



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

TESE DE DOUTORADO

**ÓPTICA NÃO LINEAR EM VIDROS ESPECIAIS E FILMES COM
NANOESTRUTURAS**

por

Francisco Eroni Paz dos Santos

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Departamento de Física da Universidade Federal de Pernambuco como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Física.

Banca Examinadora:

Prof. Anderson Stevens Leônidas Gomes (Orientador-UFPE)
Prof. Cid Bartolomeu de Araújo (DF - UFPE)
Prof. Ricardo Emmanuel de Souza (DF - UFPE)
Profa. Isabel Cristina dos Santos Carvalho (DF - PUC-Rio)
Profa. Luciana Reyes Pires Kassab (FATEC-SP)

Recife - PE, Brasil
Dezembro – 2009

Santos, Francisco Eroni Paz dos.
Óptica não linear em vidros especiais e filmes
com nanoestruturas / Francisco Eroni Paz dos
Santos. - Recife: O Autor, 2010.
xxi, 140 folhas: il. fig. tab.

Tese (Doutorado) - Universidade Federal de
Pernambuco. CCEN. Física, 2009.

Inclui bibliografia.

1. Óptica não-linear. 2. Varredura Z. 3. Polarização
eletrotérmica. 4. Nanopartículas. I. Título.

535.2 CDD (22.ed.) FQ 2010-018



Universidade Federal de Pernambuco
Departamento de Física – CCEN
Programa de Pós-Graduação em Física
Cidade Universitária - 50670-901 Recife PE Brasil
Fone (+ 55 81) 2126-8449/2126-8450 - Fax (+ 55 81) 3271-0359
<http://www.df.ufpe.br/pg> e-mail: posgrad@df.ufpe.br

Parecer da Banca Examinadora de Defesa de Tese de Doutorado

Francisco Eroni Paz dos Santos

ÓPTICA NÃO LINEAR EM VIDROS ESPECIAIS E FILMES COM NANOESTRUTURAS

A Banca Examinadora composta pelos Professores Anderson Stevens Leônidas Gomes (Presidente e Orientador), Cid Bartolomeu de Araújo, Ricardo Emmanuel de Souza, todos do Departamento de Física da Universidade Federal de Pernambuco, Isabel Cristina dos Santos Carvalho, do Departamento de Física da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro e Luciana Reyes Pires Kassab, da Faculdade de Tecnologia de São Paulo, consideram o candidato:

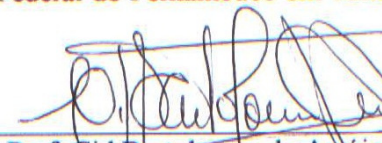
() Aprovado

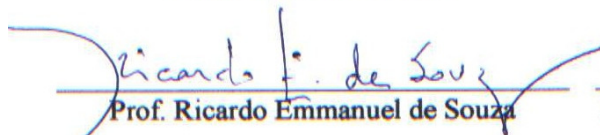
() Reprovado

(X) Em exigência

Secretaria do Programa de Pós-Graduação em Física do Departamento de Física do Centro de Ciências Exatas e da Natureza da Universidade Federal de Pernambuco em vinte e um de dezembro de dois mil e nove.


Prof. Anderson Stevens Leônidas Gomes
Presidente e Orientador


Prof. Cid Bartolomeu de Araújo


Prof. Ricardo Emmanuel de Souza


Prof. Isabel Cristina dos Santos Carvalho


Prof. Luciana Reyes Pires Kassab



Universidade Federal de Pernambuco
 Departamento de Física – CCEN
 Programa de Pós-Graduação em Física
 Cidade Universitária - 50670-901 Recife PE Brasil
 Fone (++ 55 81) 2126-8449/2126-8450 - Fax (++ 55 81) 3271-0359
<http://www.df.ufpe.br/pg> e-mail: posgrad@df.ufpe.br

Parecer da Banca Examinadora de Defesa de Tese de Doutorado

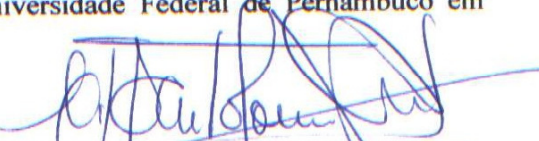
Francisco Eroni Paz dos Santos

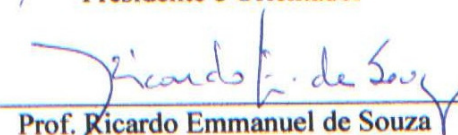
ÓPTICA NÃO LINEAR EM VIDROS ESPECIAIS E FILMES COM NANOESTRUTURAS

A Banca Examinadora composta pelos Professores Anderson Stevens Leônidas Gomes (Presidente e Orientador), Cid Bartolomeu de Araújo, Ricardo Emmanuel de Souza, todos do Departamento de Física da Universidade Federal de Pernambuco, Isabel Cristina dos Santos Carvalho, do Departamento de Física da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro e Luciana Reyes Pires Kassab, da Faculdade de Tecnologia de São Paulo, **considerou o candidato aprovado**, após o mesmo ter cumprido todas as exigências recomendadas pelos membros da Banca Examinadora, em conformidade com o parágrafo segundo do artigo 44 da resolução 10/2008 do Conselho Coordenador de Ensino, Pesquisa e Extensão da Universidade Federal de Pernambuco.

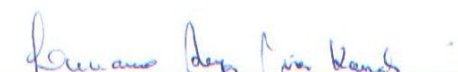
Secretaria do Programa de Pós-Graduação em Física do Departamento de Física do Centro de Ciências Exatas e da Natureza da Universidade Federal de Pernambuco em dezenove de março de dois mil e dez.


 Prof. Anderson Stevens Leônidas Gomes
 Presidente e Orientador


 Prof. Cid Bartolomeu de Araújo


 Prof. Ricardo Emmanuel de Souza


 Profa. Isabel Cristina dos Santos Carvalho


 Profa. Luciana Reyes Pires Kassab

*Dedico a minha irmã Erinalda e aos meus pais Raimundo
e Rosilene.*

Agradecimentos

À Deus por sua proteção e por me guiar sempre.

Aos meus familiares por toda ajuda e apoio em todos os momentos.

Ao meu orientador professor Dr. Anderson Gomes que admiro por seu dinamismo e objetividade, pelo seu incentivo, apoio e paciência. Além disso, propiciou-me outra realidade no ambiente científico e a oportunidade de fazer Doutorado Sanduíche no Politécnico de Torino.

A professora Dra. Mônica Ferraris pela orientação no Politécnico de Torino e ao Dr. Sergio Perero pela coorientação.

Ao Frederico Montenegro pela orientação no primeiro ano de Doutorado no grupo de Magnetismo.

Ao professor Dr. Cid Bartolomeu por suas discussões e pelas colaborações em alguns trabalhos.

Ao Diego Rativa pelas ótimas discussões científicas e pela ajuda.

Aos professores do Departamento de Física da UFPE.

Ao pessoal do Laboratório Adalberto (futuro Engenheiro), Prof. Marco, Cláudia, Ana Marly, Betson, Luciana, Douglas, Thiago, Christian, Ana Karla, Heloísa e Rebeca pela amizade.

Ao Grupo de Óptica por manter sagrado os seminários da terça-feira, importantes na nossa formação.

A galera do ap-101: Rômulo, Kadu pela força e amizade.

Aos amigos de longas datas desde a graduação e na Pós, Paulo Renato (Ballack), Rogério, Edilberto ("Brutão"), Tayroni .

Aos amigos e colegas do Departamento de Física em especial: Hans Garcia, Luiz Arturo,

Giovanni, Chico, Clésio do PNC, Danievertton, Ronaldo, Lazáro pelas discussões científicas e não científicas.

Aos amigos do Gorover: Gerson, Cioba, Negão, Marcos , Danvalho, Xéu, Balrog, Gabriel, Mestre, Luis .

Aos amigos e colegas que conquistei em Recife: Jefferson, Jandinho, Juliana, Taty, Marco Antônio, Geísa, Licon, Rebeca esposa de Diego, Silvio da Quantum Tec, Alisson, Éder, Seu Mâcedo, Dona Odila e os outros que tenha esquecido de citar.

Aos grandes amigos de Teresina: Ricardo, Ivo e Ronny pela amizade.

Aos grandes amigos da Itália: Loic (Botafoguese), Fikru (Hi man), Andrea (Inquilo), Ângelo (fa bordello), Tomasso (anche fai bordello) , Antônio (Dottore), Gassan, Poli de Sevilla, Michelli, Vancaro, Patrizia (per la pasta) e a Galera do Egito.

A Lidiane Feitoza por seu carinho e apoio durante essa jornada do Doutorado e Amanda Lira pela força e paciência.

As peladas do Inocop que rendeu muitos amigos e momentos de lazer.

A todos os funcionários do Departamento de Física.

A Pós-Graduação de Física da UFPE.

A Banca de Defesa de Tese.

Ao CNPq pelo apoio Financeiro.

Resumo

Nesta trabalho foi estudado as propriedades ópticas não-lineares de vidros especiais e filmes finos dopados com nanopartículas usando diferentes técnicas ópticas não-lineares. A Varredura Z com Eclipse com controle de efeitos térmicos é a principal técnica empregada, possibilitando a distinção dos efeitos térmicos e eletrônicos nas propriedades ópticas não-lineares de terceira ordem. Além disso, outras técnicas experimentais ópticas tais como chaveamento kerr e franjas de maker foram usadas para auxiliar na discussão e estudo dos materiais apresentados neste trabalho.

Vidros de Telúrio ($TeO_2 - ZnO - Na_2O$) codopados com diferentes composições foram caracterizados utilizando um laser que emite pulsos de 150 fs e 800 nm de comprimento de onda. Valores do índice de refração não-linear, n_2 , da ordem de $10^{-15} \text{ cm}^2/\text{W}$ foram medidos e coeficientes de absorção não-linear, α_2 , menor que 0.1 cm/GW foram estimados. Além disso, foi observado tempos de resposta óptico não-linear ultra-rápidos menores que 200 fs e excelentes propriedades mecânicas. Vidros do tipo tungstato-bismutofosfato (com a composição $NaPO_3 - WO_3 - Bi_2O_3$) também foram caracterizados com um laser de femtosegundos em 800nm com valores de n_2 da ordem $(8-15) \times 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{W}$. Indicadores de mérito foram calculados e os resultados mostram que estes vidros especiais têm potencialidades para o uso de dispositivos fotônicos.

A técnica de a Polarização Eletrotérmica é também apresentada, a qual é capaz de realizar uma quebra de simetria num material centrosimétrico. Quando o material é submetido a este processo é observado a presença de uma camada com deficiência de íons positivos capaz gerar uma susceptibilidade de segunda ordem, que permite pensar em aplicações de chaveamen-

tos totalmente óptico por meio do campo elétrico. Submetemos vidros com a composição $23K_2O \cdot 27Nb_2O_5 \cdot 50SiO_2$ a este processo de polarização, e então encontramos valores de $d_{33} = 3.9 pm/V$ (coeficiente não-linear óptico) e $L_{NL} = 8.0 \mu m$ (espessura não-linear) por meio da técnica de Franjas de Maker, mostrando que é possível observar geração de segundo harmônico no material centrosimétrico. Por meio do mapeamento micro-Raman confocal observamos as modificações estruturais devido ao processo de polarização na amostra.

Finalmente são reportados experimentos sobre filmes finos dopados com nanopartículas, as quais contribuem no incremento das propriedades ópticas devido a efeito de ressonância de plasmon superficial. Foram estudados filmes de óxido de chumbo-germanato contendo nanopartículas de cobre (Cu) e óxido de cobre (Cu_2O) e filmes finos de nanopartículas de prata (Ag) depositados em substratos de Sílica e Pirex, ambos depositados por “sputtering” de RF. Observamos altas não-linearidades ópticas com valores de n_2 maiores por três ordens grandeza em comparação com o CS_2 (Dissulfeto de Carbono) que apresenta alta não-linearidade. Observamos melhoria nos indicadores de mérito, outro fator importante no desenvolvimento de aplicações em materiais fotônicos.

Palavras-chave: varredura Z, vidros especiais, nanopartículas, óptica não-linear, polarização eletrotérmica, indicadores de mérito

Abstract

In this work we studied the nonlinear optical properties of special glasses and thin films doped with nanoparticles by different nonlinear optical techniques. The thermally managed eclipse Z-Scan is the main technique, allowing the distinction of thermal and electronic effects in the third-order nonlinear response of the samples. Other optical experimental techniques were also used (such as Optical kerr Gate and Maker Fringes) for the study of materials presented in this work.

Tellurite Glasses ($TeO_2 - ZnO - Na_2O$) co-doped with different compositions were characterized using a laser delivering pulses of 150 fs at 800 nm. Values of non-linear refractive index, n_2 , of $\sim 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{W}$ were measured and non-linear absorption coefficients, α_2 , smaller than 0,1 cm/GW were estimated. Furthermore, it was observed a response time faster than 200 fs and excellent mechanical properties. Also a tungstate-bismuthphosphate glass (with the composition $NaPO_3 - WO_3 - Bi_2O_3$) was characterized with a femtosecond laser at 800 nm with values of n_2 of $\sim 8-15 \times 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{W}$. Figures-of-merit were calculated and the results show that these special glasses have large potential for use in photonic devices.

The technique of thermal poling is also presented, that is capable of performing a symmetry breaking in a centrosymmetric material. When the material is subjected to this process it is possible to detect a depletion layer that may generate a second-order susceptibility, which suggests possible applications in all-optical switching by modulation of the electric field. Glasses with the composition $23K_2O \cdot 27Nb_2O_5 \cdot 50SiO_2$ were investigated and we find values of $d_{(33)} = 3.9 \text{ pm/V}$ (nonlinear optical coefficient) and $L_{(NL)} = 8.0 \text{ } \mu\text{m}$ (non-linear thickness) using the Maker fringes technique, showing that it is possible to observe efficient second har-

monic generation in centrosymmetric material. Through confocal micro-Raman mapping we observed structural changes due to the process of polarization in the sample that originate the second order response.

Finally we report experiments with thin films containing nanoparticles, that contribute to increase the optical properties due to the effect of surface plasmon resonance. Oxide films of lead-germanate with nanoparticles of copper (Cu) and copper oxide (Cu₂O) and thin films of silver (Ag) nanocluster deposited on substrates of silica and Pyrex, both deposited by RF sputtering, were characterized by the thermally managed eclipse Z-Scan technique. It was also observed high optical nonlinearities n_2 up to three orders magnitude compared to CS₂ (carbon disulfide) that has a high nonlinearity. An improvement of the figures-of-merit, was observed that is another important factor in the development of devices using photonics materials.

Keywords: z-scan, special glass, nanoparticle, non-linear optical, thermal poling, figures-of-merit

Sumário

1	Introdução	1
2	Óptica Não-Linear	5
2.1	Interação Luz Matéria	5
2.2	Efeitos Não-Lineares	7
2.2.1	Aspectos da Óptica Não-Linear	11
2.2.2	Processos Não-Lineares de Segunda Ordem	12
2.2.2.1	Geração de Segundo Harmônico	12
2.2.3	Processos Não-Lineares de Terceira Ordem	17
2.3	Técnicas Experimentais	22
2.3.1	Varredura Z	22
2.3.1.1	Varredura Z com Eclipse	26
2.3.2	Efeito Kerr Óptico	28
2.4	Controle de Efeitos Térmicos	33
2.5	Varredura Z por Eclipse com Controle de Efeitos Térmicos (TM-EZ Scan)	38
2.6	Caracterização de Segundo Harmônico (Marker Fringes)	41
3	Óptica Não-Linear em Vidros Especiais	51
3.1	Introdução	51
3.2	Vidros à base de Telúrio	52
3.2.1	Motivação	52
3.2.2	Aspectos Gerais sobre o Telúrio	53

3.2.3	Propriedades Ópticas Lineares	53
3.3	Resultados e Discussões	56
3.3.1	Conclusões	61
3.4	Vidros Tungstato Bismutofosfatos	63
3.4.1	Motivação	63
3.4.2	Propriedades ópticas lineares	64
3.4.3	Resultados e Discussões	66
3.4.4	Conclusões	72
4	Polarização eletrotérmica	75
4.1	Introdução	75
4.2	Polarização eletrotérmica	76
4.3	Procedimentos Experimentais	82
4.4	Resultados	85
4.5	Discussão	90
4.6	Conclusões	95
5	Filmes com Nanopartículas em Vidros de Metais Pesados	97
5.1	Introdução	97
5.2	Nanopartículas Metálicas	98
5.3	Filmes PbO-GeO ₂	102
5.4	Procedimento Experimental e Resultados	103
5.5	Discussão	106
5.6	Filmes com nanopartículas de Prata	108
5.7	Resultados	110
5.8	Conclusão	113
5.9	Perspectivas de Polarização Eletrotérmica em Filmes com nanopartículas	113

6	Conclusões e Perspectivas	117
A	Lista de Trabalhos	121
A.1	Artigos completos publicados em periódicos	121
A.2	Trabalhos em andamento	122
A.3	Trabalhos publicados em anais de eventos	122

Lista de Figuras

2.1	Geometria dos principais eventos resultantes da interação luz-matéria.	5
2.2	Geração de soma de frequência $\omega_1 + \omega_2 = \omega_3$ em um meio com não-linearidade quadrática. O caso de $\omega_1 = \omega_2$ corresponde a geração de segundo harmônico.	11
2.3	Intensidade de segundo harmônico como uma função do comprimento L do meio não-linear normalizado ao comprimento de coerência L_c para dois valores de L_c : (linha tracejada) L_{c1} e (linha sólida) $L_{c2} = 2L_{c1}$.	14
2.4	Casamento de fase na geração de segundo harmônico em um cristal birrefringente.	15
2.5	A amplitude dos campos de bombeamento de geração de segundo harmônico como função da distância de propagação normalizada z/z_{sh} com $z_{sh} = [\alpha\rho_1 00^{-1}]$.	16
2.6	Modos de medir o índice refrativo dependente da intensidade. Na parte (a), um forte feixe de luz modifica sua própria propagação, enquanto na parte (b), um feixe forte de luz influencia na propagação do feixe fraco.	20
2.7	Comportamento do material como uma lente. Efeito de auto-desfocalização (a) e efeito de auto-focalização (b).	22
2.8	Comportamento do feixe e sinal de Varredura Z nos pontos pré-foco e pós-foco.	23
2.9	Comportamento do sinal para um fenda no caso de absorção saturada.	25
2.10	Esquema experimental da técnica de Varredura Z com eclipse.	27
2.11	Variação da Transmitância do Varredura Z com e sem eclipse [18].	28
2.12	Diagrama de experimento de chaveamento kerr.	32
2.13	(a) Sinal de chaveamento Kerr obtido para o dissulfeto de carbono (CS_2). (b) Sinal de chaveamento Kerr obtido para a sílica [21].	33

2.14 (a). Instrumentação de lente térmica de feixe único, (b) Transiente típico de sinal de lente térmica (Intensidade vs tempo). A linha tracejada indica o comportamento da iluminação sem amostra em função do tempo.	36
2.15 Montagem experimental para a variação de Varredura Z com controle de efeitos térmicos.	38
2.16 Transiente típico de sinal de lente térmica. Os valores experimentais (pontos) correspondem ao CS ₂ . O ajuste teórico (linha) é feito utilizando a equação 2.69 [30].	39
2.17 Evolução temporal da transmissão normalizada (a) e curva de Varredura Z para CS ₂ (b), acompanhando os efeitos térmicos no tempo [30].	40
2.18 Os raios incidentes e refratados nas frequências fundamental e do segundo harmônico próximo ao contorno entre o meio não-linear e o ar.	43
2.19 Geometria para o experimento de franjas de Maker para a amostra termicamente polarizada. O bombeamento é paralelo ao plano de incidência (p-pol), que contém o eixo X e Y. O eixo Z é o eixo óptico do vidro polarizado. A amostra é rotacionada ao longo do eixo-X.	47
2.20 Montagem experimental do sistema de Franjas de Maker.	48
2.21 Gráfico típico para um sistema de Franjas de Maker.	49
3.1 Espectro de absorção para TZN (círculo aberto), TZNNb (círculo fechado), TZNB (quadrado aberto), TZNNbLa (triângulo aberto). Espessura das amostras 2,00 mm $\pm$ 0,2.	56
3.2 Sinal do chaveamento Kerr para CS ₂ (2mm)(círculos abertos), vidro de telúrio TZNB(1,95mm)(quadrados abertos), obtido na mesma intensidade de bombeamento. A linha sólida corresponde a um ajuste teórico para a amostra TZNB.	57
3.3 Comportamento temporal correspondendo ao sinais pré-focal e pós focal para o vidro TZN.	58

3.4	Perfil da curva de Varredura Z para o vidro TZN.	58
3.5	Comportamento temporal correspondendo ao sinais pré-focal e pós-focal para o vidro TZNB.	59
3.6	Comportamento da curva de Varredura Z para o vidro TZNB.	60
3.7	Configuração experimental da Varredura Z. Lentes (L1-L3), espelhos (M1, M2), divisor de feixe (BS1, BS2) e filtro de densidade neutra (tf). A amostra é movida na região focal entre L1 e L2	67
3.8	Transmitância da Varredura Z em 1064nm. Resultados experimentais (pontos) e ajuste teórico (linhas sólidas) para as amostras: (a) FW30B5 (espessura: 1,23 mm; $I_0 = 3,6GW/cm^2$); (b) FW30B15 (espessura: 1,72 mm; $I_0 = 2,0GW/cm^2$)	68
3.9	(c)FW30B10, (espessura: 3.70 mm; $I_0 = 4.5GW/cm^2$)	69
3.10	Resultados TM-EZ scan na configuração de fenda fechada em 800 nm. Amostra FW30B15(espessura:1,72 mm). (a) Curva da Varredura Z e (b) comportamento temporal correspondendo aos sinais pré-focal e pós focal, respectivamente. A intensidade de pico no foco da lente L3 da montagem é $I_0 = 2,63 GW/cm^2$	70
3.11	Resultados TM-EZscan na configuração de fenda fechada em 800 nm. Amostra FW20B10(espessura: 2,18mm). (a) Curva da Varredura Z e (b) comportamento temporal correspondendo ao sinais pré-focal e pós focal, respectivamente. A intensidade de pico no foco da lente L3 da montagem é $I_0 = 2,63 GW/cm^2$	71
4.1	Esquema básico do experimento de polarização eletrotérmica	77
4.2	Esquema do processo de polarização térmica, durante seu processo. As cargas positivas se deslocam em direção ao cátodo deixando uma região com deficiência de íons positivos.	79
4.3	Montagem do sistema experimental da polarização eletrotérmica	82
4.4	Curva de Arrhenius da condutividade dc	85
4.5	Evolução temporal da corrente durante o processo de polarização	86

4.6	Padrão de Franjas de Maker dentro (círculos cheio) e fora (círculos vazio) da área do eletrodo. A curva representa o ajuste dos dados experimentais por meio da equação 4.5	86
4.7	SHG como função da Intensidade do laser de bombeamento (normalizado ao valor mínimo) depois da remoção mecânica da superfície de cerca de $20\mu\text{m}$, do lado do ânodo (círculos cheios) e cátodo (círculos vazios) depois do tratamento de polarização. Na inserção: Espectro de transmitância UV-Visível dentro (linha sólida) e fora (linha tracejada) da região do eletrodo	87
4.8	Evolução do espectro Raman em diferentes profundidades a partir da superfície do ânodo da amostra após a polarização eletrotérmica	88
4.9	(À Esquerda) Evolução do espectro Raman ao longo do eixo da amostra a partir da superfície anódica em direção ao interior do vidro (linhas solidas) e o espectro fora da região tratada (linha tracejada). (À Direita) A intensidade relativa da estrutura A em 690cm^{-1} (círculos vazios) e a estrutura C em 1065 cm^{-1} (círculos cheios) normalizadas ao pico B em 896 cm^{-1}	89
4.10	Esquema do mecanismo de comutação de oxigênios ligados e não ligados (NBO-BO)	94
5.1	Um dos primeiros exemplos de materiais dopados com clusters metálicos	99
5.2	(a) Desenho esquemático da interação da radiação eletromagnética com uma nanoesfera metálica. (b) Demonstração esquemática da oscilação de plasmon para uma esfera, mostrando o deslocamento da nuvem de elétrons de condução relativo ao núcleo	101
5.3	Espectro óptico do ouro, cobre e prata demonstrando a presença de bandas de absorção.	101
5.4	Imagem de microscopia eletrônica de Transmissão	104
5.5	Espectro de absorção das amostras LGF-7 e LGF-17	105

5.6	Amostra LGF-7	107
5.7	Amostra LGF-17	107
5.8	Espectro de absorção das amostras estudadas mostrando a ressonância de superfície de plasmon, característica de nanopartículas de prata.	109
5.9	Imagem TEM de nanopartículas de prata depositadas sobre sílica para Ag8.	109
5.10	Evolução temporal da transmitância normalizada nas posições pré- pós-focal da amostra Ag8.	111
5.11	Perfil do sinal da Varredura Z para diferentes tempos da amostra Ag8.	111
5.12	Evolução temporal da transmitância normalizada nas posições pré e pós-focal da amostra Ag20.	112
5.13	Amostra Ag20 após o processo de polarização eletrotérmica, onde observamos um clareamento na posição de polarização na parte central, onde foi posicionado os eletrodos.	114
5.14	Espectro de absorção para amostra Ag20 antes e depois do processo de polarização.	115

Lista de Tabelas

2.1	Valores típicos para índice de refração não-linear e tempo de resposta	21
3.1	Composição dos vidros (mol %)	55
3.2	Propriedades dos Vidros. α_T denota o coeficiente de expansão térmica, T_g temperatura de transição do vidro, T_x o pico da temperatura de cristalização e n_0 é o índice de refração linear medido em 1500 nm. * valor não obtido.	55
3.3	Medidas dos valores de n_2 (em $t=0$, extrapolado usando o formalismo da Ref. [53]) e α_0 para vidros de telúrio. Os valores do CS_2 da literatura em similar condições espectrais e temporal é também mostrado. $\lambda = 800nm$, $\tau_p = 150fs$, $W=\Delta n_{mx}/\lambda \alpha_0$.	60
3.4	Composição dos Vidros (mol %)	65
3.5	Índice de refração linear em diferentes comprimentos de onda	66
3.6	Índice de refração e coeficientes de absorção não-lineares	72
5.1	Parâmetros não-lineares de terceira ordem dos filmes estudados e resultados de outras referências para comparação	107
5.2	Índice de refração não-linear dos filmes finos com nanoclusters de prata	112

CAPÍTULO 1

Introdução

Materiais vítreos que apresentam não-linearidades ópticas altas são utilizados no desenvolvimento de dispositivos ópticos, optoeletrônicos e fotônicos, tais como lasers, sensores, desenvolvimento de fibras ópticas, amplificadores, moduladores e chaves ópticas, voltados para aplicações na indústria, na medicina, nas telecomunicações e em diversas outras áreas. Em particular, materiais ópticos que apresentam propriedades não lineares e respostas rápidas são interessantes para o desenvolvimento de chaves ópticas ultra-rápidas que são a base da tecnologia digital de comunicações, empregadas em sistemas ópticos de transmissão e processamento de dados, por exemplo. Nos últimos anos tem havido um grande interesse na pesquisa e desenvolvimento de novos materiais, a partir de diferentes abordagens, para aplicações em óptica não linear e fotônica.

