizados para explicar a geração do segundo harmônico. É conhecido que, se um campo elétrico dc é aplicado a um material amorfo, como o vidro, a susceptibilidade induzida pelo campo quebra a simetria e a dobra de frequência ocorre. Dois modelos têm sido propostos para explicar a não-linearidade de segunda ordem observada na sílica polarizada. A orientação de dipólos é uma delas, e a outra é a retificação da terceira ordem. Quando a temperatura da amostra é aumentada, a energia térmica cresce no material e estimula os momentos de dipólo a se orientarem na direção do campo elétrico. Assim, os momentos de dipólo (cada um com uma não-linearidade de segunda ordem associada) se somam para induzir uma não-linearidade de segunda ordem macroscópica (Mukherjee et al.,1994). A susceptibilidade não-linear de segunda ordem, $\chi^{(2)}$, pode ser expressa como:

$$\chi^{(2)} \sim N\beta(\cos^3 \theta_p) \quad (79)$$

onde N é o número de dipólos, β a hiperpolarizabilidade, e θ_p o ângulo entre o eixo molecular e o campo elétrico dc. Levine e Bethea (1975) calcularam que a susceptibilidade não-linear de segunda ordem pode ser expressa como

$$\chi^{(2)} \sim \frac{N3p}{5kT} E_{dc} \quad (80)$$

onde p é o momento de dipólo associado com a ligação, k é a constante de Boltzmann, T é a temperatura e E_{dc} é o campo elétrico aplicado. No entanto,

quando a temperatura é aumentada ainda mais, a orientação dos momentos de dipólo é menor (Levine e Bethea, 1975). Conseqüentemente, para induzir uma grande não-linearidade em uma região polarizada, é preciso aumentar simultaneamente a tensão e a temperatura de polarização.

O outro mecanismo físico para explicar a indução de $\chi^{(2)}$ é a retificação dc da susceptibilidade não-linear de terceira ordem $\chi^{(3)}$. Myers et al.(1991), sugeriram que esta retificação é uma conseqüência do campo elétrico dc (E_{dc}) criado no vidro, devido ao acúmulo de cargas quebrando a simetria do material, durante o processo da polarização. Segundo este modelo, uma região de depleção (Myers, et al., 1991; Kazansky e Rusell, 1994; Mukherjee, et al., 1994) seria criada devido à migração de cargas. Com a ausência de cargas móveis, a maior parte da tensão cai quase completamente nesta região. A região não depletada teria uma resistência tão baixa em comparação com a depletada, que poderia ser considerada como condutora e este processo acabaria por inibir o processo de migração de cargas. Como resultado, um campo elétrico muito alto é gravado na camada de depleção perto da superfície anódica, e uma susceptibilidade de segunda ordem efetiva, $\chi_{ef}^{(2)}$ de aproximadamente 1 pm/V pode ser induzida.

Estudos baseados no principio de que a distribuição de carga altera a taxa de ataque do acido fluorídrico (Margulis e Laurell, 1991; Qiu et al., 1998) têm indicado a presença de uma distribuição de carga abaixo da superfície do anodo. Um cálculo da espessura da região de depleção baseado na equação de Poisson e na densidade dos portadores de carga sugeriu uma espessura de aproximadamente 4 μm (Mukherjee et al., 1994), consistente com observações experimentais.

Uma estimativa da grandeza da não-linearidade de segunda ordem induzida pode ser obtida examinando a relação entre a susceptibilidade não-linear de segunda ordem efetiva $\chi^{(2)}$ e a susceptibilidade de terceira ordem intrínseca $\chi^{(3)}$. Esta relação é $\chi^{(2)} \sim \chi^{(3)} E_{dc}$, onde E_{dc} é o campo elétrico gravado durante a polarização. No caso da geração de segundo harmônico, a relação é expressa na equação:

$$\chi^{(2)}(-2\omega; \omega, \omega) = \frac{3}{2} \chi^{(3)}(-2\omega; \omega, \omega, 0) E_{dc} \quad (81)$$

O modelo de retificação óptica tem sido o modelo mais aceito e confirmado experimentalmente nos diversos estudos encontrados na literatura para explicar o processo de geração de segundo harmônico em sistemas vítreos.