Recentemente, o estudo e a manipulação de materiais nanoestruturados têm tomado destaque devido ao grande potencial tecnológico, porque as propriedades ópticas destes sistemas são completamente diferente daquelas encontradas em seus constituintes originais. Do ponto de vista fundamental, sistemas nano-estruturados podem ter seu comportamento entendido através do confinamento quântico e confinamento dielétrico e uma rica variedade de interações entre partículas; e entre as partículas e o meio em que elas estão inseridas. Em particular, as técnicas da Óptica Não-Linear têm permitido o estudo de vários sistemas nanoestruturados e portanto existem atualmente diversas idéias na utilização destes novos materiais na Fotônica.

Desta maneira, tendo em vista os fatos descritos acima, esta Tese teve como objetivo o estudo das propriedades ópticas não-lineares, utilizando técnicas experimentais de espectroscopia não-linear como varredura Z e outras complementares, de: (1) dois tipos de vidros es-

peciais, baseados em matrizes com óxidos de metais pesados (como Teluretos) e de vidros de Tungstato-Fluorofosfato contendo BiO_3 ; (2) filmes com dopados com nanopartículas com pequenas espessuras dopados com nanopartículas de prata e cobre; (3) além do uso de uma técnica para induzir uma geração de segundo harmônico em vidros amorfos do tipo silicato.

Quanto a estrutura da apresentação, a Tese foi dividida da seguinte forma:

- No capítulo 1, apresentamos conceitos da óptica não-linear para compreensão e discussão do nosso trabalho. A partir das equações de Maxwell discutimos os conceitos sobre processo não-lineares de segunda e terceira ordem. Neste capítulo, também apresentamos uma discussão das técnicas não-lineares.

- No capítulo 2, apresentamos um estudo da resposta não-linear de nossas amostras vítreas obtidas por meio de grupos de pesquisas com quem interagimos. Na primeira parte tratamos sobre os vidros à base de Telúrio com a composição básica $\text{TeO}_2\text{-ZnO-Na}_2\text{O}$ e a na segunda parte tratamos sobre vidros tungstato-Bismutofosfatos. As amostras de Telúrio foram preparadas no Departamento de Engenharia Química e Ciência de Materiais do Politécnico de Torino-Itália, e os vidros de tungstato-Bismutofosfatos no no laboratório de Y. Messaddeq, em Araraquara - SP.

- No capítulo 3, inicialmente discutimos sobre polarização eletrotérmica e apresentamos resultados obtidos em vidros de silicatos com potássio e nióbio por meio desta técnica, onde observamos a presença de camada da ordem de alguns microns capaz de gerar uma susceptibilidade de segunda ordem.

- No capítulo 4, discutimos sobre materiais nanoestruturados basicamente sobre filmes depositados pela técnica de “sputtering”. No primeiro deles, apresentamos resultados sobre filmes dopados com nanopartículas de cobre e na segunda parte discutimos sobre filmes dopados com nanopartículas de prata. Os filmes foram caracterizados pela técnica de varredura Z com eclipse com controle de efeitos térmicos, onde os resultados demonstram que esses filmes apresentam potencialidade em aplicações para dispositivos fotônicos.

Ao final, apresentamos as nossas conclusões e discutimos as perspectivas de trabalhos futuros.

CAPÍTULO 2

Óptica Não-Linear

2.1 Interação Luz Matéria

A interação da luz com a matéria no regime de baixas intensidades (campo elétrico incidente $\ll$ campo atômico) produz efeitos tais como: refração, reflexão, absorção e espalhamento durante a propagação da luz através de um meio (Fig.2.1). A reflexão e a refração linear estão associadas ao índice de refração do material por onde a luz se propaga. Efeitos como absorção, reflexão e espalhamento dependem, primordialmente, do tipo do material e do comprimento de onda utilizado.

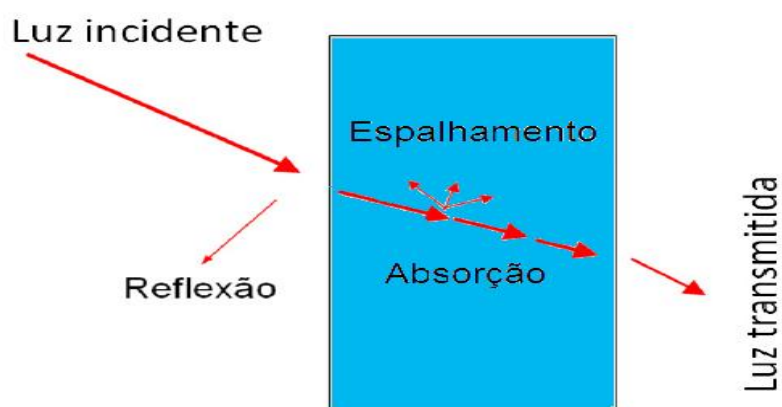


Figura 2.1 Geometria dos principais eventos resultantes da interação luz-matéria.

Quando ocorre a incidência de um campo elétrico em um material, observamos uma separação de cargas. No caso de materiais dielétricos, uma polarização elétrica é induzida [1]. Para campos harmônicos no regime óptico com frequências entre 10^{13} Hz e 10^{17} Hz, a contribuição deste deslocamento de cargas é principalmente do tipo de dipolar, de modo que a polarização

elétrica é definida como a média do momento dipolar elétrico por unidade de volume e que oscila em função do campo elétrico. Descrevendo o processo no regime espectral, podemos estabelecer a relação entre a polarização, $\mathbf{P}$, e o campo elétrico externo $\mathbf{E}$ no regime de baixas intensidades que é escrito como [2]:

$$\mathbf{P}_i(\omega) = \chi_{ij}^{(1)}(\omega) \cdot \mathbf{E}_j(\omega) \quad (2.1)$$

que descreve a polarização induzida por uma componente espectral da luz incidente (ω é a frequência da luz), onde ϵ_0 é a permissividade elétrica do vácuo, $\chi_{ij}^{(1)}$ é o tensor susceptibilidade de primeira ordem cujos sub-índices representam os eixos do sistema cartesiano [3]. Em um meio isotrópico, a permissividade elétrica $\epsilon(\omega)$ e a susceptibilidade estão relacionadas por:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_0(1 + \chi(\omega)) \quad (2.2)$$

A razão $\epsilon(\omega)/\epsilon_0$ é chamada de permissividade relativa [1]. Neste meio isotrópico, o índice de refração $n(\omega)$ está associado à susceptibilidade elétrica por :

$$n^2(\omega) = \epsilon(\omega) = \epsilon_0(1 + \chi(\omega)) \quad (2.3)$$

o índice de refração $n(\omega)$ descreve a resposta óptica do meio à propagação do feixe, determinando a fase e a velocidade de propagação. O índice de refração pode apresentar uma componente real e imaginária, ou seja:

$$n = n_R - in_I \quad (2.4)$$

onde a parte real n_R determina a refração e o espalhamento, enquanto que a parte imaginária n_I descreve a absorção da luz que pode ser relacionada com o coeficiente de absorção linear, α ,

por:

$$\alpha = 2n_I \frac{\omega}{c} \quad (2.5)$$

As equações acima são aplicáveis aos meios que interagem com campos eletromagnéticos que são relativamente fracos. Mas, à medida que a intensidade de luz incidente é aumentada, a aproximação deixa de ser válida e deve-se considerar uma expansão não-linear para $P(\omega)$ do tipo:

$$P_i = \chi_{ij}^{(1)} E_j + \chi_{ijk}^{(2)} E_j E_k + \chi_{ijkl}^{(3)} E_j E_k E_l + \dots, \quad (2.6)$$

onde $\chi^{(1)}$ é a susceptibilidade descrita anteriormente, $\chi^{(2)}$ é o tensor que representa a susceptibilidade não-linear de segunda ordem, e um tensor na forma $\chi^{(n)}$ representará uma susceptibilidade de ordem n . Os efeitos não-lineares podem ser observados por lasers que são capazes de produzir campos intensos que atuam sobre os elétrons opticamente ativos na matéria. Para se ter idéia da ordem grandeza, enquanto os campos atômicos são da ordem de 10^{10} V/cm , campos de 10^9 V/cm resultam de intensidades próximas a 1 GW/cm^2 , que podem ser obtidas com relativa facilidade no laboratório. Cada termo da equação 2.6 é responsável pela geração de luz com diferentes propriedades dependendo das polarizações, intensidades e frequências dos campos incidentes e também das características do meio. Diversos fenômenos podem ser descritos pela equação 2.6, como por exemplo, a absorção e a refração linear e não-linear. Neste trabalho estudamos efeitos do ponto de vista das propriedades não-lineares em vidros especiais e filmes que possuem nanoestruturas. Na próxima seção fazemos uma descrição dos efeitos não-lineares partindo das equações de Maxwell.

2.2 Efeitos Não-Lineares

Efeitos de óptica não-linear pertencem a uma ampla classe de fenômenos eletromagnéticos descritos pelas equações de Maxwell generalizadas para incluir os termos não-lineares da

equação 2.6. As equações de Maxwell não servem apenas para identificar e classificar fenômenos não-lineares em termos das susceptibilidades ópticas não-lineares ou, mais geralmente, termos não-lineares na polarização induzida, mas também governam os efeitos de propagação óptica não-linear. Considerando a ausência de cargas e correntes podemos escrever o conjunto de equações para o campo elétrico $\vec{E}(r,t)$, e magnético $\vec{H}(r,t)$ na seguinte forma:

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}, \quad (2.7)$$

$$\nabla \times \mathbf{H} = \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t}, \quad (2.8)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = 0 \quad (2.9)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \quad (2.10)$$

onde c é a velocidade da luz e $\mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{H}$ considerando que o material é não magnético. Entretanto, permitimos ao material ser não-linear no sentido que os campos $\mathbf{D}$ e $\mathbf{E}$ estão relacionados por

$$\mathbf{D} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P} \quad (2.11)$$

Na espectroscopia linear e não-linear podemos usualmente tomar a polarização do campo induzido $\mathbf{P}$ para ser a principal fonte dos campos nas equações de Maxwell. Em geral é conveniente dividir polarização $\mathbf{P}$ em uma parte linear e não-linear como:

$$\mathbf{P} = \mathbf{P}_L + \mathbf{P}_{NL}, \quad (2.12)$$

onde $\mathbf{P}_L$ é a parte da polarização de dipolo elétrico linear na amplitude do campo e $\mathbf{P}_{NL}$ é a parte

não-linear desta polarização. A polarização linear governa os fenômenos ópticos lineares, por exemplo, eles correspondem ao regime onde as propriedades ópticas de um meio independem da intensidade do campo. A relação entre $\mathbf{P}_L$ e o campo elétrico $\mathbf{E}$ é dado pela fórmula padrão da óptica linear:

$$\mathbf{P}_L = \int \chi^{(1)}(t-t') \vec{E}(t') dt', \quad (2.13)$$

onde $\chi^{(1)}$ é o tensor susceptibilidade linear no domínio do tempo. Representando o campo $\mathbf{E}$ e a polarização $\mathbf{P}_L$ na forma de ondas planas monocromáticas,

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}(\omega) \exp(ikr - \omega t) + c.c. \quad (2.14)$$

$$\mathbf{P}_L = \mathbf{P}_L(\omega) \exp(ikr - \omega t) + c.c., \quad (2.15)$$

nós tomamos a transformada de Fourier de 2.13 para encontrar

$$\mathbf{P}_L(\omega) = \chi^{(1)}(\omega) \mathbf{E}(\omega), \quad (2.16)$$

onde

$$\chi^{(1)}(\omega) = \int \chi^{(1)}(t) \exp(i\omega t) dt, \quad (2.17)$$

No regime de campos fortes (campo elétrico incidente $\lesssim$ campo atômico), a parte não-linear da polarização $\mathbf{P}_{NL}$ pode ser representada como uma expansão de série de potência no campo $\mathbf{E}$:

$$\begin{aligned} \mathbf{P}_{NL} = & \int \int \chi^{(2)}(t-t_1, t-t_2) : \mathbf{E}(t_1) \mathbf{E}(t_2) dt_1 dt_2 + \\ & \int \int \int \chi^{(3)}(t-t_1, t-t_2, t-t_3) : \mathbf{E}(t_1) \mathbf{E}(t_2) \mathbf{E}(t_3) dt_1 dt_2 dt_3 + \dots, \end{aligned} \quad (2.18)$$

onde $\chi^{(2)}$ e $\chi^{(3)}$ são as susceptibilidades não-lineares de segunda e terceira ordem, respectiva-

mente. Representando o campo elétrico na forma de ondas planas monocromáticas,

$$\mathbf{E} = \sum_i \mathbf{E}_i(\omega) \exp(ik_i r - \omega_i t) + c.c, \quad (2.19)$$

nós tomamos a transformada de Fourier de 2.18 para chegar em

$$\mathbf{P}_{NL}(\omega) = \mathbf{P}^{(2)}(\omega) + \mathbf{P}^{(3)}(\omega) + \dots, \quad (2.20)$$

onde

$$\mathbf{P}^{(2)}(\omega) = \chi^2(\omega; \omega_i, \omega_j) : \mathbf{E}(\omega_i) \mathbf{E}(\omega_j), \quad (2.21)$$

$$\mathbf{P}^{(3)}(\omega) = \chi^3(\omega; \omega_i, \omega_j, \omega_k) : \mathbf{E}(\omega_i) \mathbf{E}(\omega_j) \mathbf{E}(\omega_k), \quad (2.22)$$

$$\chi^{(2)}(\omega; \omega_i, \omega_j) = \chi^{(2)}(\omega = \omega_i + \omega_j) = \int \int \chi^{(2)}(t_1, t_2) \exp[i(\omega_i t_1 + \omega_j t_2)] dt_1 dt_2 \quad (2.23)$$

é a susceptibilidade óptica não-linear de segunda ordem e

$$\begin{aligned} \chi^{(3)}(\omega; \omega_i, \omega_j, \omega_k) &= \chi^{(3)}(\omega = \omega_i + \omega_j + \omega_k) = \\ &\int \int \int \chi^{(3)}(t_1, t_2, t_3) \exp[i(\omega_i t_1 + \omega_j t_2 + \omega_k t_3)] dt_1 dt_2 dt_3 \end{aligned} \quad (2.24)$$

é a susceptibilidade óptica não-linear de terceira ordem.

A polarização não-linear de segunda ordem definida pela equação 2.21 dá origem aos processos de mistura de três ondas, retificação óptica e efeito eletro-óptico linear. Em particular, fazendo $\omega_i = \omega_j = \omega_0$ em 2.21 e 2.23, nós obtemos $\omega = 2\omega_0$, o qual corresponde a geração de segundo harmônico(SHG) controlada pela susceptibilidade não-linear $\chi_{SHG}^{(2)} = \chi^{(2)}(2\omega; \omega_0, \omega_0)$. Em um caso mais geral de um processo de mistura de três ondas com $\omega_i = \omega_1 \neq \omega_j = \omega_2$, a

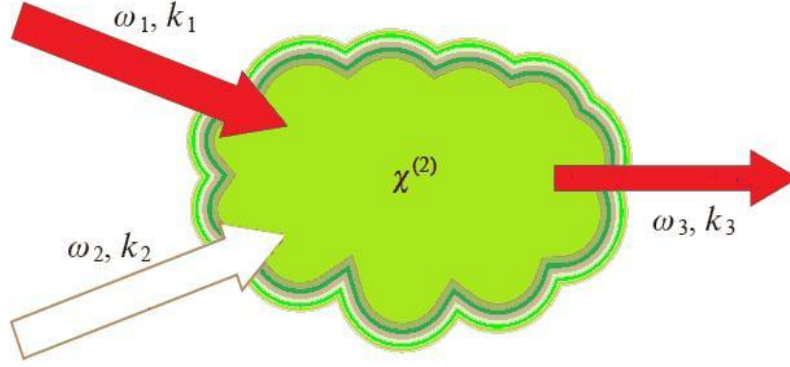


Figura 2.2 Geração de soma de frequência $\omega_1 + \omega_2 = \omega_3$ em um meio com não-linearidade quadrática. O caso de $\omega_1 = \omega_2$ corresponde a geração de segundo harmônico.

polarização de segunda ordem definida por 2.21 pode ser descrita como a geração de soma de frequência (SFG) $\omega_{SF} = \omega_1 + \omega_2$ representado na figura 2.2 ou geração de diferença de frequência (DFG) $\omega_{DF} = \omega_1 - \omega_2$, governado pelas susceptibilidade $\chi_{SFG}^{(2)} = \chi^{(2)}(\omega_{SF}; \omega_1, \omega_2)$ e $\chi_{DFG}^{(2)} = \chi^{(2)}(\omega_{DF}; \omega_1, -\omega_2)$, respectivamente.

A polarização de terceira ordem não-linear definida por 2.22 é responsável pela Mistura de Quatro Ondas, espalhamento Raman estimulado, absorção de dois fótons, efeito Kerr, auto modulação de fase e auto-focalização. Para o caso particular da geração de terceiro harmônico, definimos $\omega_i = \omega_j = \omega_k = \omega_0$ em 2.22 e 2.24 para obter $\omega = 3\omega_0$. Este tipo de interação óptica não-linear, de acordo com 2.22 e 2.24, é controlado pela susceptibilidade cúbica $\chi_{THG}^{(3)} = \chi^{(3)}(3\omega; \omega_0, \omega_0, \omega_0)$

2.2.1 Aspectos da Óptica Não-Linear

Na aproximação de dipolo elétrico, as equações de Maxwell (2.7-2.10) fornecem a equação que descreve a propagação de onda de luz num meio com não-linearidade:

$$\nabla \times (\nabla \times \mathbf{E}) - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{P}_L}{\partial t^2} = \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{P}_{NL}}{\partial t^2} \quad (2.25)$$

A polarização não-linear aparecendo no lado direito de (2.25), desempenha o papel de uma fonte de energia induzindo uma onda eletromagnética com a mesma frequência ω como a onda de polarização não-linear $\mathbf{P}_{NL}(\mathbf{r}, t)$. A dinâmica de uma onda não-linear pode ser então pensada como o resultado da interferência da onda incidente (bombeamento) e a induzida, controlada pela dispersão do meio. Considerando que os campos têm a forma de onda plana quasi-monocromáticas propagando ao longo do eixo z , nós representamos o campo $\mathbf{E}$ em 2.25 por

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \text{Re}[\mathbf{e}A(z, t)\exp(ikz - \omega t)] \quad (2.26)$$

e escrevemos a polarização não-linear como

$$\mathbf{P}_{NL}(\mathbf{r}, t) = \text{Re}[\mathbf{e}_p P_{NL}(z, t)\exp(ik_p z - \omega t)], \quad (2.27)$$

onde k e $A(z, t)$ são o vetor de onda e a envoltória do campo elétrico, k_p e $P_{NL}(z, t)$ são o vetor de onda e a envoltória da onda de polarização. Se a envoltória $A(z, t)$ é uma função que varia lentamente com o comprimento de onda, $|\partial^2 A / \partial z^2| \ll |k \partial A / \partial z|$, e $\partial^2 \mathbf{P}_{NL} / \partial t^2 \approx -\omega^2 \mathbf{P}_{NL}$, 2.25 é reduzida para

$$\frac{\partial A}{\partial z} + \frac{1}{u} \frac{\partial A}{\partial t} = \frac{2\pi i \omega^2}{kc^2} P_{NL} \exp(i\Delta k z), \quad (2.28)$$

onde $u = (\partial k / \partial \omega)^{-1}$ é a velocidade de grupo e $\Delta k = k_p - k$ é a diferença de fase do vetor de onda.

2.2.2 Processos Não-Lineares de Segunda Ordem

2.2.2.1 Geração de Segundo Harmônico

Na geração de segundo harmônico, uma onda de bombeamento com frequência ω gera um sinal de frequência 2ω quando ela propaga através de um meio com não-linearidade quadrática

(Figura 2.2). Desde que todas as susceptibilidades χ^n de ordem par anulam-se em meios centro-simétricos, SHG pode ocorrer somente em meios sem simetria de simetria [4]. Considerando que os efeitos de difração e dispersão de segunda ordem são desprezíveis, usamos a equação 2.28 para um meio com não-linearidade quadrática com uma susceptibilidade não-linear $\chi_{SHG}^{(2)} = \chi^{(2)}(2\omega; \omega, \omega)$ para escrever um par de equações acopladas para os campos de bombeamento $A_1 = A_1(z, t)$ e segundo harmônico $A_2 = A_2(z, t)$ com as envoltórias variando lentamente:

$$\frac{\partial A_1}{\partial z} + \frac{1}{u_1} \frac{\partial A_1}{\partial t} = i\gamma_1 A_1^* A_2 \exp(i\Delta k z), \quad (2.29)$$

$$\frac{\partial A_2}{\partial z} + \frac{1}{u_2} \frac{\partial A_2}{\partial t} = i\gamma_2 A_1^2 \exp(i\Delta k z), \quad (2.30)$$

onde

$$\gamma_1 = \frac{2\pi\omega_1^2}{k_1 c^2} \chi^{(2)}(\omega; 2\omega, -\omega) \quad (2.31)$$

e

$$\gamma_2 = \frac{4\pi\omega_1^2}{k_2 c^2} \chi_{SHG}^{(2)} \quad (2.32)$$

são os coeficientes não-lineares, u_1 e u_2 são as velocidades de grupo do pulso de bombeamento e segundo harmônico, respectivamente, e $\Delta k = 2k_1 - k_2$ é a diferença de fase do vetor de onda para o processo SHG.

Se a diferença entre as velocidades dos pulsos de bombeamento e de segundo harmônico podem ser desprezadas para um meio não-linear com um dado comprimento e se a intensidade do campo de bombeamento no processo de SHG permanece muito maior que a intensidade do campo de segundo harmônico, nós definimos $u_1 = u_2 = u$ e $|A_1|^2 = |A_{10}|^2 = \text{const.}$ em 2.29 e 2.30 para definir no referencial retardado com $z = z'$ e $\eta = t - z/u$

$$A_2(L) = i\gamma_2 A_{10}^2 \frac{\sin\left(\frac{\Delta k L}{2}\right)}{\frac{\Delta k L}{2}} \exp\left(\frac{i\Delta k L}{2}\right), \quad (2.33)$$

onde L é o comprimento do meio não-linear. A intensidade do campo de segundo harmônico é então dada por

$$I_2(L) \propto \gamma_2^2 I_{10}^2 \left(\frac{\sin\left(\frac{\Delta k L}{2}\right)}{\frac{\Delta k L}{2}} \right)^2 L^2, \quad (2.34)$$

onde I_{10} é a intensidade do campo de bombeamento.

A intensidade de segundo harmônico I_2 , como pode ser visto a partir de 2.34 oscila como função de L (figura 2.3) com um período $L_c = \pi/|\Delta k| = \lambda_1(4|n_1 - n_2|)^{-1}$, onde λ_1 é comprimento de onda do bombeamento e n_1 e n_2 são os valores do índice de refração nas frequências do bombeamento e seu segundo harmônico, respectivamente. O parâmetro L_c define o comprimento do meio não-linear que fornece a eficiência máxima do SHG, e é referida como comprimento de coerência.

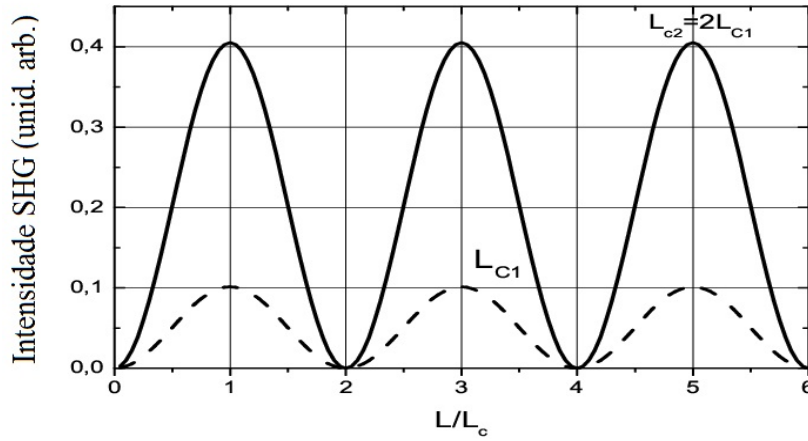


Figura 2.3 Intensidade de segundo harmônico como uma função do comprimento L do meio não-linear normalizado ao comprimento de coerência L_c para dois valores de L_c : (linha tracejada) L_{c1} e (linha sólida) $L_{c2} = 2L_{c1}$.

Embora a solução de 2.33 descreva o regime da geração de segundo harmônico de maneira simples, ela é muito instrutiva para visualizar a redução da diferença de fase do vetor de onda Δk para a eficiência SHG. Desde que os vetores de onda k_1 e k_2 são associados com os momentos dos campos de bombeamento e segundo harmônico, $p_1 = \hbar k_1$ e $p_2 = \hbar k_2$, com $\hbar$ sendo a constante de Planck dividida por 2π , a condição $\Delta k = 0$, conhecida como condição de casamento

de fase de óptica não-linear, de fato, representa a conservação do momento para o processo de SHG, onde dois fótons do campo de bombeamento são necessários para gerar um único fóton do segundo harmônico.

Várias estratégias foram desenvolvidas para resolver o problema de casamento de fase na SHG. A maioria das soluções significativamente práticas inclui o uso de cristais não-lineares birrefringentes [5, 6], quasi-casamento de fase em materiais onde as propriedades não-lineares são moduladas espacialmente para produzir resultado semelhantes ao casamento de fase [7, 8] e guias de ondas em regimes de interação não-linear com a diferença de fase relacionada a dispersão do material compensado pela dispersão do guia de onda [4]. A Figura 2.4 ilustra o casamento de fase no cristal birrefringente. O círculo representa a secção transversal do índice de refração da esfera $n_o(\omega)$ para uma onda extraordinária no bombeamento com frequência ω . A elipse é a secção transversal do índice de refração do elipsoide $n_e(2\omega)$ para uma onda extraordinária na frequência do segundo harmônico 2ω . O casamento de fase é alcançado na direção onde $n_o(\omega) = n_e(2\omega)$, correspondendo ao ângulo θ_{pm} com relação ao eixo óptico c do cristal na Fig. 2.4.

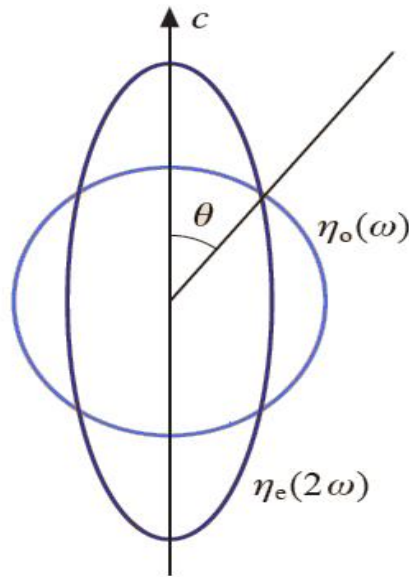


Figura 2.4 Casamento de fase na geração de segundo harmônico em um cristal birrefringente.

Quando a condição de casamento de fase $\Delta k = 0$ é satisfeita, as equações 2.33 e 2.34 predizem um crescimento quadrático na intensidade do segundo harmônico com função do comprimento L do meio não-linear. Esta lei de escala é verdadeira, entretanto, somente enquanto a intensidade de segundo harmônico permanece menor que a intensidade de bombeamento. Como $|A_2|$ torna-se comparável com $|A_1|$, a depleção do campo de bombeamento foi tomada em consideração. Para finalizar, introduzimos a amplitude ρ_j e as fases ϕ_j dos campos de bombeamento e de segundo harmônico, $A_j = \rho_j \exp(i\phi_j)$, com $j = 1, 2$. Então, assumindo que $u_1 = u_2 = u$ e $\gamma_1 = \gamma_2 = \gamma$, obtemos a partir de 2.29 e 2.30

$$\rho_1(\eta, z) = \rho_{10}(\eta) \operatorname{sech}[\gamma \rho_{10}(\eta) z], \quad (2.35)$$

$$\rho_2(\eta, z) = \rho_{10}(\eta) \tanh[\gamma \rho_{10}(\eta) z], \quad (2.36)$$

As soluções 2.35 e 2.36 mostram que toda energia do campo de bombeamento no regime de casamento de fase pode ser transformada para o segundo harmônico. Quando o bombeamento torna-se reduzido, figura 2.5, o crescimento do campo do segundo harmônico satura.

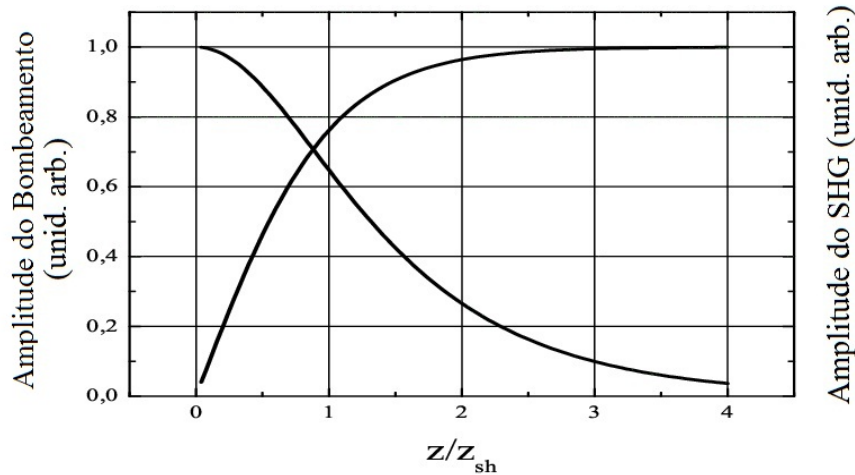


Figura 2.5 A amplitude dos campos de bombeamento de geração de segundo harmônico como função da distância de propagação normalizada z/z_{sh} com $z_{sh} = [\alpha \rho_1 00^{-1}]$.

No entanto, devido à dispersão, as ondas não se propagam geralmente com velocidade

de fase igual, e após se propagar uma distância conhecida como comprimento de coerência, L_c , verificamos ondas fora de fase. Deste modo, as ondas de segundo harmônico geradas pela onda fundamental em diferentes posições dentro do material não-linear, não se adicionam continuamente em fase. Quando a onda fundamental e do segundo harmônico se propagam através do meio não-linear na condição de não-casamento de fase, a potência do SHG oscila ao longo do comprimento do material não-linear.

2.2.3 Processos Não-Lineares de Terceira Ordem

A não-linearidade óptica de terceira ordem é uma propriedade universal, encontrada em qualquer material independentemente de sua simetria espacial. Esta não-linearidade é a menor ordem da não-linearidade com valor diferente de zero para uma larga classe de materiais centro-simétricos, onde todas as susceptibilidades não-lineares de ordem par são identicamente nulas por razões de simetria. Os processos não-lineares de terceira ordem incluem uma variedade de processos de mistura de quatro ondas, que são usados extensivamente para conversão de frequência da radiação do laser, como um poderoso método de espectroscopia não-linear. O efeito do tipo Kerr [4] constitui outro fenômeno importante na classe dos processos não-lineares de terceira ordem. Tais efeitos estão no coração de compressores ópticos, laser de femtosegundos com modos travados, e numerosos dispositivos eletrônicos, onde um pulso de laser é usado para chavear, modular, ou alterar outro pulso de laser.

O efeito Kerr óptico é responsável por dois fenômenos importantes para a geração de pulsos ultracurtos de luz laser a partir do cristal de Ti:Safira: o efeito da automodulação de fase [4, 9], que leva à geração de novas frequências no espectro do pulso, e o efeito da autofocalização [4, 9], que ao ser usado em conjunto com uma fenda intra-cavidade, faz com que o cristal atue como um absorvedor saturável instantâneo, tornando possível a geração dos pulsos ultracurtos.

A não-linearidade de terceira ordem gera um efeito dependente da intensidade no índice de

refração:

$$n = n_0 + n_2 I, \quad (2.37)$$

onde n_0 é o índice de refração do meio na ausência de um campo de luz,

$$n_2 = (2\pi/n_0)^2 \text{Re}\chi^{(3)}(\omega; \omega, \omega, -\omega) \quad (2.38)$$

é o índice de refração não-linear, $\chi^{(3)}(\omega; \omega, \omega, -\omega)$ é a susceptibilidade óptica não-linear de terceira ordem, referida como susceptibilidade não-linear do tipo Kerr, e $I = 2n_0\epsilon_0 c |E(\omega)|^2$ é a intensidade da radiação do laser. Os meios materiais que possuem esse comportamento são denominados como meios tipo Kerr, pois o índice de refração depende da intensidade de um campo, sendo potencialmente importante para chaveamento puramente óptico em alta velocidade.

A interação de um feixe de luz com um meio óptico não-linear pode também ser descritos em termos da polarização não-linear. A parte da polarização não-linear que influencia na propagação de um feixe de frequência ω é

$$P_{NL}(\omega) = 3\epsilon_0 \chi^{(3)}(\omega = \omega + \omega - \omega) |E(\omega)|^2 E(\omega) \quad (2.39)$$

A polarização total do sistema material é então descrita por

$$P^{TOT}(\omega) = \epsilon_0 \chi^{(1)} E(\omega) + 3\epsilon_0 \chi^{(3)} |E(\omega)|^2 E(\omega) \equiv \epsilon_0 \chi_{eff} E(\omega) \quad (2.40)$$

onde nós introduzimos a susceptibilidade efetiva

$$\chi_{eff} = \chi^{(1)} + 3\epsilon_0 \chi^{(3)} |E(\omega)|^2 \quad (2.41)$$

para construir uma relação matemática entre susceptibilidade não-linear $\chi^{(3)}$ ao índice de re-

fração não-linear, consideramos a seguinte equação como válida:

$$n^2 = 1 + \chi_{eff}, \quad (2.42)$$

e introduzindo a equação (2.37) no lado esquerdo da equação (2.42) e a equação (2.41) sobre o lado direito deste equação, encontramos que

$$[n_0 + 2n_2n_0\epsilon_0c|E(\omega)|]^2 = 1 + \chi^{(1)} + 3\epsilon_0\chi^{(3)}|E(\omega)|^2. \quad (2.43)$$

Mantendo termos até a ordem de $|E(\omega)|^2$, esta expressão expandida torna-se

$$n_0^2 + 4n_2n_0\epsilon_0c|E(\omega)|^2 = (1 + \chi^{(1)}) + 3\epsilon_0\chi^{(3)}|E(\omega)|^2 \quad (2.44)$$

mostra que os índices de refração linear e não-linear estão relacionados com às susceptibilidades linear e não-linear por

$$n_0 = (1 + \chi^{(1)})^{1/2}, \quad (2.45)$$

e

$$n_2 = \frac{3}{4n_0^2\epsilon_0c}\chi^{(3)}. \quad (2.46)$$

Na discussão já realizada foi considerado implicitamente que o índice de refração é alterado, podendo ser medido usando-se um simples feixe de laser, como mostra a parte (a) da figura 2.6. Outro modo de medir o índice de refração dependente da intensidade é usar dois feixes separados, como ilustrado na parte (b) da figura 2.6. Aqui a presença do feixe forte(bombeamento) de amplitude $E(\omega)$ modifica o índice de refração sentido pelo feixe fraco(sonda) de amplitude $E(\omega')$. A polarização não-linear afetando o feixe sonda é dada por

$$P_{NL}(\omega') = 6\epsilon_0\chi^{(3)}(\omega' = \omega' + \omega - \omega)|E(\omega)|^2E(\omega') \quad (2.47)$$

Note que o fator de degenerescência (número 6) para este caso é duas vezes maior que para o caso de um simples feixe (Equação 2.39). De fato, para o caso de dois feixes o fator de degenerescência é igual a 6 mesmo se ω' é igual a ω , porque o feixe de prova é distinguível fisicamente a partir do feixe de bombeamento devido as suas diferentes direções de propagação.

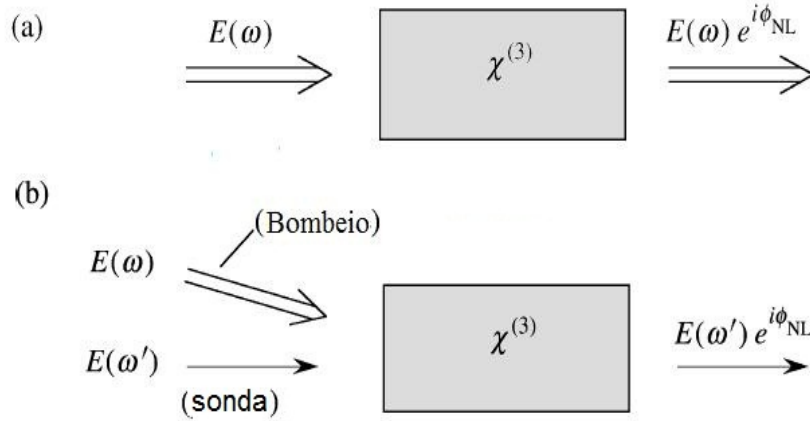


Figura 2.6 Modos de medir o índice refrativo dependente da intensidade. Na parte (a), um forte feixe de luz modifica sua própria propagação, enquanto na parte (b), um feixe forte de luz influencia na propagação do feixe fraco.

O feixe sonda portanto experimenta um índice de refração dado por

$$n = n_0 + n_2^{(cross)} I \quad (2.48)$$

onde

$$n_2^{(cross)} = \frac{3}{2n_0^2 \epsilon_0 c} \chi^{(3)} \quad (2.49)$$

Note que o coeficiente não-linear $n_2^{(cross)}$ descrevendo efeitos de acoplamento no cruzamento dos feixes é duas vezes maior que o coeficiente n_2 da equação 2.46 que descreve os efeitos de auto-ação. Portanto, uma onda forte afeta o índice refração de uma onda fraca duas vezes mais do que o próprio índice refração.

Alguns dos processos físicos que podem produzir uma mudança não-linear no índice de refração são listados na Tabela 2.1, com os valores típicos de índice de refração não-linear e sus-

ceptibilidade de terceira ordem, além do tempo de resposta oriundos de diferentes fenômenos físicos. Entre estes efeitos tem-se o efeito térmico devido ao aquecimento do material (causando alterações na densidade do meio) pela absorção da luz que nele se propaga modificando o índice de refração. Os diferentes efeitos que determinam a variação do índice de refração acontecem com diferentes velocidades. A medida do tempo de resposta da não-linearidade do material é usada para determinar a contribuição relativa dos efeitos. Enquanto a deformação da nuvem eletrônica gerada pela separação das cargas costuma ocorrer em menor escala de tempo [10], os efeitos térmicos que induzem altas não-linearidades possuem um tempo de resposta bastante lento.

Mecanismos	$n_2(cm^2/W)$	$\chi_{1111}^{(3)}(cm^2/V^2)$	Tempo de Resposta(s)
Deformação Eletrônica	10^{-16}	10^{-22}	10^{-15}
Orientação Molecular	10^{-14}	10^{-20}	10^{-12}
Eletrostrição	10^{-14}	10^{-20}	10^{-9}
Efeitos Térmicos	10^{-6}	10^{-12}	10^{-3}

Tabela 2.1 Valores típicos para índice de refração não-linear e tempo de resposta

2.3 Técnicas Experimentais

2.3.1 Varredura Z

A técnica de Varredura Z [3, 11] permite medir efeitos de refração não-linear (n_2) e absorção não-linear (α_2). É um método que apresenta grande sensibilidade e uma das suas vantagens é fornecer, a partir de uma medida relativamente simples, o sinal e a magnitude das partes real (refrativa) e imaginária (absortiva) da não-linearidade. Esta técnica vem sendo amplamente utilizada para caracterizar propriedades ópticas não-lineares de semicondutores [12, 13], vidros [14, 15], cristais líquidos [16].

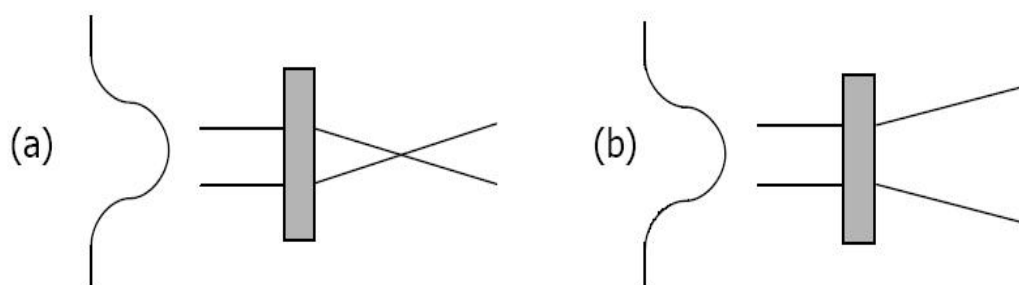


Figura 2.7 Comportamento do material como uma lente. Efeito de auto-desfocalização (a) e efeito de auto-focalização (b).

Um feixe, com perfil espacial gaussiano, ao se propagar por um meio não-linear modifica de forma não-homogênea o índice de refração do material. Como o índice de refração do material apresenta uma dependência em função da intensidade do feixe propagante, equação 2.37, a região do material atingida pelo centro do feixe (parte mais intensa do feixe) sofre uma maior variação do índice de refração do que as regiões exteriores. A variação espacial do índice de refração faz o meio funcionar como uma lente convergente se $n_2 > 0$, ou divergente se $n_2 < 0$, ver Figura 2.7

A Varredura Z é uma técnica baseada no efeito da auto-focalização ou auto-desfocalização de um feixe luminoso intenso, propagando-se em um meio não-linear [3]. Ela consiste em

focalizar um feixe laser e transladar a amostra nas vizinhanças do plano focal da lente e ao longo da direção de propagação da luz (direção Z). No percurso do feixe, numa região distante do foco, é posicionado um fotodetector antecedido por uma íris. O que se detecta é a energia transmitida através da íris em função da posição da amostra (ver figura 2.8).

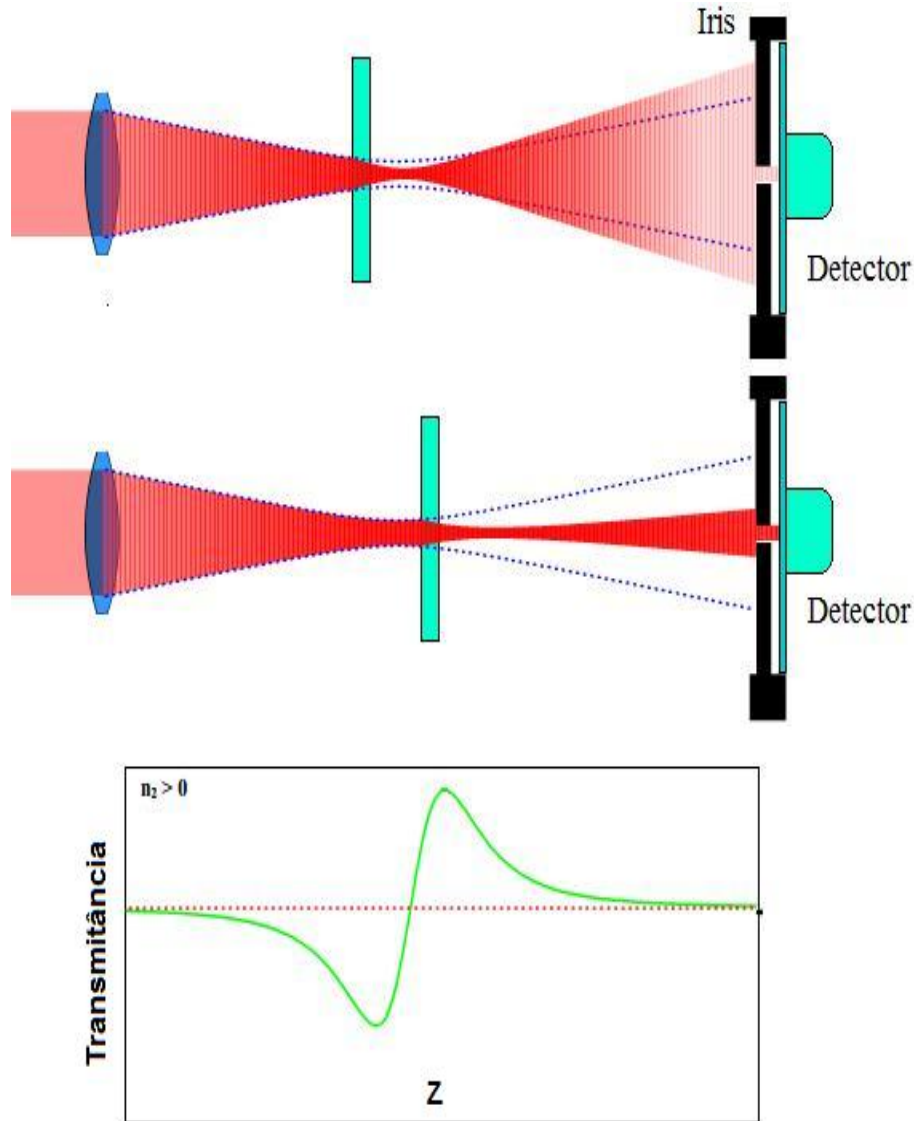


Figura 2.8 Comportamento do feixe e sinal de Varredura Z nos pontos pré-foco e pós-foco.

Podemos relacionar o raio da abertura da íris r_a , à transmitância S, por meio da expressão: $S = 1 - \exp(-2r_a^2/w_a^2)$ [3], onde w_a é a cintura do feixe na posição da íris. Por convenção, os

valores negativos de Z correspondem às posições entre lente focalizadora e seu plano focal.

Dois tipos de medidas são usualmente realizadas neste experimento, uma utilizando-se a fenda totalmente aberta ($S = 1$) e a outra utilizando uma fenda parcialmente fechada ($S < 1$). Na configuração de fenda fechada, o efeito de autofocalização ou auto-desfocalização altera a transmitância do feixe pela abertura da íris. Considerando o limite de pequenas mudanças na fase do feixe, $|\Delta\Phi_0| \ll 1$, mostra-se em [3] de maneira detalhada que a transmissão do feixe pode ser escrita de forma bem simplificada:

$$T(z, \Delta\Phi_0) = 1 - \frac{4x\Delta\Phi_0}{(x^2 + 9)(x^2 + 1)} \quad (2.50)$$

com $x = \frac{z}{z_0}$, onde z_0 é o parâmetro confocal definindo por $z_0 = kw_0^2/2$, e w_0 é a cintura do feixe no foco. A diferença na transmissão do pico e do vale da curva de Varredura Z é definida por meio de ajuste numérico [3] como:

$$\Delta T_{p,v} \simeq 0.406(1 - S)^{0.25} |\Delta\Phi_0| \text{ para } |\Delta\Phi_0| \leq \pi \quad (2.51)$$

com

$$\Delta\Phi_0 = \frac{2\pi}{\lambda} n_2 I_0 L_{eff} \quad (2.52)$$

onde $k = 2\pi/\lambda$ e $\Delta T_{p,v}$ é a diferença na transmissão entre o pico e o vale da curva de Varredura Z normalizada, $L_{eff} = [1 - \exp(-\alpha_0 L)]/\alpha_0$, onde L é a espessura da amostra e I_0 é a intensidade de pico no foco. O índice de refração não-linear é então calculado a partir da diferença de sinal pico-vale $\Delta T_{p,v}$. Nas regiões distantes do foco, a intensidade do feixe de luz é menor e os efeitos não-lineares são desprezíveis.

A determinação da parte imaginária da susceptibilidade não-linear na técnica de Varredura Z é obtida analisando toda a luz transmitida pela amostra (fenda aberta $S=1$), em diferentes pontos da direção $\hat{z}$. À medida que a amostra aproxima-se do foco f do feixe, dois efeitos não-lineares podem ocorrer: a saturação da absorção ou a absorção multifotônica.

A saturação da absorção ocorre quando a intensidade da luz que incide sobre amostra muda significativamente a população dos estados excitados e do estado fundamental do meio, de modo que a probabilidade de novos fótons serem absorvidos diminua. O aumento da transmissão do feixe pela amostra, devido ao efeito de absorção saturada, leva a um aumento da intensidade de luz medida pelo fotodetector. Esse efeito surge como um pico na curva de transmitância (T) versus a posição (Z) da amostras definida com curva TxZ, figura 2.9, obtido com o deslocamento da amostra. O aumento da transmissão do feixe pela amostra reflete a diminuição do coeficiente de absorção do material, portanto, a variação do coeficiente de absorção, $\Delta\alpha(= \alpha_2 I)$, é negativa.

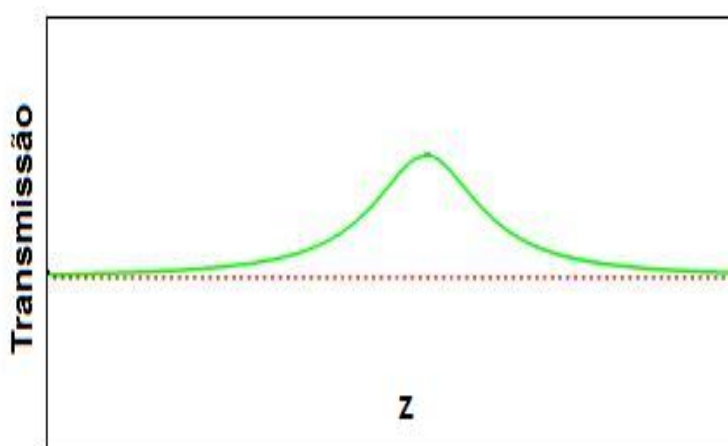


Figura 2.9 Comportamento do sinal para um fenda no caso de absorção saturada.

O efeito de absorção multifotônica é resultado do aumento da probabilidade de absorção de dois ou mais fótons (o número de fótons do processo depende do comprimento de onda do campo incidente e da separação de energia entre o nível excitado e fundamental) devido ao aumento da intensidade da luz que interage com o meio. O aumento da absorção leva a uma diminuição da luz transmitida pela amostra. Esse efeito tem como assinatura o surgimento de um vale na curva TxZ da medida de Varredura Z com íris aberta. A diminuição da transmissão está relacionada ao aumento do coeficiente de absorção da amostra resultante de um α_2 positivo. A determinação do coeficiente de absorção não-linear e consequentemente a determinação do

processo físico envolvido na não-linearidade é facilmente obtida pela técnica de Varredura Z. Nesta configuração de fenda aberta a relação entre o coeficiente de absorção não-linear, α_2 , e a variação total na transmitância normalizada, ΔT , é definida por [3]:

$$\Delta T = (2)^{-\frac{3}{2}} L_{eff} \alpha_2 I_0 \quad (2.53)$$

Apesar da simplicidade da técnica de Varredura Z, alguns cuidados devem ser considerados na realização da montagem experimental. O não alinhamento da íris com o centro do feixe ou o uso de um feixe cuja forma espacial seja muito diferente de um perfil gaussiano leva a uma deformação do gráfico de Varredura Z. A utilização de amostras cuja espessura é maior que o limite de “amostra delgada” distorce também a figura de Varredura Z e exige uma teoria um pouco mais refinada para o entendimento dos resultados [17].

Uma maneira de contornar esses problemas foi proposta por [10] que consiste em comparar o valor de ΔT de uma amostra cujo n_2 é conhecido com o ΔT medido com a amostra que se pretende determinar n_2 . O índice de refração não-linear da amostra que se pretende caracterizar é dado pela seguinte expressão:

$$n_2 = n_2^{(r)} \frac{\Delta T \cdot L_r \cdot P_r}{\Delta T_r \cdot L \cdot P} \quad (2.54)$$

onde L é a espessura efetiva e P a potência incidente na amostra e o índice r .

2.3.1.1 Varredura Z com Eclipse

Como o método de Varredura Z é baseado na propagação de uma distorção de fase para produzir uma mudança na transmitância, Sheik-Bahae e colaboradores [18], propuseram uma variação da técnica convencional do Varredura Z que possibilita um maior incremento da sensibilidade analisando as bordas do feixe no campo distante em vez da parte central do feixe como na Varredura Z convencional.

Como mostrado na Figura 2.10, introduz-se no sistema um disco que bloqueia a parte cen-

tral do feixe e a luz que passa pelas bordas do anteparo é focalizada por uma lente no detector. A imagem formada pelo bloqueio da parte central do feixe se assemelha a um eclipse, assim a técnica é denominada EZ-Scan para a Varredura Z com eclipse. Uma expressão empírica análoga a equação 2.51 para o EZ-Scan é:

$$\Delta T_{p-v} \simeq 0.680(1 - S_d)^{0.44} |\Delta \Phi_0|, \quad (2.55)$$

onde S_d é a transmitância que relaciona a cintura do feixe com o raio do disco, $S_d = 1 - \exp(-2r_a^2/w_a^2)$, onde r_a é o raio do disco do anteparo e w_a é a cintura do feixe na posição do disco.

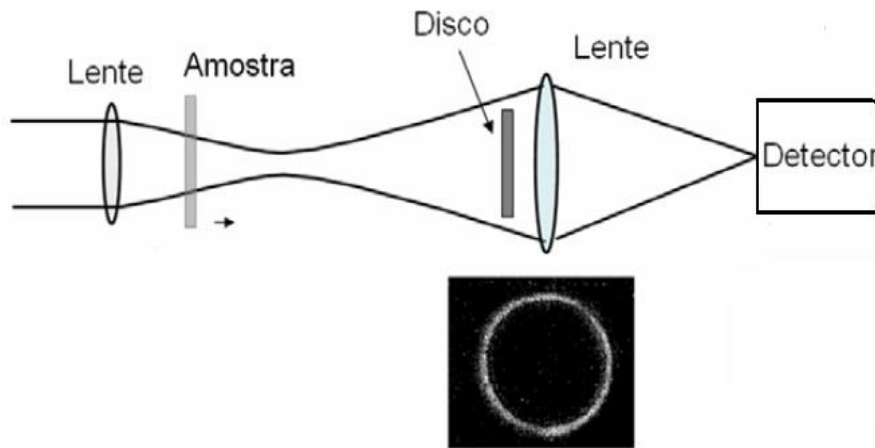


Figura 2.10 Esquema experimental da técnica de Varredura Z com eclipse.

A figura 2.11 mostra uma comparação do EZ-Scan com o Varredura Z para uma distorção de fase de 0.1 radianos para $S=0.02$. As posições relativas do pico e vale mudam em relação a Varredura Z convencional desde que a luz que é transmitida por um abertura é agora bloqueada pelo disco e vice-versa.

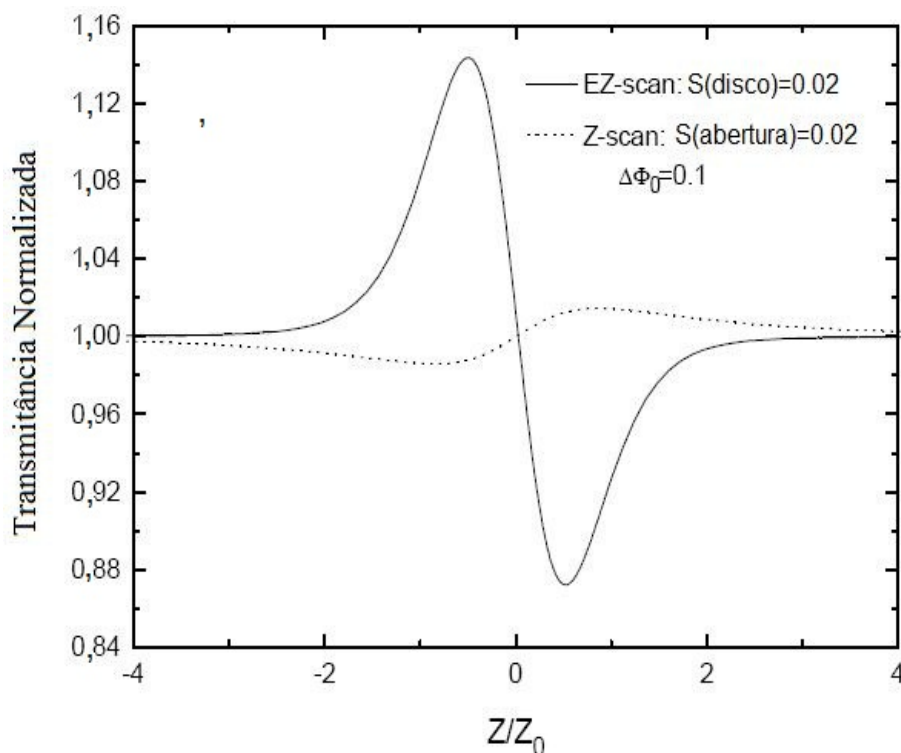


Figura 2.11 Variação da Transmissão do Varredura Z com e sem eclipse[18].

2.3.2 Efeito Kerr Óptico

Além do valor da não-linearidade, uma outra medida importante para a caracterização das propriedades de um material candidato à aplicação fotônica é a dinâmica temporal da não-linearidade por meio de um arranjo convencional chamado de chaveamento Kerr Óptico [9]. O arranjo experimental desta técnica, consiste de dois feixes luminosos onde a polarização do feixe forte (feixe de excitação) é fixada a 45° em relação à polarização do feixe fraco (feixe de sondagem). Ambos feixes são posicionados no foco de uma lente e após este ponto posicionamos um polarizador, no feixe fraco, com o estado de polarização perpendicular à polarização original do feixe de sondagem. Quando os dois feixes se encontram sobrepostos temporalmente, o feixe de sondagem sofre uma rotação em sua polarização. Essa assimetria induzida no meio é função da intensidade do feixe forte e seu efeito sobre o campo fraco pode ser medido a fim de determinar

n_2 ou $\chi^{(3)}$. O atraso relativo entre os pulsos permite obter informações sobre a dinâmica da não-linearidade. A rigor, num caso geral, as diversas componentes tensoriais de $\chi^{(3)}$, juntamente com sua dependência em relação às frequências dos campos incidentes, devem ser levadas em conta devido à birrefringência induzida pelo feixe de excitação.

Considerando um possível meio isotrópico, por exemplo um líquido, iremos simplificar esta análise no qual dois feixes são superpostos temporalmente, um forte e outro fraco, provenientes do mesmo laser. Os feixes são polarizados de tal forma que seus campos elétricos podem ser representados por

$$\vec{E}_{exc} = E_{exc}\hat{x}, \quad (2.56)$$

$$\vec{E}_{sonda} = \sqrt{2}E_{sonda}\left(\frac{\hat{x} + \hat{y}}{2}\right), \quad (2.57)$$

onde usamos um sistema de coordenadas espaciais, de tal forma que o feixe forte encontra-se inicialmente polarizado na direção $\hat{x}$, e o feixe de sondagem é polarizado a 45° em relação à $\hat{x}$. Como o feixe forte é mais intenso, é razoável supor que a polarização não-linear induzida tenha as seguintes componentes:

$$P_x^{(3)} = \chi_{xxxx}^{(3)}|E_{exc}|^2 E_{sonda,x} \quad (2.58)$$

$$P_y^{(3)} = \chi_{yyxy}^{(3)}|E_{exc}|^2 E_{sonda,y} \quad (2.59)$$

onde $E_{sonda,x}$ e $E_{sonda,y}$ são as componentes do campo de sondagem nas direções x e y . Assim, é imediato concluir que a birrefringência induzida, associada a $P^{(3)}$, é caracterizada pelas seguintes variações não-lineares no índice de refração:

$$\Delta n_x = \frac{2\pi}{n_0} \chi_{xxxx}^{(3)}|E_{exc}|^2 \quad (2.60)$$

$$\Delta n_y = \frac{2\pi}{n_0} \chi_{yxy}^{(3)} |E_{exc}|^2 \quad (2.61)$$

o que ocasionará uma diferença de fase entre as duas componentes, $E_{sonda,x}$ e $E_{sonda,y}$, que será dada por:

$$\Delta n_{NL} = \Delta n_y - \Delta n_x = \frac{4\pi}{3n_0} \chi_{xxx}^{(3)} |E_{exc}|^2 \quad (2.62)$$

onde foi usado que $\chi_{yxy}^{(3)} = (1/3)\chi_{xxx}^{(3)}$, o que é válido para as contribuições puramente eletrônicas em meios isotrópicos [19].

Assim, ao atravessar uma amostra de espessura L , surge no campo de sondagem uma diferença de fase relativa entre as componentes, tal que:

$$\vec{E}_{sonda}(L) = E_{sonda} [\hat{x}(e^{ikL\Delta n_x})\cos\theta + \hat{y}(e^{ikL\Delta n_y})\sin\theta] \cdot e^{ikLn_o}. \quad (2.63)$$

Supondo que a direção do analisador é $\hat{t} = \hat{x}\sin\phi - \hat{y}\cos\phi$, a fração do campo de sondagem transmitido para o detector será dada pelo produto interno $E_{trans} = \hat{E}_{sonda}(L) \cdot \hat{t}$, de maneira que:

$$E_{trans} = E_{sonda}(\cos\theta\sin\theta)(e^{ikL\Delta n_x} - e^{ikL\Delta n_y}) \cdot e^{ikLn_o} \quad (2.64)$$

supondo $\theta = 45^\circ$, para maximizar a intensidade detectada, então:

$$I_{trans} = I_{sonda} \sin^2 \left(\frac{KL}{2} \Delta n \right) \quad (2.65)$$

onde $\Delta n = \Delta n_x - \Delta n_y$.

Caso a não-linearidade induzida seja pequena, é possível desenvolver a equação 2.65, que resulta em:

$$I_{trans} \cong I_{sonda} \left(\frac{KL}{2} \right)^2 n_2^2 I_{forte}^2 \quad (2.66)$$

onde podemos concluir que o sinal Kerr detectado depende da intensidade do feixe forte elevada ao quadrado.

Uma maneira de determinar n_2 a partir de (2.66) é comparar o sinal Kerr das amostras estudadas com o sinal de um material de referência, mantendo-se as mesmas intensidades no feixe de sondagem e excitação. Dessa forma:

$$n_2^a = n_2^r = n_2^r \frac{L^r}{L^a} \left(\frac{I_{kerr}^a}{I_{kerr}^r} \right)^2 \quad (2.67)$$

onde I_{kerr} é o sinal detectado no experimento de chaveamento óptico, L é a espessura da amostra utilizada e os índices a e r dizem respeito ao material a ser medido e a referência, respectivamente. A equação 2.66 foi desenvolvida considerando que os dois pulsos incidem ao mesmo tempo na amostra, mas quando temos um atraso entre os pulsos, τ , o sinal transmitido através do analisador é dado por:

$$I_{trans}(\tau) = C \int_{-\infty}^{\infty} I_{sonda}(t - \tau) n_2^2 I_{forte}^2(t) dt, \quad (2.68)$$

onde $C = (KL/2)^2$. Então, a intensidade do feixe de sondagem detectada depende da dinâmica associada à não-linearidade e experimentos de chaveamento com uma linha de atraso podem ser utilizados para analisar o tempo de resposta do material. Uma análise mais completa do chaveamento Kerr é apresentada nas referências [20], [9].

A figura 2.12 representa o esquema da montagem experimental utilizada nesta tese. Em nosso experimento de chaveamento a fonte de luz utilizada foi um laser de Ti:Safira operando em 800 nm pulsado a uma taxa de 76 MHz com pulsos de 150 fs. O feixe do laser é ajustado a uma razão de intensidade de 1:10, onde a polarização do feixe forte foi fixada a 45° em relação à polarização do feixe de sondagem. Ambos os feixes são focalizados por uma lente

com 10 cm de distância focal, e a superposição temporal dos feixes é ajustada por uma linha de atraso controlada por computador. Já amostra é posicionada no foco da lente e, após este ponto, é introduzido um polarizador, no feixe fraco, que seleciona o estado de polarização perpendicular à polarização original do feixe de prova.

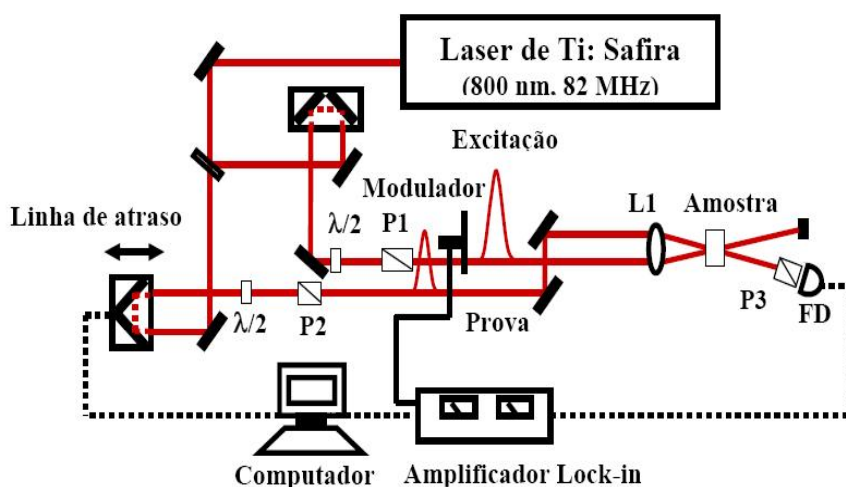


Figura 2.12 Diagrama de experimento de chaveamento kerr.

Quando os dois feixes encontra-se sobrepostos temporalmente, o feixe de prova sofre uma rotação em sua polarização, devido à birrefringência induzida pelo feixe de excitação. Nesta situação, uma fração do feixe fraco é transmitida pelo polarizador cruzado. Este sinal é, então, registrado usando-se um fotodetector e um amplificador "lock-in". Intensidades da ordem de $2,0 \text{ GW/cm}^2$ foram usadas nestes experimentos.

Na figura 2.13, encontram-se resultados típicos obtidos pela técnica de chaveamento Kerr, onde são mostradas as situações de um meio com dinâmica de picosegundos, 2.13(a), e outro com resposta que é mais rápida que a duração do pulso, figura 2.13(b).

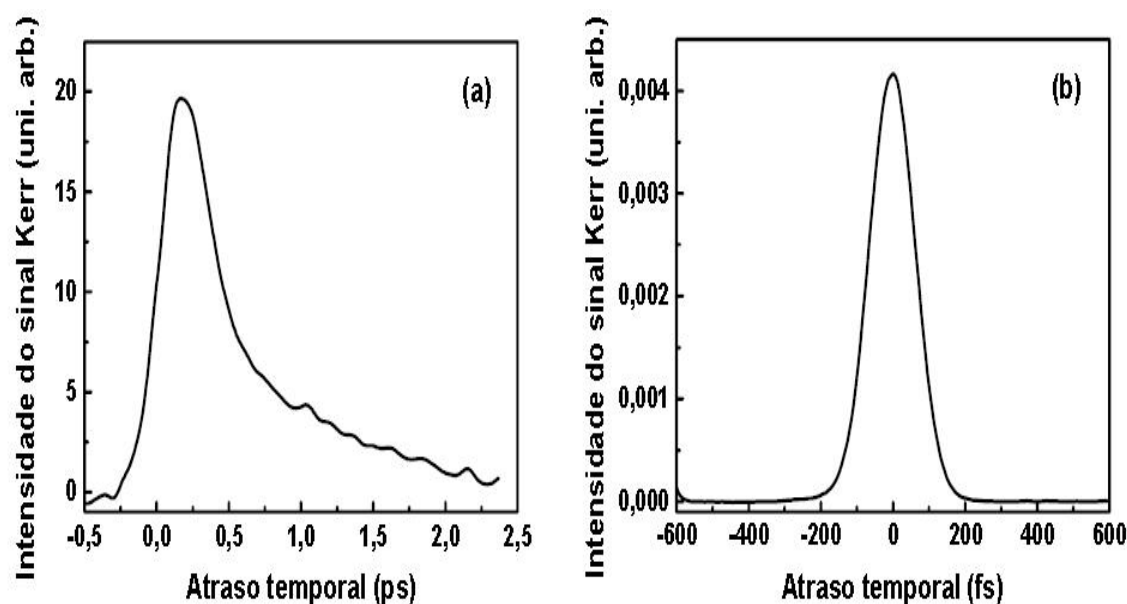


Figura 2.13 (a) Sinal de chaveamento Kerr obtido para o dissulfeto de carbono (CS_2). (b) Sinal de chaveamento Kerr obtido para a sílica [21].

2.4 Controle de Efeitos Térmicos

A Varredura Z na configuração de fenda fechada é também sensível às mudanças de densidade no material, por exemplo, provenientes de efeitos térmicos [22]. Efeitos térmicos acontecem quando a amostra é iluminada por luz CW ou um trem de pulsos cujo espaçamento é mais curto que o tempo térmico do material. De acordo com a Tabela 2.1, os tempos térmicos característicos que contribuem para mudanças no índice de refração não-linear acontecem desde os nanossegundos até alguns segundos, dependendo do material. A variação do índice de refração não-linear por efeitos térmicos é conhecida como lente térmica [23].

A formação de uma lente térmica, num experimento de varredura Z com lasers de femtossegundos e altas taxas de repetição, pode ser observada facilmente. Tanto a dinâmica da lente térmica induzida por um laser pulsado, quanto a propagação do feixe incidente são afetados pela largura temporal do pulso. O tempo de subida da lente térmica é determinado pelo tempo

de trânsito de uma onda acústica através da cintura do feixe $t_a = w_f/v_s$, onde w_f é tamanho da cintura do feixe do laser e v_s é a velocidade do som no meio [24]. Em uma configuração típica de Varredura Z o valor mínimo de w_f é ao redor de $10\text{-}50\ \mu\text{m}$, então para valores práticos da velocidade do som ($1\text{-}5 \times 10^5\text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ para fluidos e sólidos) o tempo de transiente acústico varia a partir de nanosegundos até algumas dezenas de segundos. Para um pulso de laser cuja duração é menor que t_a (tempo de subida da lente térmica), a lente térmica não afetará a sua propagação.

No entanto, para um pulso de laser com duração maior ou igual ao tempo de subida, a lente térmica formada afetará a propagação do feixe incidente. Contudo, quando uma amostra é iluminada por um trem de pulsos cujo espaçamento entre pulsos é menor que a constante de tempo térmica $t_c = w_f^2/4D$, onde D é difusividade térmica do material, então a lente térmica induzida nesta situação é do tipo Kerr (lente local), ou seja, segue o perfil do feixe incidente [25, 26]. Para pulsos de laser da ordem ou maior que t_c , a difusão de calor cria uma lente térmica não Kerr (lente não local), ou seja, não seguindo o perfil do feixe [27]. No caso extremo, quando a amostra é excitada por um feixe de laser CW, uma lente térmica sempre alcança seu estado estacionário quando a taxa de geração for igual à taxa de difusão de calor. Para lasers pulsados operando com alta taxa de repetição, o efeito do aquecimento térmico do meio devido a passagem de um único pulso persiste por algumas constantes de tempo térmica t_c . Como resultado, uma lente térmica será formada devido ao calor acumulado, se o intervalo de tempo entre os pulsos do feixe incidente é menor ou igual a t_c . Esta lente alcança seu estado estacionário quando as taxas de geração e difusão de calor forem iguais. Para líquidos e vidros ópticos, os valores dos coeficientes de difusão térmica está na ordem $10^{-3}\text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ e com tempo térmico característico com valores superiores a $40\ \mu\text{s}$, onde estas condições podem ser encontradas quando a taxa repetição do laser utilizado são algumas dezenas de kHz (separação entre pulsos na ordem dos μs). Neste regime a amostra não retorna a temperatura de equilíbrio entre pulsos, gerando efeitos cumulativo de calor [28]

Lasers com modos travados usualmente emitem pulsos ultracurtos em altas taxas de repetição. Então, se o intervalo de tempo entre pulsos adjacentes é maior que t_a , fenômenos acústicos não são importantes e o sinal de Varredura Z é somente devido a não-linearidade térmica e puramente ópticas. O modo mais direto para distinguir a origem da não-linearidade é mudar a taxa de repetição do laser, mas esta possibilidade não está sempre disponível. Mauro Falconieri [29] modelou o efeito termo-óptico descrevendo a mudança do índice de refração gerado pelo aumento de temperatura, devido à absorção da luz. O desenvolvimento teórico proposto por ele segue os seguintes protocolos básicos: 1) através da equação de transporte de calor em um meio isotrópico, obtém-se uma expressão para a distribuição radial de temperatura ΔT no material. 2) Determina-se a expressão para a variação do índice de refração Δn , considerando a distribuição radial de temperatura, ou seja, a amostra atuando como uma lente. Então determinar-se a expressão da variação de fase $\Delta\Phi_0$ que será utilizada no próximo passo. 3) Através da integral de difração de Fresnel-Kirchhoff a distribuição de intensidade no campo distante é calculada, após o feixe ter passado pela amostra aquecida. Com esta metodologia, Falconieri [29] obteve a seguinte expressão para a variação de intensidade (transmitância normalizada) no centro do feixe no campo distante:

$$\frac{I(x,t)}{I(x,0)} = 1 + \frac{V(q)}{q} \frac{1}{(1+x^2)^{q-1}} \tan^{-1} \left(\frac{2qx}{[(2q+1)^2 + x^2]^{\frac{t_c}{2qt}} + 2q + 1 + x^2} \right) \quad (2.69)$$

onde x é a posição normalizada z/z_0 , q é a ordem do processo multifotônico (no caso de dois fótons $q=2$), t_c é o tempo característico do material, e $V(q)$ é a intensidade de lente térmica definida para um processo de absorção de dois fótons como:

$$V(2) = \frac{P^2 d_c \beta L}{\lambda \kappa} \frac{dn}{dT} \frac{2}{\pi w_0^2} \quad (2.70)$$

onde P é a potencia média do Laser, d_c é a razão entre a largura do pulso laser e a separação

entre pulsos, w_0 e a cintura do feixe no foco, L e a espessura da amostra, λ é o comprimento de onda, κ é a condutividade térmica, dn/dT é a derivada do índice de refração com a temperatura e β é o coeficiente de absorção não-linear.

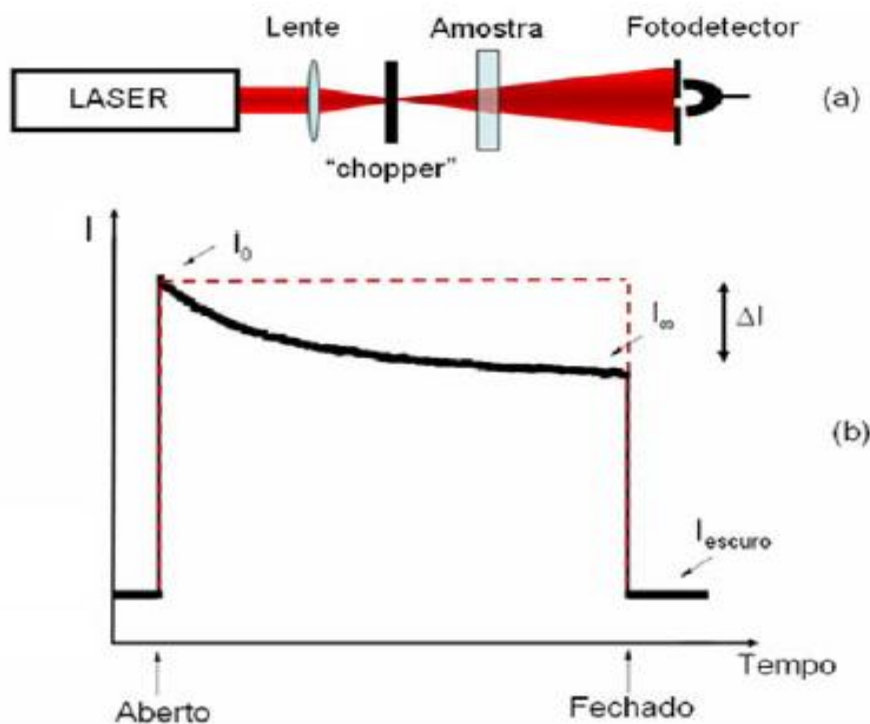


Figura 2.14 (a). Instrumentação de lente térmica de feixe único, (b) Transiente típico de sinal de lente térmica (Intensidade vs tempo). A linha tracejada indica o comportamento da iluminação sem amostra em função do tempo.

A equação 2.69 é a expressão para a dependência temporal das mudanças nas propriedades ópticas não-lineares, devidas aos efeitos térmicos. Como se observa na Figura 2.14, quando uma amostra é submetida a um trem de pulsos, existe uma variação temporal do valor da intensidade de luz transmitida pela amostra. Esta variação temporal depende também da posição da amostra, x , sendo mais intensa para regiões perto do foco e especificamente nas posições normalizadas $x = 1,7$ e $-1,7$ [23]. Falconieri [29] demonstrou teoricamente e Falconieri e Salvetti [23] demonstraram experimentalmente que esta técnica permite separar a contribuição do efeito Kerr óptico (não-linearidade instantânea) daquela devido ao efeito térmico (não-

linearidade lenta) na resposta não-linear de materiais sob a incidência de radiação laser pulsada com alta taxa de repetição. Isto é obtido posicionando no caminho óptico do laser um “chopper” que permite selecionar o tempo de exposição da amostra do feixe. Para isto, eles consideraram que o sinal de Varredura Z para um tempo muito pequeno, ou seja, imediatamente após a abertura do “chopper” corresponde a uma contribuição puramente óptica no índice de refração não-linear e com o passar do tempo a contribuição térmica passa a ser dominante como descrito na figura 2.14.

Recentemente, outros pesquisadores propuseram modificações tanto na análise dos dados [28] quanto no arranjo experimental [30] com o intuito de melhorar a sensibilidade da técnica. Gnoli e colaboradores[28] propuseram que com o ajuste da evolução temporal da curva normalizada, usando a equação 2.69, é possível reduzir o ruído, aumentar a sensibilidade e acima de tudo extrapolar a análise da curva de Varredura Z para $t = 0$, correspondendo a contribuição da não-linearidade eletrônica. Com este método eles obtiveram uma melhora sensível com relação ao método sugerido por Falconieri e Salvetti [23], onde as curvas adquiridas em algumas dezenas de microsegundos após a abertura do chopper são tomadas como representativas de não-linearidades eletrônicas instantâneas, mas podem estar contaminadas por efeito térmico. Gomes e colaboradores [30] explorando a combinação da técnica de Varredura Z com eclipse com o método de Gnoli e colaboradores [28] demonstraram obter um melhoramento na sensibilidade e flexibilidade da técnica para simultaneamente caracterizar as não-linearidades ópticas e termo-ópticas de materiais. Esta última modificação foi utilizada no nosso estudo e será bem mais detalhada na próxima secção.

2.5 Varredura Z por Eclipse com Controle de Efeitos Térmicos (TM-EZ Scan)

As medidas dos parâmetros de terceira ordem realizadas nessa tese foram realizadas da combinação da técnica de Varredura Z com eclipse [18] com o controle de efeito térmico [28], que possibilita o aumento da sensibilidade e a distinção das contribuições térmicas e não térmicas ao índice de refração dos materiais conhecida como Varredura Z por eclipse com controle de efeitos térmicos [30].

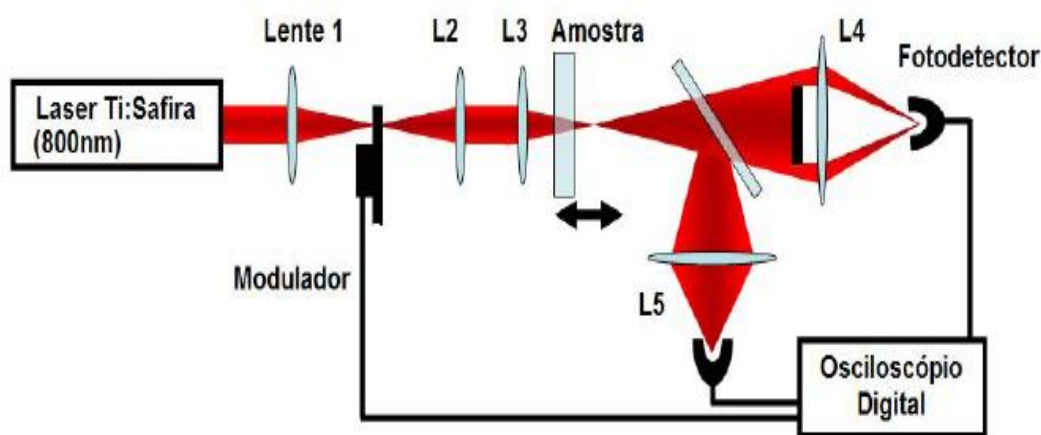


Figura 2.15 Montagem experimental para a variação de Varredura Z com controle de efeitos térmicos.

Em nosso arranjo experimental, apresentando na figura 2.15, utilizamos um Laser Ti:Safira com comprimento de onda de 800 nm e uma taxa de repetição de 76 MHz. Na saída do laser utilizou-se um chopper, como modulador, permitindo a passagem do feixe durante 1ms (tempo de iluminação) a cada 48 ms (tempo de escuro) possibilitando que amostra neste intervalo recupere seu estado inicial, evitando efeitos térmicos acumulativos. No sistema, é utilizado um conjunto de lentes L1 (7,5 cm) e L2 (10 cm) para criação de um telescópio e posicionamento do chopper no foco para uma modulação com uma resolução temporal de 18 μs . Uma lente L3 de 10 cm (Figura 2.15) focaliza o feixe na amostra. Um disco de 1,7 cm serve como anteparo (correspondendo a um valor de $S_d = 0,99$), bloqueando a parte do feixe central. A luz que

passa pelas bordas do disco é focalizada por meio de uma lente L4 de 10 cm. A informação do detector é registrada por um osciloscópio digital (TDS 3052B Tektronix). Parte do feixe é dirigido para o segundo detector, por meio de um divisor de feixe, e focalizado por uma lente L5 de 10 cm (figura 2.15), fornecendo a informação da absorção não-linear. A amostra é deslocada ao longo do eixo de propagação do feixe por um motor (Thorlabs Z625B) para o registro da transmitância em função da posição da amostra no comprimento de Rayleigh.

Em cada posição da amostra, uma medição da evolução temporal da transmitância é realizada. Na Figura 2.16, para cada posição fixa x da amostra, acompanha-se o efeito termo-óptico analisando a intensidade da transmissão em relação ao tempo durante 1ms (tempo de iluminação) através da equação 2.69. Com este modelo acompanha-se o comportamento da intensidade e com um ajuste teórico estima-se o valor da intensidade $I_0(t = 0)$ quando os efeitos de focalização são puramente eletrônicos. Do mesmo modo, observam-se as mudanças na intensidade no detector geradas pelos efeitos térmicos ($t > 0$), determinando o valor de lente térmica V , associado às características de absorção e condutividade térmica do material.

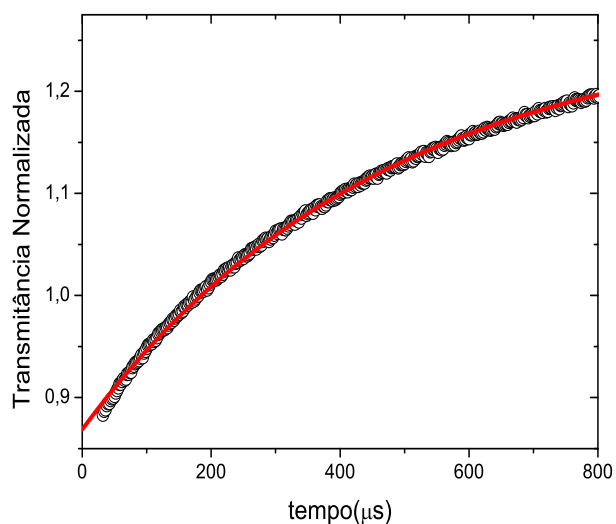


Figura 2.16 Transiente típico de sinal de lente térmica. Os valores experimentais (pontos) correspondem ao CS2. O ajuste teórico (linha) é feito utilizando a equação 2.69 [30].

A figura 2.17 (a), apresenta o comportamento temporal do índice de refração não-linear do material de referência CS_2 . Como tal comportamento temporal é definido pela equação 2.69, extrapola-se o comportamento da intensidade de transmissão para $t=0$. Como se observa na Figura 2.17 (b) extrapolando o comportamento temporal da lente térmica para cada posição da amostra é possível obter a curva típica de Varredura Z para $t=0$. Permitindo obter por meio da equação 2.69, a diferença entre o pico e o vale da curva de Varredura Z, $\Delta T_{p,v}$, onde o índice de refração não-linear depende unicamente das contribuições eletrônicas. Para tempos acima de $100 \mu s$, o sinal do valor do índice de refração linear muda e cresce até atingir um valor dominado pela contribuição térmica.

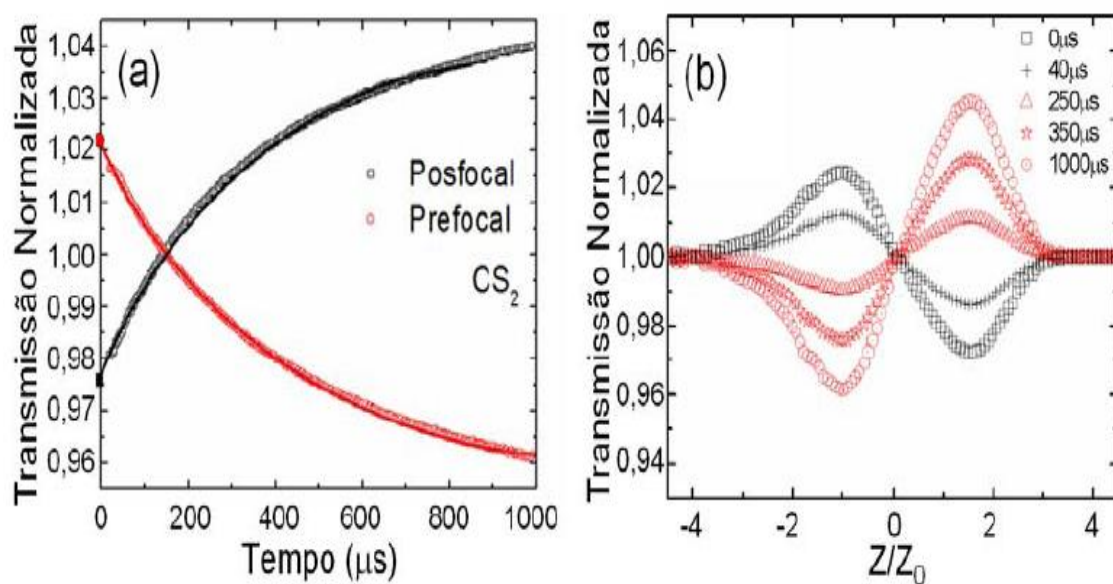


Figura 2.17 Evolução temporal da transmissão normalizada (a) e curva de Varredura Z para CS_2 (b), acompanhando os efeitos térmicos no tempo [30].

A técnica TM-EZ Scan permite estabelecer os valores de índice de refração não-linear para amostras como o quartzo e a água, com n_2 até duas ordens de grandeza menores que a referência CS_2 ($n_2 = (2,2 \pm 0,5) \times 10^{-15} cm^2/W$), projetando-se como uma técnica eficiente, utilizando fontes de luz de baixa intensidade.

2.6 Caracterização de Segundo Harmônico (Marker Fringes)

No capítulo 3 discutiremos sobre a polarização eletrotérmica, na qual induzimos uma susceptibilidade de segunda ordem em uma amostra. Então nesta seção discutimos sobre a técnica de Franjas de Maker usada para observar esse efeito. Na técnica de Franjas de Maker [31] é uma técnica usada na caracterização das propriedades não-lineares de segunda ordem, não destrutiva, usada para medir o coeficiente efetivo não-linear d_{eff} e a espessura w da região não-linear. Na técnica de franjas de Maker tradicional, um só feixe de um laser (feixe fundamental ou de bombeamento) incide na superfície da amostra e a potência do segundo harmônico gerado ($P_{2\omega}$) é medida como uma função do ângulo de incidência. Os dois feixes, o fundamental e o SHG, são colineares. A técnica está baseada na variação do produto, $\Delta k \cdot z$, da espessura não-linear efetiva:

$$z = \frac{L}{\cos\theta_{2\omega}} \quad (2.71)$$

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

$$\Delta k = \frac{2\omega(n_{2\omega} - n_{\omega})}{c} \quad (2.72)$$

permanece constante, onde ω é a frequência fundamental, 2ω é a frequência do segundo harmônico, c é a velocidade da luz, e n_{ω} e $n_{2\omega}$ são os índices de refração do vidro nas frequências ω e 2ω 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 , $L_C = \pi/\Delta k$.

Quando admitimos que o coeficiente de segunda ordem não-linear efetivo, d_{eff} , é independente do ângulo de incidência, e 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 bombeamento (por exemplo para $\lambda = 1,064 \mu m$, $L_C = 24 \mu m$), a intensidade da onda harmônica passa por um máximo. 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_{eff} , pode ser estimado pela comparação com uma amostra de referência de não-linearidade conhecida.

A quantidade de interesse na técnica Maker Fringe é a medição da eficiência de conversão da potência [32]:

$$\eta = \frac{P_{2\omega}}{P_{\omega}^2} \quad (2.73)$$

onde P_{ω} é a potência de pico do feixe fundamental ou de bombeamento que incide sobre a amostra, e $P_{2\omega}$ é a potência de pico do segundo harmônico gerado (SHG) dentro da amostra e medida fora dela. A potência $P_{2\omega}$ é uma função do ângulo interno θ_{ω} do feixe de incidência ou de bombeamento. Considerando a propagação colinear de ambos feixes, o SHG e o de bombeamento, a potência de pico gerada através da espessura da sílica polarizada está relacionada ao coeficiente não-linear d_{eff} que é um valor essencial na determinação do $\chi^{(2)}$.

Devido às condições de contorno para a geração de segundo harmônico na interface entre meio linear e não-linear, a partir da continuidade das componentes tangenciais do campo elétrico e magnético, as ondas de bombeamento e segundo harmônico propagam em uma direção ligeiramente diferente como mostrado na figura 2.18 [33]:

$$\theta_\omega = \arcsin\left(\frac{\sin\theta}{n_\omega}\right) \quad (2.74)$$

$$\theta_{2\omega} = \arcsin\left(\frac{\sin\theta}{n_{2\omega}}\right) \quad (2.75)$$

o eixo z será definido como o eixo normal para a superfície da amostra. Portanto a onda de bombeamento viaja com um vetor $k_\omega = (\omega/c)n_\omega$ ao longo do eixo z' . Similarmente o segundo harmônico viaja com um vetor $k_{2\omega} = (2\omega/c)n_{2\omega}$ ao longo do eixo z''

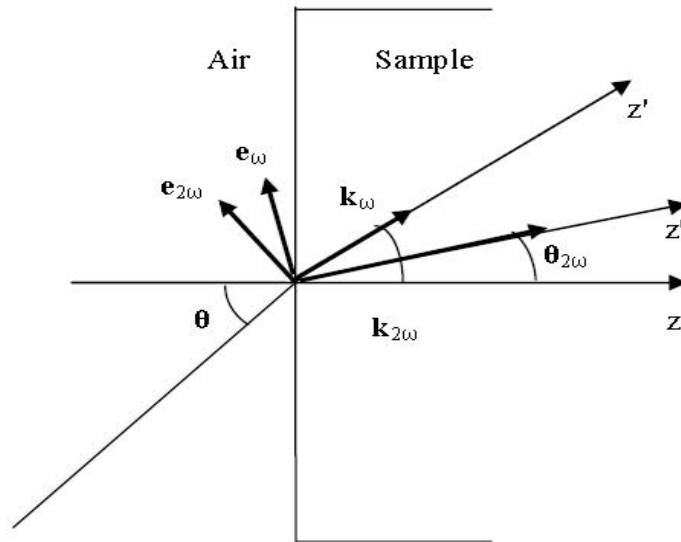


Figura 2.18 Os raios incidentes e refratados nas frequências fundamental e do segundo harmônico próximo ao contorno entre o meio não-linear e o ar.

Pode ser mostrado que a intensidade de segundo harmônico é dada por [33]:

$$I_{2\omega} = \frac{2\omega^2}{\epsilon_0 c^3 n_{2\omega} n_\omega^2} I_\omega^2 \left| \int_0^{\frac{L}{\cos\theta}} d_{eff}(z'') e^{-i\Delta K'' z''} dz'' \right|^2 \quad (2.76)$$

O principal limite da equação acima, ao tentar aplicá-lo a medida de franjas de Maker, é que sua validade é limitada ao interior do material considerando que, experimentalmente, as quantidades mensuráveis são apenas as potências do feixe de bombeamento e do segundo harmônico

fora do meio não-linear. Em particular, as perdas por reflexões nas interfaces consideradas de maneira a aplicar a equação 2.76 a situações práticas [33].

Os coeficientes de transmissão relacionadas as potências externas do bombeamento e do segundo harmônico, P_{ext}^ω e $P_{ext}^{2\omega}$ respectivamente, com as potências internas P_{int}^ω e $P_{int}^{2\omega}$ devem de ser incluídos na equação final. A seguinte discussão é restrita ao caso da polarização paralela ao plano de incidência.

Na interface ar-amostra a potência é removida a partir do bombeamento por um fator dependendo da transmitância (T^ω) do material, definida como a razão entre potência transmitida e incidência:

$$T^\omega = \frac{P_{int}^\omega}{P_{ext}^\omega} \quad (2.77)$$

T^ω , por sua vez, depende do índice de refração, na direção da polarização da luz e o ângulo de incidência. No caso de polarização paralela ao plano de incidência, segue-se que:

$$T_{p-pol}^\omega = 1 - \left(\frac{n_\omega \cos\theta - \cos\theta_\omega}{\cos\theta_\omega + n_\omega \cos\theta} \right)^2 \quad (2.78)$$

Na interface amostra-ar o feixe de segundo harmônico é refratado e a mesma consideração usada antes pode ser aplicada. Devido à reflexão parcial a potência que realmente sai a partir do meio não-linear é reduzida pelo fator de transmissão $T^{2\omega}$ pela razão,

$$T^{2\omega} = \frac{P_{ext}^{2\omega}}{P_{int}^{2\omega}} \quad (2.79)$$

Notando que a partir da lei de Snell e a partir da equação 2.75, o ângulo de saída do feixe do segundo harmônico é igual ao ângulo de incidência do bombeamento θ , o coeficiente de transmissão para polarização-p pode ser escrita como:

$$T_{p-pol}^{2\omega}(\theta) = 1 - \left(\frac{\cos\theta_{2\omega} - n_{2\omega} \cos\theta}{\cos\theta_{2\omega} + n_{2\omega} \cos\theta} \right)^2 \quad (2.80)$$

Além de disso, considerando a potência por unidade área, nós devemos considerar que a

seção transversal do feixe incidente dentro do material é diferente daquele do feixe de propagação fora, devido à refração. Com a ajuda das definições acima temos:

$$P_{int}^{\omega} = I_{int}^{\omega} S_{\omega}$$

$$P_{int}^{2\omega} = I_{int}^{2\omega} S_{2\omega} \quad (2.81)$$

onde

$$S_{\omega} = S^{\lambda} \cos \theta_{\omega} = S \frac{\cos \theta_{\omega}}{\cos \theta}$$

$$S_{2\omega} = S^{\lambda} \cos \theta_{2\omega} = S \frac{\cos \theta_{2\omega}}{\cos \theta} \quad (2.82)$$

com S sendo a secção transversal da área do feixe de bombeamento e S^λ sua projeção sobre a amostra. Combinando a equações (2.77,2.79,2.81,2.82) e substituindo na equação 2.76 temos:

$$\eta_{SHG} = \frac{P_{ext}^{2\omega}}{P_{ext}^{\omega}} = \frac{1}{S} \frac{2\omega^2}{\epsilon_0 c^3 n_{2\omega} n_{\omega}^2} aT \left| \int_0^{\frac{L}{\cos \theta_{2\omega}}} d_{eff}(z'') e^{-i\Delta K^{\lambda} z''} dz'' \right|^2 \quad (2.83)$$

onde o fator de correção α é descrito como:

$$a(\theta) = \frac{\cos \theta_{2\omega}}{\cos \theta} \left(\frac{\cos \theta}{\cos \theta_{\omega}} \right)^2 \quad (2.84)$$

e as perdas das transmissões de Fresnel foram contabilizadas pelo fator T

$$T = T^{2\omega} (T^{\omega})^2 \quad (2.85)$$

Quando $d_{eff}(z'')$ é uniforme ao longo z'' a integral pode se analiticamente resolvida e a expressão descreve o resultado da medida das franjas de Maker de modo que

$$\eta_{SHG} = \frac{P_{ext}^{2\omega}}{P_{ext}^\omega} = \frac{1}{S} \frac{2\omega^2}{\epsilon_0 c^3 n_{2\omega} n_\omega^2} d_{eff}^2 a(\theta) T(\theta) \frac{L^2}{(\cos\theta_{2\omega})^2} \text{sinc}^2\left(\frac{\Delta k'' L}{2\cos\theta_{2\omega}}\right) \quad (2.86)$$

com

$$\Delta k'' = \frac{4\pi}{\lambda} (n_{2\omega} - n_\omega \cos(\theta_{2\omega} - \theta_\omega)) \quad (2.87)$$

e

$$d_{eff} = \frac{1}{2} [e_{2\omega} \cdot \chi^{(2)} e_\omega e_\omega]. \quad (2.88)$$

A técnica de franjas de Maker pode ser aplicada para todos os materiais não-lineares e filmes finos. A partir de agora o caso particular da medição da linearidade de segunda ordem em um vidro após o processo de polarização térmica (Um detalhamento sobre este processo será apresentando na capítulo 4) é discutido. O vidro é rotacionado ao longo do eixo perpendicular ao plano de incidência para realizar a medição da técnica de franjas de Maker (Fig. 2.19). O campo elétrico de bombeamento é p-polarizado, a fim de ser coplanar com o campo registrado E_{dc} . A direção do E_{dc} define o eixo óptico do vidro polarizado. Uma imagem direta do princípio de funcionamento da técnica de franjas de Maker se coloca se o segundo harmônico é considerado ser sempre colinear com o bombeamento ($\theta_{2\omega} \cong \theta_\omega$). Esta aproximação é justificada porque devido à baixa dispersão da amostra, a diferença entre o índice de refração nas duas frequências é normalmente muito pequeno.

Devido a dispersão, a onda polarizada e a onda de segundo harmônico viajam com velocidades diferentes do meio. Como resultado, a intensidade $I_{2\omega}(L)$ do segundo harmônico ao longo do comprimento da amostra é determinada pela interface entre as duas ondas. A rotação da amostra altera a relação de fase entre a onda ligada e a onda livre na saída da amostra por causa da variação no comprimento do caminho óptico. Existirão ângulos para os quais as ondas interferem construtivamente e ângulos para os quais a interferência é completamente destrutiva. As franjas de franjas de Maker correspondem a uma curva oscilante obtida pelo

registro da potência do segundo harmônico com uma função do ângulo incidente.

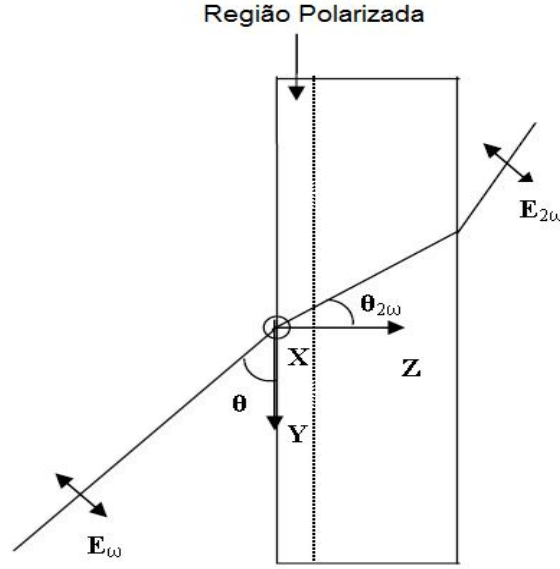


Figura 2.19 Geometria para o experimento de franjas de Maker para a amostra termicamente polarizada. O bombeamento é paralelo ao plano de incidência (p-pol), que contém o eixo X e Y. O eixo Z é o eixo óptico do vidro polarizado. A amostra é rotacionada ao longo do eixo-X.

A função sinc^2 , na equação 2.86 descreve o comportamento oscilante. O ângulo de separação entre os dois picos adjacentes do padrão de interferência corresponde a diferença no comprimento do caminho óptico igual a um comprimento de coerência. De acordo com $l_c = \pi/\Delta K$, o argumento da função de sinc^2 na equação 2.86 pode ser expresso em termos do comprimento de coerência como: $\frac{\pi}{2} \frac{L}{l_c \cos(\theta_{2\omega})}$: quando $(L/\cos\theta_{2\omega}) \ll l_c$, o sinc^2 tende para um e a eficiência de segundo harmônico escala com o quadrado do comprimento de interação $(L/\cos\theta_{2\omega})$. Esta condição é válida para pequenos ângulos incidentes e amostra não-lineares finas.

O $\Delta k''$ representa a projeção do vetor $\Delta k = k_{2\omega} - 2k_{\omega}$ ao longo da direção do segundo harmônico. Quando $\theta_{2\omega}$ é igual a θ_{ω} , $\Delta k''$ se reduz a:

$$|\Delta k| = \Delta k = \frac{4\pi}{\lambda} (n_{2\omega} - n_{\omega}). \quad (2.89)$$

Quando Δk é considerado constante para todos os θ , a maior contribuição para as oscilações

no padrão da técnica de franjas de Maker é dado pela variação do caminho percorrido pela luz no material: $(L/\cos\theta_{2\omega})$.

O arranjo experimental do método de franjas de Maker é apresentado na figura 2.20. O comprimento de 1064 nm é gerado por um laser de Nd-YAG Q-switched, com taxa de repetição de 1 KHz e a largura de pulso é de 200 ns, para uma potência média de 0,3W. O feixe tem forma Gaussiana e corresponde ao modo TEM_{00} na cavidade do laser. O sistema de detecção é realizado por fotodiodos de InGaAs, fotomultiplicadora e um osciloscópio Lecroy 9350Am para registro dos dados.

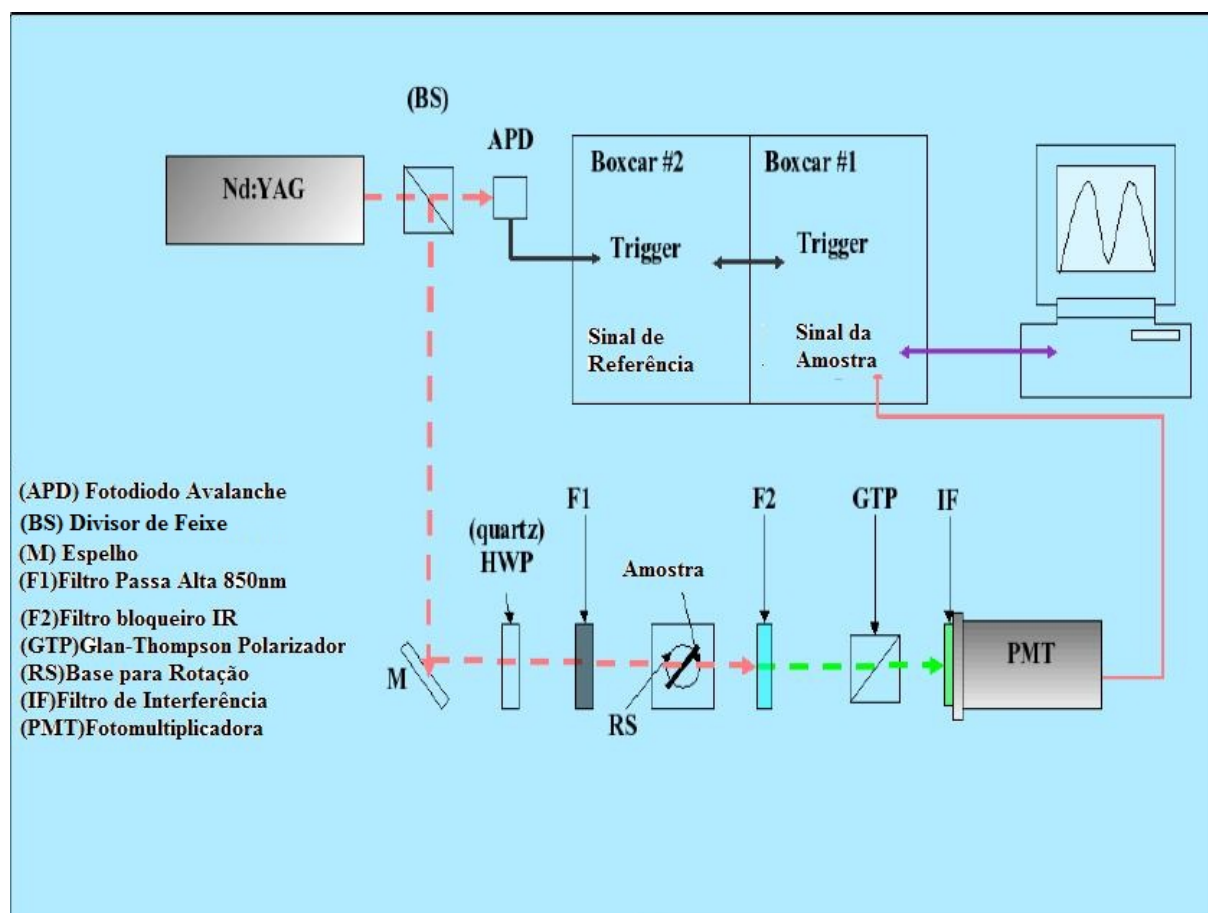


Figura 2.20 Montagem experimental do sistema de Franjas de Maker.

O laser atravessa um polarizador GLAN, e uma placa de meia (HWP) onde permite a seleção dos estados de polarização p ou s. Em seguida, a amostra é rotacionada por um estágio

motorizado para variar o ângulo de incidência do feixe de bombeamento. O segundo harmônico gerado no comprimento de onda de 532nm é então separado do bombeamento por um sistema de filtros e então detectado por uma fotomultiplicadora, para posterior visualização no osciloscópio e registro. Este arranjo experimental permite registro da evolução do segundo harmônico com relação ao ângulo de incidência do laser de bombeamento sobre a amostra. Um resultado típico deste tipo de sistema, na qual a intensidade de segundo harmônico é dependente do ângulo de incidência do feixe de bombeamento com amostra, é apresentado na figura 2.21 e o ajuste da curva é realizado através da equação 2.83.

As franjas de Maker são definidas como as oscilações da intensidade da geração de segundo harmônico geração (SHG) em função do ângulo entre feixe de bombeamento e feixe transmitido. Esta técnica têm sido frequentemente utilizado como um meio de medir, comparativamente a susceptibilidade de segunda ordem não linear de materiais ópticos com relação à referência samples [34]. Para produzir Maker franjas, uma amostra é tipicamente rotacionada em torno de um determinado eixo cristalino enquanto um feixe de bombeamento polarizado ilumina um ponto na amostra que cai sobre o eixo de rotação.

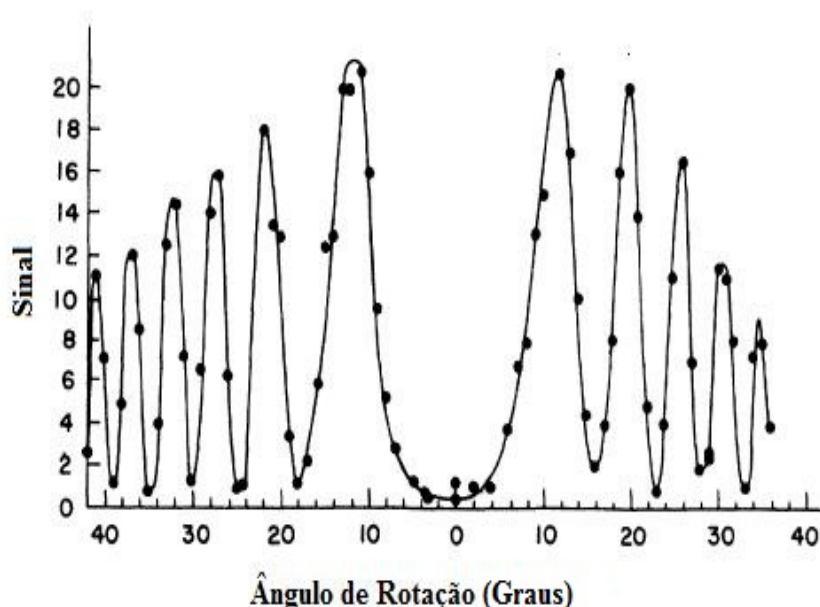


Figura 2.21 Gráfico típico para um sistema de Franjas de Maker.

Óptica Não-Linear em Vidros Especiais

3.1 Introdução

Atualmente, materiais que apresentam propriedades ópticas não-lineares vêm sendo estudados amplamente, visando aplicações para o desenvolvimento de dispositivos fotônicos. Isso tem motivado a pesquisa de novos materiais ópticos não-lineares apropriados em aplicações como chaveamento totalmente óptico [35], limitação óptica e geração de frequências. Para essas aplicações existem diversos tipos de vidros onde suas propriedades ópticas podem ser monitoradas através de sua composição, como a presença de constituintes de grande hiperpolarizabilidade [36, 37, 38, 39]. Além da seleção dos componentes, a exploração dos compostos contendo nanopartículas metálicas ou nanocristais dielétricos são possíveis alternativas [40, 41]. Os materiais candidatos, além disso, podem apresentar grande transmitância em comprimentos de onda de interesse, alta resistência mecânica e estabilidade térmica, grandes valores de índice de refração, curtos tempos de resposta e processo de fabricação simples.

Neste capítulo, apresentamos os resultados das propriedades ópticas não-lineares em vidros especiais. Primeiramente descrevemos os resultados de vidros contendo íons de metais pesados, como os vidros de telúrio (TeO_2) com dopagens de diferentes composições e posteriormente descrevemos os resultados em vidros do tipo tungstato-fluorofosfato mais especificamente com a composição $NaPO_3 - WO_3 - Bi_2O_3$. Os resultados demonstram que estes vidros especiais são fortes candidatos em aplicações para dispositivos fotônicos.

3.2 Vidros à base de Telúrio

3.2.1 Motivação

Novos tipos de sistemas vítreos com diferentes composições químicas são correntemente projetados para a produção de materiais com respostas ópticas não-lineares grandes e rápidas. Por exemplo, é bem conhecido que a presença de íons de metais pesados geralmente incrementa o índice de refração não-linear de um meio [42], [43], [44]. Portanto, várias famílias de vidros contendo íons de metais pesados têm sido desenvolvidos e são promissores candidatos para aplicações, como por exemplo, no chaveamento totalmente óptico [45]. Dentre os vidros de metais pesados, os vidros à base de telúrio TeO_2 (vidros teluretos) são materiais promissores para tais aplicações [46, 47, 48, 49], por apresentarem excelentes características ópticas e físico-químicas tais como sua alta transmissão no infravermelho, alto índice de refração e baixa dispersão.

Vidros à base de TeO_2 não são somente interessantes do ponto de vista fundamental, mas importantes para aplicações práticas, por apresentar interessantes propriedades ópticas, tais como moduladores ópticos e memórias [50]. Muita atenção foi destinada aos materiais vítreos por causa de sua não-linearidade óptica e suas rápidas respostas temporais em materiais maciços ou fibras em forma de guias de ondas com alta qualidade óptica. Em comparação com vidros de sílica, eles apresentam grande índice de refração e pequenas energias de fônons ($< 700\text{ cm}^{-1}$), comparável aos vidros de germanato. Em relação aos vidros de fluoretos, os quais tem várias aplicações fotônicas, eles em geral oferecem uma vantagem de ter uma durabilidade química. Além disso, a ampla região de transparência garante aos vidros de telúrio a possibilidade de serem utilizados não somente para telecomunicações a 1,3 e 1,5 μm , mas também para medicina, sensores e outras aplicações, operando na região do infravermelho médio (2 - 5 μm).

3.2.2 Aspectos Gerais sobre o Telúrio

O Te (telúrio) pode se apresentar em sua forma elementar ou nos estados de valência: -2, +2, +4 e +6 [51]. Dentre óxidos de telúrio existentes, o mais conhecido e que apresenta mais informações é o TeO_2 . No entanto, existem outros óxidos menos conhecidos: TeO , TeO_3 e Te_2O_5 . O TeO_2 é um sólido cristalino branco, que quando aquecido adquire coloração amarela e funde-se a 733 °C, tornando-se um líquido vermelho escuro. A temperaturas altas a forma mais estável é o TeO_2 . TeO é facilmente oxidado a TeO_2 a temperaturas altas, enquanto que TeO_3 é decomposto a TeO_2 e oxigênio. Portanto, os vidros de Te geralmente de telúrio contêm telúrio na forma de TeO_2 , que apresenta uma grande estabilidade a temperaturas elevadas.

Vidros óxidos de vários componentes onde o TeO_2 apresenta maior porcentagem são classificados como teluretos. Em 1952 Stanworth [52] realizou alguns trabalhos com vidros teluretos e a partir disso diversos autores iniciaram investigações sistemáticas sobre essa composição. Diversos sistemas são estudados para determinar a região de formação vítrea dos vidros teluretos. A maior parte dos sistemas estudados é constituída por vidros binários à base de TeO_2 com:

- Alcalinos e óxidos de alcalinos terrosos
- ZnO , Al_2O_3 , PbO , Nb_2O_3 , Ta_2O_3 , WO_3 , La_2O_3 , TiO_2 , etc.

O principal interesse na composição desses sistemas é estabilizar a região de formação vítrea e atualmente existem diversos grupos que pesquisam vidros à base de telúrio, estudando a região de formação vítrea, as propriedades ópticas, mecânicas, etc.

3.2.3 Propriedades Ópticas Lineares

A susceptibilidade de terceira ordem $\chi^{(3)}$ é amplamente investigada em vidros para o desenvolvimento de aplicações. A não-linearidade de um sistema vítreo, por exemplo, pode ser

incrementada se adicionarmos nestes sistemas íons de metais de transição ou íons de metais pesados. No caso do vidros contendo TeO_2 , à adição de íons fornece uma grande versatilidade para esses vidros para o desenvolvimento de dispositivos fotônicos. Para auxiliar a produção das propriedades ópticas para fabricação de dispositivos ópticos, dopantes adicionais podem ser necessários. Para aumentar a estabilidade mecânica e química dos vidros, por exemplo, Nb_2O_5 [53] ou La_2O_3 podem ser adicionados. Codopantes adicionais permitem mudanças no índice de refração, um importante parâmetro para dispositivos ópticos tais como guias de onda ópticos e fibras ópticas.

A seguir descrevemos a caracterização, pela técnica de Varredura Z com eclipse por controle de efeitos térmicos, das propriedades não-lineares de terceira ordem de vidros baseadas sobre a família $\text{TeO}_2 - \text{ZnO} - \text{Na}_2\text{O}$ (TZN), codopados com BaO , Nb_2O_5 ou La_2O_3 . Estes vidros foram preparadas pelo grupo da Professora Mônica Ferraris no Departamento de Engenharia Química e Ciência de Materiais do Politécnico de Torino-Itália. Dependendo da composição dos vidros teluretos, eles apresentam altos valores de n_2 quando comparados ao CS_2 , um material padrão, e é da mesma ordem de magnitude que outras famílias de vidros de telúrio.

Os vidros foram feitos por ponderação e mistura de reagentes e então colocados em um cadinho de platina e subsequentemente aquecidos para uma temperatura de fundição predeterminada. O processo de fusão foi mantido nesta temperatura durante 60 minutos e agitado duas vezes para garantir a fusão de todos os componentes e para fornecer uma fundição homogênea. A temperatura de fusão foi fixada em 875°C , exceto para vidros TZNNb, que requerem 900°C . A fundição foi realizada com o uso de moldes de latão pré-aquecidos em $10 - 20^\circ\text{C}$ abaixo da temperatura de transição vítrea, seguido por um tratamento térmico na mesma temperatura por 120 minutos, depois a amostra foi resfriada na taxa de $0,1^\circ\text{C}/\text{min}$. As placas de vidros obtidas com dimensões de $2 \times 30 \times 50 \text{ mm}^3$, foram cortadas e polidas opticamente para uso experimental. A composição e as propriedades dos vidros nomeados de TZN de acordo com a composição são apresentados nas Tabelas 3.1 e 3.2. O espectro de absorção linear, medido

no visível e no infravermelho próximo no intervalo de 300-800 nm, é exibido na figura 3.1, mostrando transparência para comprimentos de onda maiores que 350-400 nm para as diferentes amostras. O índice de refração linear foi medido usando o método de acoplamento por onda evanescente (técnica de “M-Line”).

Vidros	TeO_2	ZnO	Na_2O	Nb_2O_5	BaO	La_2O_3
TZN	75	20	5	-	-	-
TZNB	70	20	5	-	5	-
TZNNb	70	20	5	5	-	-
TZNNbLa	70	18	5	5	-	2

Tabela 3.1 Composição dos vidros (mol %)

Vidros	$\alpha_T (10^{-6}/^{\circ}C)$	$T_g (^{\circ}C)$	$T_x (^{\circ}C)$	n_0	Dureza Vicker(HV)
TZN	19,08	303	417	1,991	364
TZNB	19,9	310	431	1,956	377
TZNNb	14,96	323	476	*	438
TZNNbLa	15,34	337	529	2,061	420

Tabela 3.2 Propriedades dos Vidros. α_T denota o coeficiente de expansão térmica, T_g temperatura de transição do vidro, T_x o pico da temperatura de cristalização e n_0 é o índice de refração linear medido em 1500 nm. * valor não obtido.

Para permitir um comparação das propriedades mecânicas dos diferentes vidros produzidos, o teste de dureza micro-Vicker foi realizado usando um diamante piramidal com 136° sobre uma carga de peso entre 100-200 g. Os resultados para as diferentes composições vítreas são apresentados na tabela 3.2, mostrando um incremento mecânico bem como estabilidade térmica para vidros contendo Nb_2O_5 e La_2O_3 .

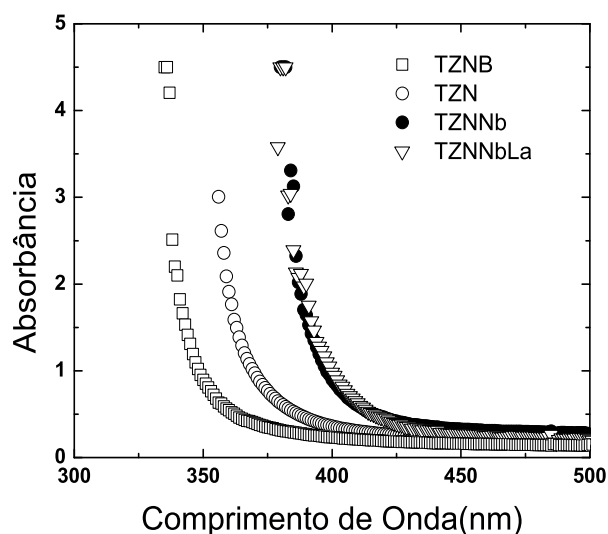


Figura 3.1 Espectro de absorção para TZN (círculo aberto), TZNNb (círculo fechado), TZNB (quadrado aberto), TZNNbLa (triângulo aberto). Espessura das amostras $2,00 \text{ mm} \pm 0,2$.

3.3 Resultados e Discussões

Na figura 3.2, os resultados das medidas temporais obtidos com a chave Kerr discutida no capítulo 1 são mostrados para CS_2 e para uma amostra de TZN. Como é bem conhecido, o sinal Kerr do CS_2 apresenta dois tempos de decaimento, um rápido ($< 50 \text{ fs}$) e um lento ($\sim 2 \text{ ps}$). Por outro lado, o sinal devido ao vidro de telúrio é simétrico e o sinal obtido é realmente limitado pela duração do pulso ($< 200 \text{ fs}$). Todas as amostras estudadas neste trabalho apresentam o mesmo comportamento para o tempo de resposta. Também, a dependência do sinal Kerr versus a potência de bombeamento foi medida. Uma inclinação de valor 2 foi observada na curva do sinal Kerr em função da intensidade do feixe forte, indicando uma dependência da intensidade do sinal transmitido com o quadrado da intensidade do feixe de bombeamento ($I_{\text{trans}} \propto I_{\text{sondagem}} I_{\text{bombeamento}}^2$), o qual foi explicado anteriormente por [54], e surge devido ao pequeno defasamento induzido no campo de sondagem induzido pelo campo de bombeamento.

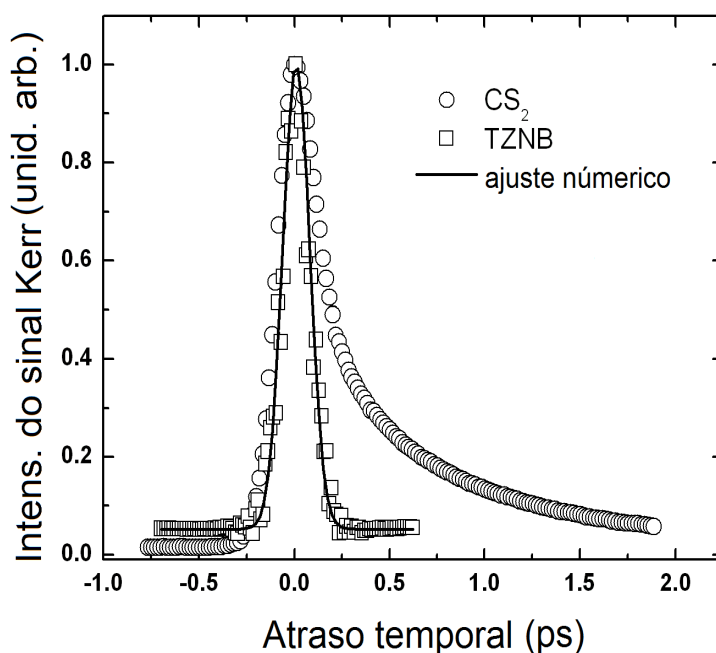


Figura 3.2 Sinal do chaveamento Kerr para CS_2 (2mm)(círculos abertos), vidro de telúrio TZNB(1,95mm)(quadrados abertos), obtido na mesma intensidade de bombeamento. A linha sólida corresponde a um ajuste teórico para a amostra TZNB.

As figuras (3.3-3.6) mostram o TMEZ-Scan obtidos para os vidros TZN (Figuras 3.3 e 3.4) e TZNB(Figuras 3.5 e 3.6). Note que a contribuição térmica é desprezível, e os valores do índice de refração não-linear n_2 determinados estão no intervalo de $1,5\text{-}3,5 \times 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{W}$, todos apresentam sinal positivo (não-linearidade focalizadora, desde que a Varredura Z com eclipse inverte a natureza do sinal). Os valores obtidos para as amostras TZN são mostrados na Tabela 3.3 juntamente com os resultados para CS_2 . Neste regime temporal e espectral, a absorção não-linear não foi detectada experimentalmente para a potência de pico disponível no experimento.

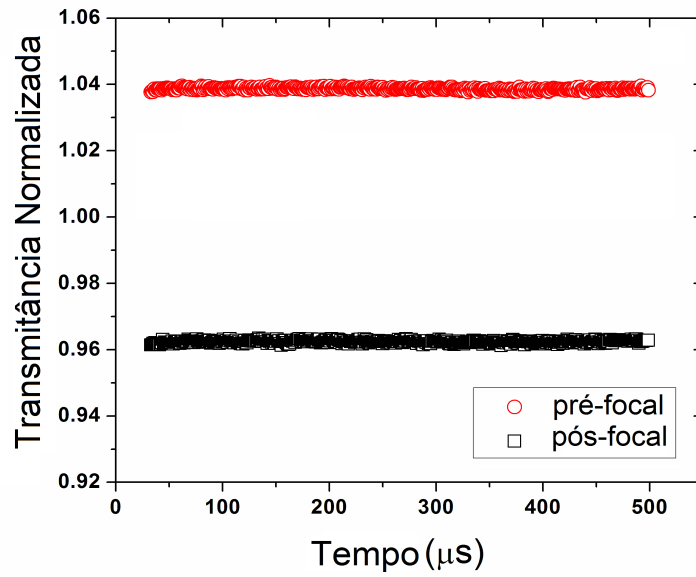


Figura 3.3 Comportamento temporal correspondendo ao sinais pré-focal e pós focal para o vidro TZN.

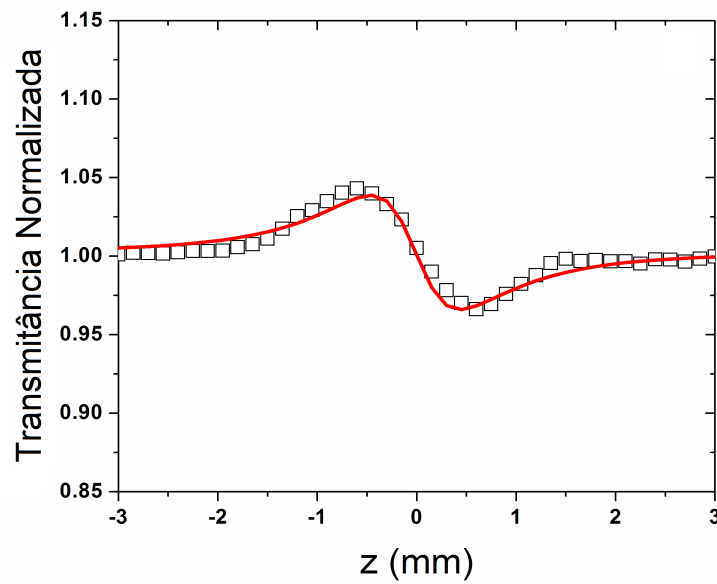


Figura 3.4 Perfil da curva de Varredura Z para o vidro TZN.

A presença da absorção de dois fótons, bem como outras não-linearidades de alta or-

dem, poderia influenciar os resultados se uma alta potência de pico fosse usada. No presente caso, entretanto, não existe uma manifestação de absorção de dois fótons. A combinação de resultados de n_2 e tempo de resposta, permite concluir que a não-linearidade é de origem eletrônica. Os valores calculados da parte real da susceptibilidade não-linear de terceira ordem $[Re\chi^{(3)}(-\omega; \omega, -\omega, \omega)]$ para todas amostras estão apresentadas na Tabela 3.3. Pode ser notado que um incremento no índice de refração, e consequentemente da não-linearidade de terceira ordem, é acompanhada com um deslocamento para o vermelho da banda de absorção UV como indicado na figura 3.1. Isto pode ser entendido a partir das relações de Kramers-Kronig, relacionando o índice de refração linear com a absorção linear.

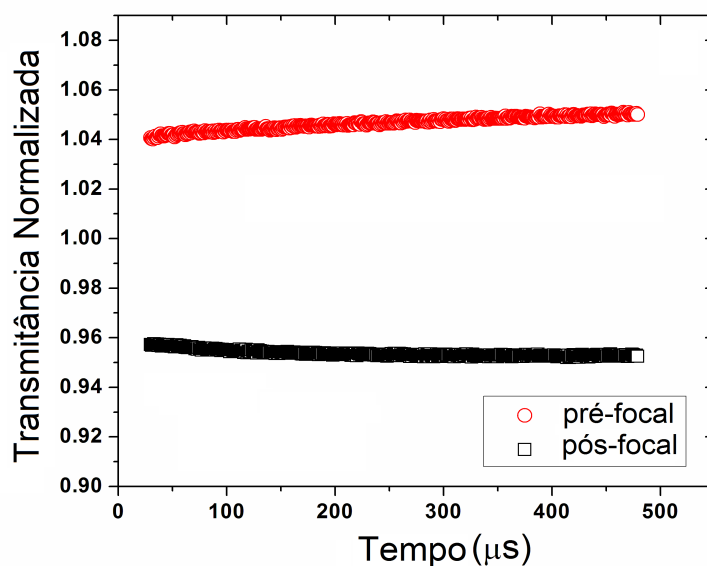


Figura 3.5 Comportamento temporal correspondendo ao sinais pré-focal e pós-focal para o vidro TZNB.

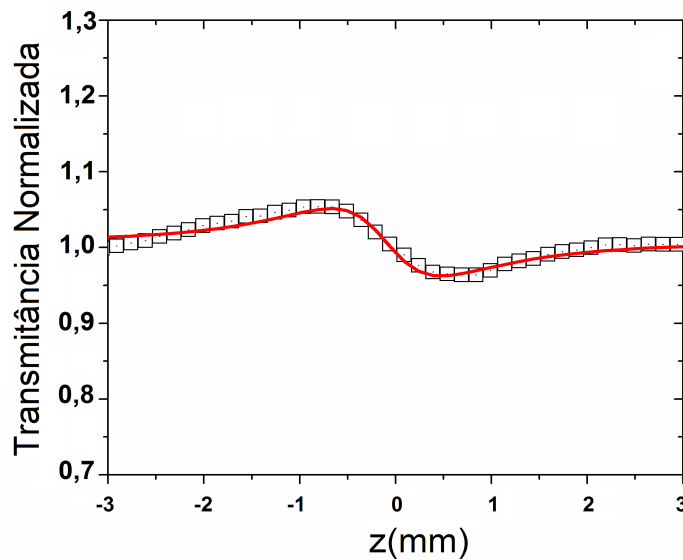


Figura 3.6 Comportamento da curva de Varredura Z para o vidro TZNB.

Vidros	$n_2(10^{-15} \text{cm}^2/\text{W})$	$\alpha_0(\text{cm}^{-1})$	$\text{Re}(\chi^{(3)})$ calc. (esu)	α_2	W
TZN	1.90	1.25	1.92×10^{-13}	< 0.1	3.04
TZNB	1.54	2.14	1.49×10^{-13}	< 0.1	1.43
TZNNb	3.53	3.71	—	< 0.1	1.90
TZNNbLa	2.15	0.86	2.31×10^{-13}	< 0.1	5.0
Vidros TeO_2 ref. [55]	1.1-2.8	0.7 – 1.5	...	< 0.1	0.36 – 1.42
vários dopantes					
$\text{TeO}_2 - \text{WO}_3 - \text{ZnF}_2$	5.63 – 7.1		Ref. [56]		
CS_2	2.2		Ref. [30]		

Tabela 3.3 Medidas dos valores de n_2 (em $t=0$, extrapolado usando o formalismo da Ref. [53]) e α_0 para vidros de telúrio. Os valores do CS_2 da literatura em similar condições espectrais e temporal é também mostrado. $\lambda = 800 \text{nm}$, $\tau_p = 150 \text{fs}$, $W = \Delta n_{\text{mx}} / \lambda \alpha_0$.

A Tabela 3.3 também apresenta os valores dos indicadores de mérito $W = \Delta n_{\text{mx}} / \lambda \alpha_0 > 0,27$, onde o Δn_{mx} é o máximo valor de índice refração obtido, limitado pela saturação. Esta condição poderia ser completamente preenchida para um bom chaveamento óptico em uma configuração de Fabry-Pérot não-linear. Portanto, o indicador de mérito calculado (W) para os vidros de telúrio, em adição as suas propriedades térmicas e mecânicas, indica que eles

são bons candidatos para a fabricação de dispositivos ópticos operando no regime de femtosegundos. Nossos resultados mostram que os vidros com a composição $TZN - Nb_2O_5$ apresentam um índice de refração não-linear alto, $n_2 = 3,53 \times 10^{-15} cm^2/W$ comparado aos vidros $TZN - Nb_2O_5 - La_2O_3$, $n_2 = 2,15 \times 10^{-15} cm^2/W$, embora o último apresente um alto valor de indicador de mérito. Para ambos os vidros uma melhoria significativa das propriedades mecânicas e térmicas, além da presença de altos valores de índice de refração não-linear, é alcançada em relação aos vidros puros TZN, $n_2 = 1,9 \times 10^{-15} cm^2/W$. Com a adição BaO ao TZN não são observadas mudanças significativas nas propriedades mecânicas e térmicas, enquanto que a adição do mesmo reduz o índice de refração linear. Na referência [56], as medidas de refração não-linear (em $\lambda = 800nm$) para um sistema do tipo $TeO_2/WO_3/ZnF_2$, mostra valores mais altos que o sistema TZN (incluindo na Tabela 3.3). Embora a presença de ZnF_2 no vidro reduza o índice de refração não-linear, a adição de WO_3 aumenta significativamente o índice de refração linear, e consequentemente o índice refração não-linear.

O incremento da não-linearidade com o codopante Nb_2O_5 está provavelmente associado com a alta razão oxigênio para cátion que efetivamente incrementa a polarizabilidade do vidro embora o exato mecanismo não seja claro. Enquanto Nb_2O_5 parece funcionar como formador intermediário da rede, resultando em uma matriz vítrea mais estável, BaO poderia entrar na rede como um modificador da mesma, o qual sabemos que reduz as propriedades não-lineares dos vidros da família TeO_2 . Resultados similares estão bem reportados na referência [55], onde a presença de GeO_2 e BaO diminui o valor do índice de refração não-linear

3.3.1 Conclusões

Nós caracterizamos a susceptibilidade óptica não-linear de terceira ordem de vidros baseados na família TZN, demonstrando um grande potencial para a construção de dispositivos e sistemas não-lineares. Foram usados BaO , Nb_2O_5 e La_2O_3 como componentes para incrementar propriedades ópticas e térmicas de vidros da família TZN mantendo altos valores para as

propriedades ópticas não-lineares inerentes a família TZN. Medidas não-lineares foram realizadas pelo método de Varredura Z com eclipse controlando os efeitos térmicos e usando CS_2 como material de referência. A partir das composições dos vidros estudados, o $TZN - Nb_2O_5$ apresenta o valor mais alto para o índice de refração não-linear, $n_2 = 3,53 \times 10^{-15} cm^2/W$, comparado ao vidro $TZN - Nb_2O_5 - La_2O_3$, $n_2 = 2,15 \times 10^{-15} cm^2/W$. O índice de refração não-linear do vidro TZN apresenta o valor de $n_2 = 1,9 \times 10^{-15} cm^2/W$.

3.4 Vidros Tungstatos Bismutofosfatos

3.4.1 Motivação

Entre os materiais já reconhecidos com grande potencial para aplicações fotônicas, vidros baseados em calcogenetos [57] e antimonetos [58, 59] são exemplos que apresentam características apropriadas para dispositivos operando em intervalos particulares de comprimento de onda de luz e regimes temporais. Por outro lado, vidros baseados em óxido de tungstato (WO_3) estão emergindo como fortes candidatos para aplicações fotônicas. Vidros tungstato-fluorofosfato ($NaPO_3$ - BaF_2 - WO_3) foram investigados por causa do grande potencial dos vidros fluorofosfatos como materiais laser e como meio amplificador óptico.

A síntese dos vidros tungstatos-fluorofosfatos (VTF) foi recentemente objeto de estudos detalhados [60]. Com uma composição à base de fosfato de sódio e óxido de tungstênio, estes vidros possuem uma característica que os tornam interessantes tecnologicamente, pois eles conseguem incorporar grandes quantidades de metais de transição, alcalinos e óxidos de terras raras sem reduzir sua capacidade de vitrificação. Na verdade, estudos de fotoluminescência incluindo conversão ascendente de frequências e processos de transferência de energia envolvendo vidros tungstênio dopados com terra raras foram reportados [61, 62, 63, 64].

Além da demonstração do comportamento eficiente da luminescência nos vidros $NaPO_3$ - BaF_2 - WO_3 dopados com íons terras raras [65], experimentos em 660 nm com laser pulsado [66] mostraram que eles podem ser utilizados para limitadores ópticos, devido à sua grande absorção não-linear.

As propriedades não-lineares de terceira ordem de vidros, com a composição $NaPO_3$ – BaF_2 – WO_3 , foram estudadas em 532 nm, 800 nm e 1064nm com lasers de picosegundos e femtosegundos em [67]. No comprimento de onda de 532nm o índice de refração não-linear, n_2 foi $\sim 10^{-15} cm^2/W$ e o coeficiente de absorção não-linear variou de 0,3 a 0,5 cm/W para a concentração de WO_3 variando de 20% a 50%. Os experimentos no infravermelho não mostram

comportamento não-linear relevante para a concentração de WO_3 menor que 50%.

Nesta seção reportamos a não-linearidade de terceira ordem de vidros $NaPO_3-WO_3-Bi_2O_3$ (tungstato-Bismutofosfatos), preparadas no Instituto de Química da Unesp-Araraquara sobre coordenação do professor Younés Messaddeq, que apresentam grande valores de índice de refração não-linear no infravermelho próximo. A presença do Bi_2O_3 ao invés de BaF_2 na composição do vidro contribui para o incremento da resposta não-linear por causa da grande polarizabilidade do Bi_2O_3 . As amostras preparadas apresentam ótima qualidade óptica, eles são estáveis contra umidade e tem grande limiar contra danos ópticos. Os experimentos realizados no infravermelho indicam grandes valores de n_2 para as diferentes composições investigadas. Duas variações da técnica de Varredura Z em 1064nm e 800nm, com lasers de picosegundos e femtosegundos, respectivamente, foram aplicadas para a caracterização das amostras. A partir dos experimentos nós determinamos $n_2 \approx 10^{-15} cm^2/W$, uma ordem de magnitude maior do que a sílica e o coeficiente de absorção não-linear é menor que o limite de detecção do sistema experimental. O indicador de mérito para chaveamento totalmente óptico foi determinado a partir dos parâmetros não-lineares medidos e os resultados indicam um grande potencial dos vidros $NaPO_3 - WO_3 - Bi_2O_3$ para dispositivos que operem no infra-vermelho próximo.

3.4.2 Propriedades ópticas lineares

As amostras foram preparadas por um método convencional. Os constituintes iniciais sob a forma de pó foram: óxido de tungstênio - WO_3 (99,8% de pureza), metafosfato de sódio (99,8% de pureza) e óxido de bismuto - Bi_2O_3 (99,8% de pureza). No primeiro passo, os pós foram misturados e aquecidos em $500^\circ C$ por 1 hora para remover água e gases adsorvidos. Então, a mistura foi fundida em temperaturas variando a partir de $1000^\circ C$ a $1050^\circ C$, dependendo da quantidade de Bi_2O_3 . O líquido obtido foi mantido na mesma temperatura por 40 minutos para assegurar homogeneização. A influência do tempo de fundição sobre as propriedades físicas foi relatada na referência [67]. Finalmente, o composto fundido foi resfriado em um molde

metálico pré-aquecido numa temperatura 20°C abaixo da transição vítrea. O tratamento térmico foi implementado nesta temperatura por 2 horas para minimizar tensões mecânicas resultantes dos gradientes térmicos que ocorrem no resfriamento. As amostras maciças foram cortadas e polidas antes das medidas ópticas. A composição real das amostras e suas temperaturas características são apresentadas na Tabela 3.4.

Amostras	composição vítrea (mol%)			temperatura característica($^{\circ}\text{C}$)	
	NaPO_3	WO_3	Bi_2O_3	T_g	T_x
FW40B10	50	40	10	471	530
FW30B20	50	30	20	431	513
FW30B15	55	30	15	439	529
FW30B10	60	30	10	433	552
FW30B5	65	30	05	414	571
FW20B15	65	20	15	434	483
FW20B10	70	20	10	398	494
FW20B5	75	20	05	379	506

Tabela 3.4 Composição dos Vidros (mol %)

3.4.3 Resultados e Discussões

As amostras apresentam uma grande janela de transparência a partir de 400 nm a 2000 nm tendo um coeficiente de absorção linear menor que $2,5 \text{ cm}^{-1}$. A Tabela 3.5 mostra os valores do índice de refração linear, n_0 , medidos em 532 nm, 632 nm e 1538 nm usando a técnica M-Line. Esta técnica fornece medidas de n_0 com cinco dígitos que representa uma grande precisão que entretanto não é requerida para interpretação dos experimentos não-lineares. Os valores na Tabela 3.5 indica que n_0 aumenta com a concentração de WO_3 e Bi_2O_3 .

Amostras	Comprimento de onda		
	532nm	633nm	1538nm
FW40B10	1,8570	1,8381	1,7979
FW30B20	1,8950	1,8748	1,8323
FW30B15	1,7924	1,7770	1,7434
FW30B10	1,7815	1,7660	1,7330
FW30B5	1,7006	1,6891	1,6622
FW20B15	1,7305	1,7151	1,6987
FW20B10	1,7171	1,7050	1,6765
FW20B5	1,7144	1,7022	1,6745

Tabela 3.5 Índice de refração linear em diferentes comprimentos de onda

As medidas de não-linearidade no regime de picosegundos (em 1064 nm) através da a técnica de Varredura Z, foram realizadas pelo grupo do Laboratório de Propriedades Ópticas de Materiais e Aplicações da Universidade D'Angers e na figura 3.7 é apresentada a configuração experimental utilizada. A excitação é fornecida por um laser Nd:YAG mode-locked (comprimento de onda 1064 nm; duração de pulso 17 ps; taxa de repetição de 10 Hz). O laser é focalizado com uma lente L_1 numa distância focal $f_1=20\text{cm}$ e a cintura do feixe no plano focal é $w_0 = 30\mu\text{m}$.

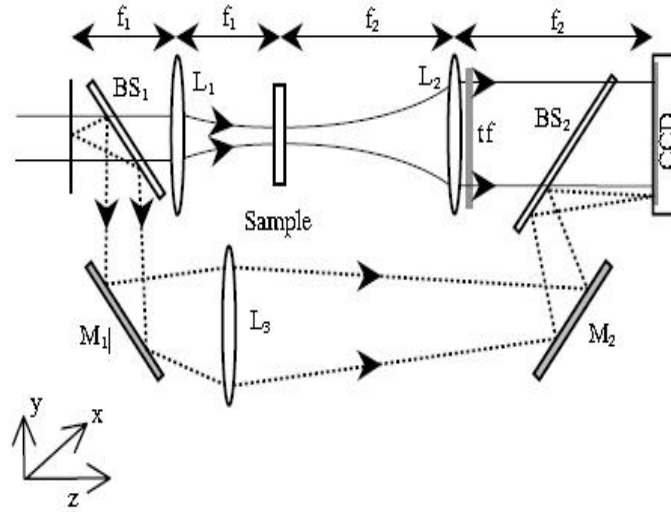


Figura 3.7 Configuração experimental da Varredura Z. Lentes (L1-L3), espelhos (M1, M2), divisor de feixe (BS1, BS2) e filtro de densidade neutra (tf). A amostra é movida na região focal entre L1 e L2

As medidas foram realizadas usando um sistema $4f$ com intensidades incidente sobre a amostra variando de 3 a 35 GW/cm^2 (a calibração foi realizada com o material de referência CS_2 considerando $n_2 = 3,0 \times 10^{-18} \text{ m}^2/\text{W}$ [3]). A imagem coletada é 1000×1800 pixels numa câmera CCD resfriada em -30°C com um ganho fixo. A camera é colocada no comprimento focal da lente L_2 . A amostra é deslocada na região do foco ao longo da direção de propagação do feixe (eixo z) como no experimento original da Varredura Z [3]. A transmitância normalizada nas configurações de abertura aberta e fechada foram numericamente processadas a partir das imagens adquirida pela CCD por integração sobre todos pixels da câmera no primeiro caso e sobre um filtro circular numérico no segundo caso correspondendo a uma abertura linear de transmitância de $S=4$. A lente L_3 contribui para produzir a transformada de Fourier do campo na superfície amostra por onde sai o feixe, que é fisicamente similar a obter a difração no campo distante por meio do método convencional da Varredura Z. A equação 13 da referência [68] relaciona os parâmetros não-lineares ao $\Delta T_{p,v}$, diferença entre da transmitância normalizada do pico e vale, que permanece válida para o sistema $4f$ usado aqui neste experimento.

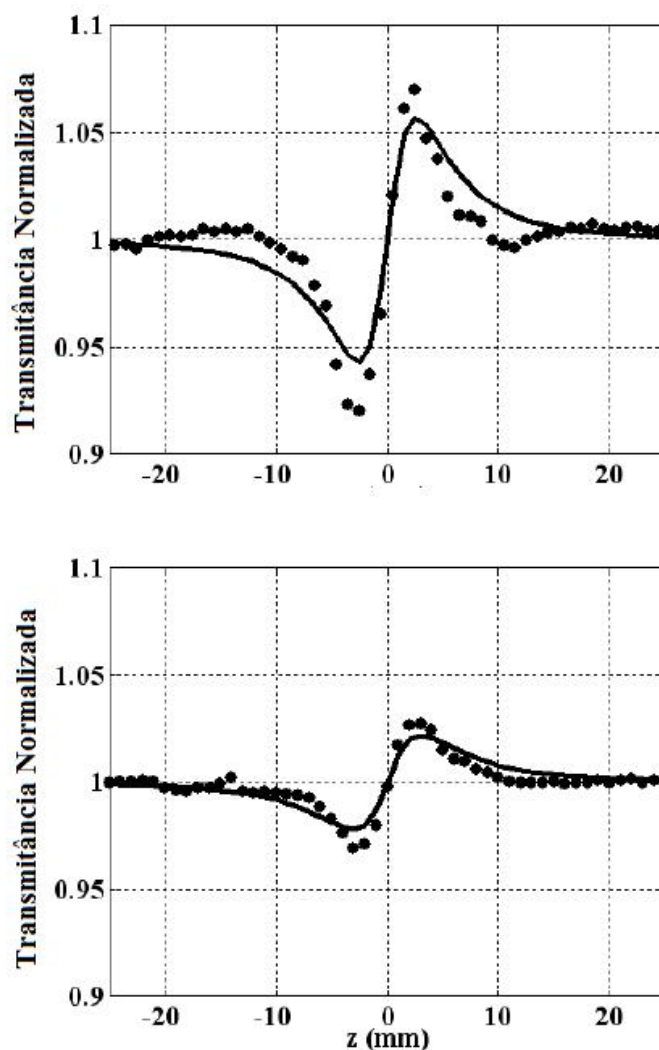


Figura 3.8 Transmitância da Varredura Z em 1064nm. Resultados experimentais (pontos) e ajuste teórico (linhas sólidas) para as amostras: (a) FW30B5 (espessura: 1,23 mm; $I_0 = 3,6 \text{ GW/cm}^2$); (b) FW30B15 (espessura: 1,72 mm; $I_0 = 2,0 \text{ GW/cm}^2$)

As figuras 3.8 e 3.9 mostram o perfil da Varredura Z obtido usando um laser de Nd: YAG em 1064 nm (pulso de 17 ps) para três amostras representativas. Os experimentos com as outras amostras indicam um comportamento análogo e similar em relação da razão sinal ruído. O perfil da Varredura Z na configuração de fenda fechada apresenta valores positivos de n_2 para todas as amostras. Em todos os casos o coeficientes de absorção não-linear, α_2 , é muito pequeno e menor que o limite de detecção do sistema experimental para a maioria das amostras.

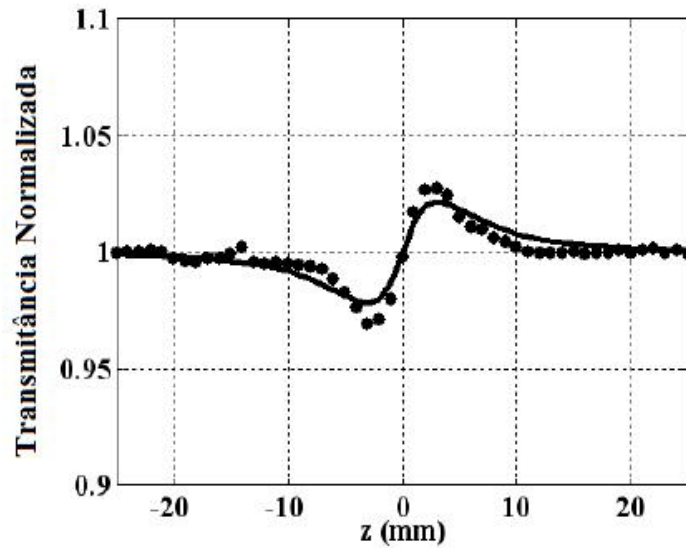


Figura 3.9 (c)FW30B10, (espessura: 3.70 mm; $I_0 = 4.5 \text{ GW/cm}^2$)

As figuras 3.10 e 3.11 mostram os resultados para o TM-EZ Scan no comprimento de onda de 800 nm, na configuração de abertura fechada (perfil e evolução temporal) correspondendo as amostras *FW30B15* e *FW20B10*. O perfil da Varredura Z com eclipse com pico na posição pré-focal e vale na posição pós-focal indica auto-focalização para todas as amostras. O comportamento temporal dos sinais, sem cruzamento das linhas correspondendo aos sinais de transmissão nas posições pré- e pós-focal na Fig. 3.10(b) e 3.11(d), mostra que contribuições lentas são desprezíveis nas presentes condições experimentais. Isto é uma indicação que os efeitos térmicos e a contribuição devido aos estados com longos tempos de vida são desprezíveis. Os valores positivos de n_2 corroboram que as respostas não-lineares são dominadas pela contribuição eletrônica. Os coeficientes de absorção não-linear das amostras foram menores que o valor mínimo que nosso sistema pode medir ($0,1 \text{ cm/W}$). A extrapolação das curvas da figura 3.10(b) e 3.11(d) para $t=0$ permite determinar o valor de n_2 de origem eletrônica.

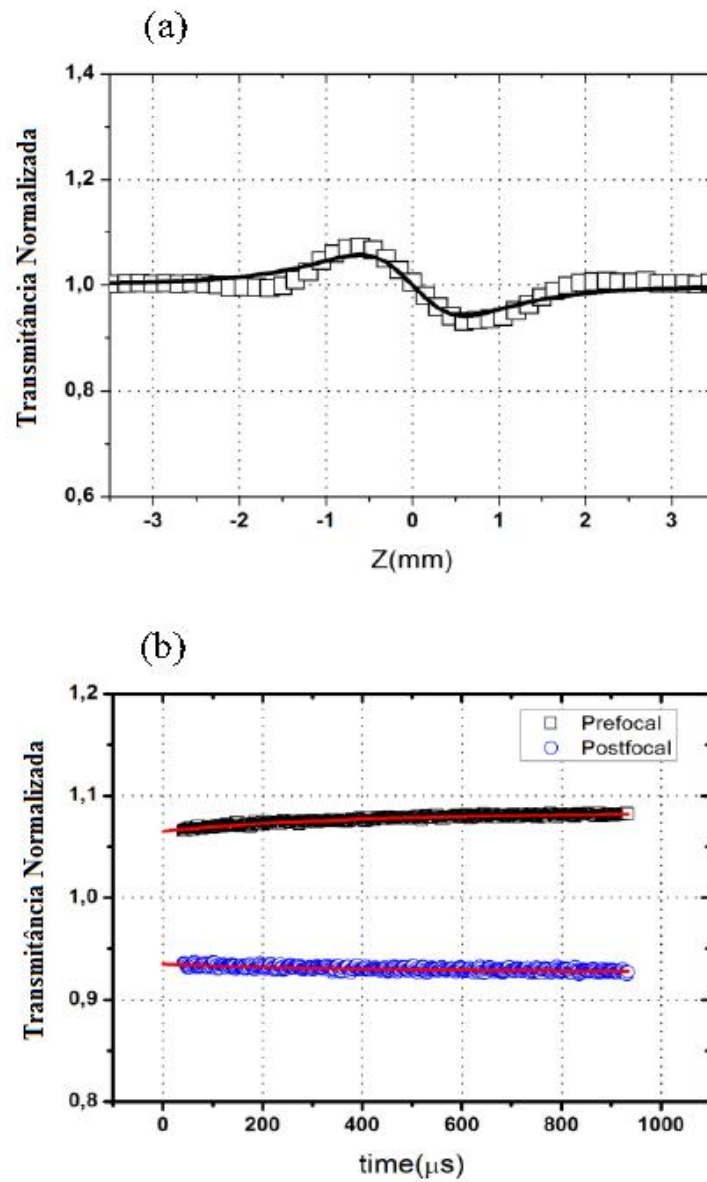


Figura 3.10 Resultados TM-EZ scan na configuração de fenda fechada em 800 nm. Amostra FW30B15 (espessura: 1,72 mm). (a) Curva da Varredura Z e (b) comportamento temporal correspondendo aos sinais pré-focal e pós focal, respectivamente. A intensidade de pico no foco da lente L3 da montagem é $I_0 = 2,63 \text{ GW/cm}^2$

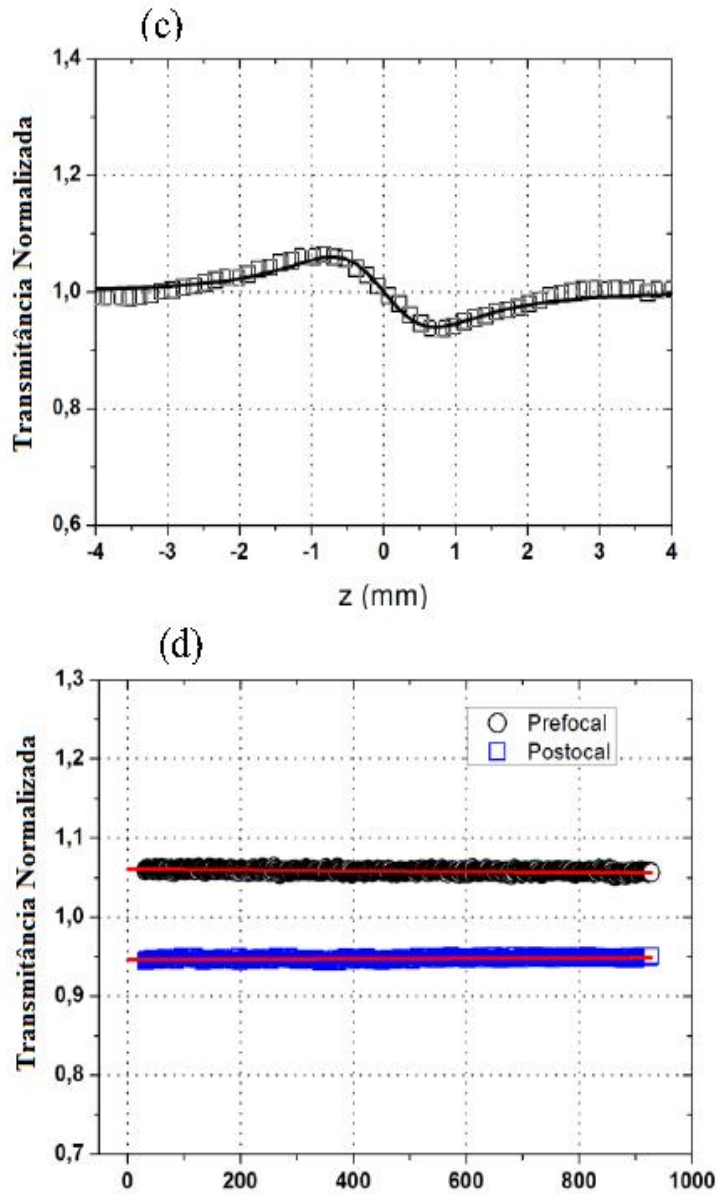


Figura 3.11 Resultados TM-EZscan na configuração de fenda fechada em 800 nm. Amostra FW20B10 (espessura: 2,18 mm). (a) Curva da Varredura Z e (b) comportamento temporal correspondendo ao sinais pré-focal e pós focal, respectivamente. A intensidade de pico no foco da lente L3 da montagem é $I_0 = 2,63 \text{ GW/cm}^2$

Os cálculos de n_2 e α_2 para todas as amostras foram realizados seguindo o procedimento da referência [3] e os resultados são relacionados na Tabela 3.6 para 1064 nm e 800 nm. Podemos observar que n_2 é positivo em ambos os comprimento de onda para todas as composições vítreas e seus valores são tipicamente uma ordem de magnitude maior do que valor de n_2 da sílica [69].

Como mencionado anteriormente os valores de α_2 são desprezíveis para ambos comprimentos de onda. Examinando a Tabela 3.6 pode-se verificar que WO_3 e Bi_2O_3 contribui para o n_2 porque seu valor cresce com a soma das concentrações de WO_3 e Bi_2O_3 . A contribuição de WO_3 para a resposta não-linear é atribuída à alta hiperpolarizabilidade associada a ligações $W - O$ [68] enquanto a contribuição de Bi_2O_3 é devido a grande hiperpolarizabilidade das ligações $Bi - O - Bi$ [70, 71].

Amostras	Picosegundos		Fentosegundos	
	$n_2(10^{-16}cm^2/W)$	$\alpha_2(cm/W)$	$n_2(10^{-16}cm^2/W)$	$\alpha_2(cm/W)$
FW40B10	36 ± 6	$<0,03$	-	-
FW30B20	30 ± 4	$<0,01$	11 ± 2	$<0,01$
FW30B15	22 ± 3	$<0,01$	8 ± 1	$<0,01$
FW30B10	17 ± 2	$<0,01$	-	-
FW30B5	16 ± 2	$<0,01$	8 ± 1	$<0,01$
FW20B15	19 ± 3	$0,013 \pm 0.007$	10 ± 2	$<0,01$
FW20B10	15 ± 2	$0,027 \pm 0.007$	15 ± 2	$<0,01$
FW20B5	15 ± 3	$<0,01$	8 ± 1	$<0,01$

Tabela 3.6 Índice de refração e coeficientes de absorção não-lineares

O indicador de mérito para o chaveamento totalmente óptico, $T = 2\alpha_2\lambda/n_2$, foi calculado e valores de T menores que 0,5 foram obtidos no regime de picosegundos em 1064 nm. No regime de fentosegundos em 800 nm T é menor que 1,4. Os resultados indicam que os vidros $NaPO_3-WO_3-Bi_2O_3$ podem ser usados nos dispositivos tais como acopladores direcionais e DFG (“Distributed Feedback Gratings”) não-linear que requerem $T < 1$ e $T < 4$, respectivamente [72].

3.4.4 Conclusões

Os valores de índice de refração e os baixos coeficientes de absorção não-linear das amostras estudadas demonstram seu grande potencial para aplicações fotônicas. Claramente os resultados indicam que os vidros $NaPO_3-WO_3-Bi_2O_3$ são candidatos para dispositivos de chaveamento

totalmente óptico operando no infravermelho próximo. O indicador de mérito, $T = 2\alpha_2\lambda/n_2$, para chaveamento totalmente óptico, apresenta valores que satisfazem as condições requeridas na literatura. Além disso, outra indicação que os vidros $\text{NaPO}_3\text{-WO}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$ podem ser usadas para aplicações fotônicas é que fibras ópticas foram produzidas de acordo com as composições relacionadas aqui [72].

Polarização eletrotérmica

4.1 Introdução

Os materiais que possuem não-linearidade de segunda ordem, podem ser usados na construção de conversores de frequência, moduladores e chaves eletro-ópticas, devido a presença do efeito eletro-óptico. Os materiais vítreos (como exemplo vidros baseados em sílica) devido às suas propriedades como: transparência em uma larga faixa espectral, baixo custo, alto limiar de dano óptico, viabilidade de fabricação em guias de onda (fibras ópticas ou guias de ondas planares), baixa perda e possibilidade de apresentar processos não-lineares intrinsecamente muito rápidos, seriam perfeitos candidatos para a fabricação de dispositivos ópticos. No entanto, estes materiais não possuem não-linearidade de segunda ordem. Através das técnicas de polarização eletrotérmica (“thermal poling”), corona, e/ou ultravioleta (“UV poling”) nessas amostras, é possível a indução de uma susceptibilidade de segunda ordem efetiva e permanente.

O processo de polarização já foi investigado em uma ampla faixa de materiais vítreos com propriedades ópticas não-lineares, requeridas em várias aplicações. Como esses vidros possuem simetria de inversão macroscópica, que impede efeitos ópticos não-lineares de segunda ordem, a técnica de polarização é utilizada para quebrar a simetria e obter efeitos ópticos não-lineares de segunda ordem associados a $\chi^{(2)}$ pela aplicação de um campo elétrico intenso em condições particulares de irradiação (por UV ou Laser) ou temperatura. A polarização eletrotérmica é o processo de polarização mais estudado depois de sua descoberta em 1991 [73] e, em sílica, permitiu alcançar um valor de $\chi^{(2)}$ em torno de 1 pm/V (aproximadamente um fator 5 vezes menor que o cristal de LiNbO_3), mas suficientemente alto para a realização de disposi-

tivos eletro-ópticos.

Neste capítulo fazemos uma introdução teórica sobre a polarização eletrotérmica e apresentamos resultados obtidos em vidros silicatos com potássio e nióbio. A evolução da não-linearidade óptica neste material está as transformações estruturais induzidas pelo transporte de carga durante o processo de polarização.

4.2 Polarização eletrotérmica

Em 1972, pesquisadores observaram que a aplicação de um potencial elétrico dc em vidros contendo elementos alcalinos provoca o aparecimento de um campo elétrico intenso na região abaixo do ânodo [74]. Eles observaram que a região era formada por uma dissociação local de óxidos alcalinos e deslocamento de íons dissociados da região. Myers e colaboradores [73] retomaram o estudo da polarização eletrotérmica e 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 processo de polarização eletrotérmica é um processo para produzir um campo elétrico num vidro, e portanto, criar uma mudança permanente na simetria. O procedimento consiste basicamente no aquecimento de uma amostra vítrea, entre dois eletrodos conectados a uma fonte de tensão inicialmente desligada, até uma temperatura ótima (250 – 290°C) bem abaixo do ponto de fusão do vidro. Uma vez atingido o equilíbrio térmico com o sistema de aquecimento, a fonte de alta tensão (3 kV - 5 kV) é ligada, aplicando um campo elétrico na amostra. Ao se ligar a alta tensão, monitora-se a corrente passando pelo circuito, figura 4.1, que cai ao longo do tempo de polarização.

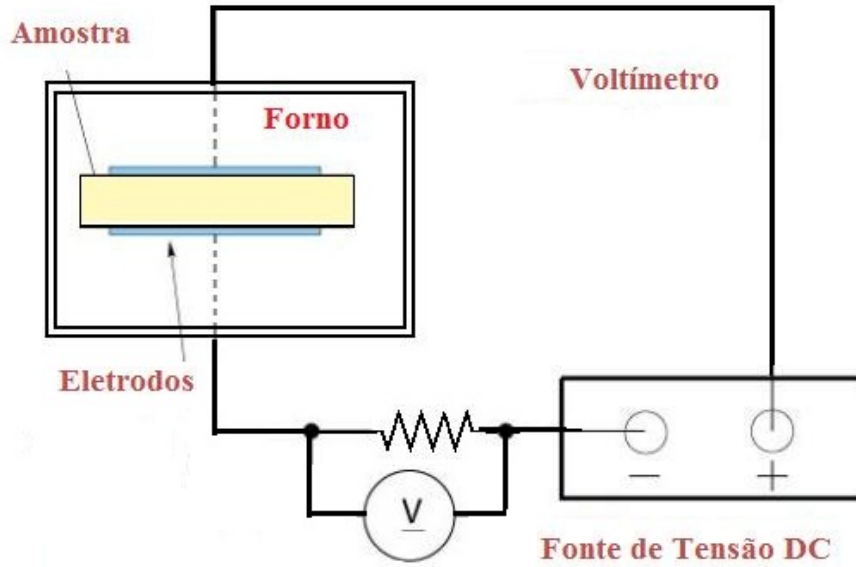


Figura 4.1 Esquema básico do experimento de polarização eletrotérmica

Depois de um tempo suficientemente longo, o sistema atinge um estado estável, ou seja, a corrente atinge um valor muito baixo e constante que é usualmente alcançado entre 15-90 minutos. Uma vez atingido o estado estável, o aquecimento é desligado e a alta tensão aplicada é mantida até que o conjunto atinja a temperatura ambiente. Ao término da polarização, a amostra contém gravado nela um campo elétrico dc (E_{dc}) presente numa fina camada linear com cerca de $10 \mu m$ de espessura localizada exatamente abaixo do eletrodo positivo (ânodo). Esta camada é devido à depleção de impurezas de íons e é geralmente referida como "região de depleção". Devido ao acoplamento do campo eletrostático E_{dc} e da não-linearidade de terceira ordem, o vidro produz uma não-linearidade de segunda ordem efetiva possibilitando a geração de segundo harmônico. Ao lembrarmos da expressão que relaciona a amplitude da polarização de segunda ordem não-linear com a amplitude dos campos elétricos interagentes, as seguintes equações são obtidas no caso de geração de segundo harmônico [19]:

$$P^{(2)}(\omega + \omega) = \frac{1}{2} \chi^{(2)}(-2\omega; \omega, \omega) E(\omega) E(\omega) \quad (4.1)$$

e no caso das interações não-lineares de terceira ordem:

$$P^{(3)}(0 + \omega + \omega) = \frac{3}{2} \chi^{(3)}(0 - \omega - \omega; 0, \omega, \omega) E_{dc}(0) E(\omega) E(\omega) \quad (4.2)$$

onde o fator do lado direito das equações é referente ao fator de degenerescência e corresponde ao número de permutações independentes das frequências $(0, \omega, \omega)$ vezes o fator 1/2 para um dos campos interagentes. Fazendo comparações entre as equações acima temos:

$$\chi^{(2)} = 3 \chi^{(3)} E_{dc} \quad (4.3)$$

que fisicamente significa que a interação entre a não-linearidade de terceira ordem e campo eletrostático produz o mesmo efeito como uma não-linearidade de segunda ordem.

Na sílica, por exemplo, o valor de χ^3 é $2 \times 10^{-22} \text{ m}^2/\text{V}^2$ [75] e como o valor do campo E_{dc} é muito próximo do valor de ruptura da sílica fundida, $2 \times 10^9 \text{ V/m}$ [76, 77], o valor de $\chi^{(2)}$ num vidro submetido a polarização é esperado ser 1 pm/V . Este valor foi realmente medido experimentalmente e é da mesma ordem de magnitude que cristais não-lineares dobradores de frequências, tais como KDP (1 pm/V), BBO (3.8 pm/V), e quartzo (0.6 pm/V) [78].

O processo que induz geração de segundo harmônico num material submetido a este mecanismo, ainda tem de ser entendido e até os dias atuais não existe uma explicação conclusiva. A origem do campo eletrostático E_{dc} , responsável pelo $\chi^{(2)}$, foi centro de debate científico nos anos 90, embora fora do contexto da óptica [79]. A partir desses estudos ficou conhecido que íons alcalinos tais como Na^+ , Li^+ e K^+ , presentes na sílica como impurezas, são ligados a carga negativa de sítios com oxigênio não ligados (“Non-Bridging Oxygen”-NBO), e eles podem se movimentar sobre ação de campos elétricos. Dois mecanismos foram propostos: de que a não-linearidade é provocada pela orientação de ligações ou pela criação de um campo de carga espacial levando a uma polarização **dc** [80, 81].

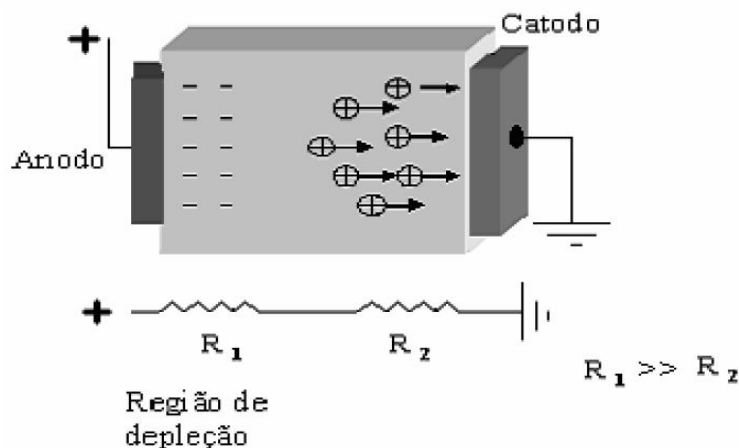


Figura 4.2 Esquema do processo de polarização térmica, durante seu processo. As cargas positivas se deslocam em direção ao cátodo deixando uma região com deficiência de íons positivos.

Na figura 4.2 é esquematizado como o processo da polarização eletrotérmica acontece. Devido às altas temperaturas envolvidas no processo de polarização da amostra, ocorre uma dissociação de cargas positivas e negativas, gerando íons principalmente de sódio Na^+ . Estes cátions podem se mover sob um campo elétrico estático alto, e ao se aplicar a alta tensão, se movem em direção ao cátodo, deixando uma região com deficiência de cargas positivas. Esta região fica, portanto, negativamente carregada, geralmente por elétrons deixados pelos cátions. Vários grupos demonstraram a insuficiência de cátions perto da superfície do ânodo.

A separação de cargas produz um campo elétrico induzido dentro da amostra e a magnitude deste campo depende da concentração das cargas dissociadas. Portanto, conforme os cátions vão se movendo, a região com deficiência torna-se cada vez mais resistiva pela ausência de íons móveis; então a tensão aplicada vai se dividindo entre a região com deficiência e a não deficiente de íons. A região não deficiente de íons teria uma resistência tão baixa em comparação com a região de deficiência de cátions, que poderia ser considerada como condutora, e a queda de tensão ocorreria sobre esta região. Na figura 4.2, mostra-se um circuito equivalente representado por resistências em série para descrever a experiência de polarização eletrotérmica, onde R_1 é a resistência da camada de deficiência de cátions e R_2 a resistência da região não deficiente de íons. Como consequência, um grande campo estático elétrico é estabelecido entre

a camada de depleção e o ânodo. Kazansky e Russell [80] levantaram duas possibilidades que podem surgir nesta fase. Tanto a orientação de ligações NBO ou a ionização do vidro poderia fazer o papel da ação do alto campo eletrostático.

Na primeira hipótese, a uma elevada temperatura aumenta a mobilidade dos dipolos NBO e enquanto que o campo elétrico aplicado induz a orientação de todos eles para a mesma direção. Após o resfriamento, os dipolos seriam congelados nessa direção, assim rompendo a simetria do vidro e contribuindo para uma não-linearidade de segunda ordem. Na outra hipótese, o campo estático é responsável pela ionização do vidro na região anódica, levando à criação de uma camada de carga positiva que filtra o campo externo e para o processo. Quando a amostra é resfriada até a temperatura ambiente os íons são presos em suas posições. Um alto campo elétrico estático, entre a camada positiva e a região carregada negativamente, é então registrado no vidro uma vez que é quebrada sua estrutura centrosimétrica. Uma expressão geral para $\chi^{(2)}$ foi desenvolvida por Mukherjee [81]:

$$\chi^{(2)} = 3\chi^{(3)}E_{dc} + \frac{Np\beta}{5K_bT}E_{dc} \quad (4.4)$$

onde o primeiro termo, como já apresentado anteriormente, conta as interações entre E_{dc} e a não-linearidade de terceira ordem $\chi^{(3)}(-2\omega; 0, \omega, \omega)$. O segundo termo é o resultado da não-linearidade de segunda ordem macroscópica induzida pela reorientação de ligações polares durante o tratamento de polarização. Ele se origina a partir $N\beta \langle \cos^3\theta \rangle$ e descreve a orientação do campo elétrico da hiperpolarizibilidade de segunda ordem β , sendo θ o ângulo entre o eixo molecular e E_{dc} , N é o número de dipolos e p o dipolo permanente associado com as ligações.

Atualmente, há fortes argumentos contra uma contribuição significativa ao $\chi^{(2)}$ efetivo, devido à orientação de dipolos, pelo menos no vidro de sílica [82, 83, 84, 85]. Na referência [80], os valores dos coeficientes não-lineares em vidros de sílica polarizados, d_{33} e d_{31} mostraram-se em uma proporção de 3 : 1. Esta razão é somente possível no cenário de carga espacial, em-

bora também seja compatível com a orientação do dipolo. Observações da seção transversal de vidros polarizados através da espectrometria de massa de espalhamento de íons [86] e espectros de dispersão de energia (EDS) [87] confirmou que a região não-linear é realmente carente de íons alcalinos. Além disso, estudos baseados na taxa de ataque com ácido fluorídrico na presença de um campo elétrico [85], provou a existência de um grande campo elétrico dentro da região com carência de íons positivos [88, 89].

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 [90]. Dados recolhidos em novas experiências revelam, segundo os autores, que moléculas reorientáveis estão na origem da não-linearidade induzida [91]. Apesar de tudo, se tais moléculas estão presentes e orientadas, então a hiperpolarizabilidade individual β pode ser estimada a partir da medida de $\chi^{(2)}$ e da concentração do dipolo. Tal como em [73], isto resultaria em um valor exageradamente alto da hiperpolarizabilidade. Existem alguns modelos teóricos sugeridos para o processo de polarização como descritos por [92, 93].

4.3 Procedimentos Experimentais

Neste trabalho utilizamos vidros transparentes com composição $23\text{K}_2\text{O}-27\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$ que foram sintetizados (no grupo do Departamento de Materiais e Engenharia de Produção, Universidade de Napoli Federico II chefiado por Pasquale Pernice e colaboradores) pelo método de “melt-quenching” como descrito por [94]. A temperatura de transição vítrea, T_g (propriedade do material onde podemos obter a temperatura da passagem do estado vítreo para um estado “maleável”, sem ocorrência de uma mudança estrutural), é tomada como ponto de inflexão na mudança de ângulo na análise térmica diferencial dos dados foi 953 K. A condutividade elétrica dos vidros foi medida pela análise da impedância complexa dos dados coletados sobre uma placa de vidro $10 \times 10 \times 1.2 \text{ mm}^3$ com eletrodos pintados de prata, por meio de um analisador de impedância (Solartron 1260) no intervalo de frequência de 0,5 – 10 KHz e no intervalo de temperatura de 400 a 700 K. A condutividade DC do vidro foi obtida a partir da figura de Nyquist. Placas de vidros com cerca de 1mm de espessura foram mecanicamente polidas, de forma a obtermos superfícies paralelas e planas, aceitáveis para medidas de não-linearidade óptica.

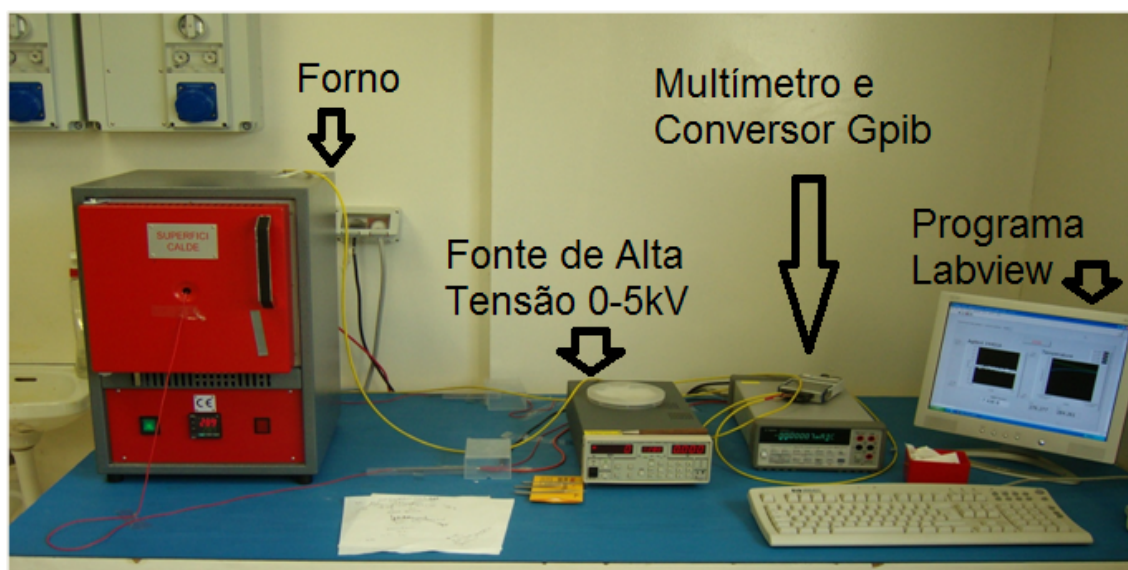


Figura 4.3 Montagem do sistema experimental da polarização eletrotérmica

O tratamento de polarização térmica foi realizado no ar em 500 K (As modificações estruturais através da Polarização eletrotérmica foram realizadas no Departamento de Ciências de Materiais e Engenharia do Politécnico de Torino, durante o período do nosso Doutorado Sanduíche-CNPq pela orientação da professora Mônica Ferraris) . Para evitar a injeção de íons metálicos no vidro ao lado do ânodo, eletrodos circulares de aço inoxidável de $0,785 \text{ cm}^2$ de área superficial foram utilizados como contatos para aplicar a diferença de potencial na amostra. A corrente elétrica foi monitorada durante o tratamento de polarização. Devido a alta concentração de íons de potássio e a consequente alta condutividade elétrica, para evitar variações térmicas e quebra da amostra, a voltagem foi aplicada em intervalos de 200 V a cada 5 minutos até a voltagem máxima de 1,8 KV. Esta voltagem foi mantida até o resfriamento da amostra até alcançar a temperatura ambiente. Na figura 4.3 apresentamos a montagem experimental utilizada nesse experimento.

As propriedades ópticas não-lineares foram medidas usando a técnica de Franjas de Maker [31] (Discutida no Capítulo 1) realizadas pelo grupo de pesquisa do Departamento de Ciências de Materiais, Universidade Milano-Bicoca Itália, chefiado pelo professor Alberto Paleari. O campo de bombeamento em 1064 nm foi a onda fundamental de um laser Q-Switched de $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$. O feixe polarizado-p foi focalizado com um diâmetro em torno de 1 mm. A intensidade do segundo harmônico foi tomada como função do ângulo θ entre o feixe do laser e a normal em relação a superfície da amostra. O valor do coeficiente óptico não-linear d_{33} e a espessura não-linear L_{NL} foram obtidos de acordo com a seguinte equação:

$$I(\theta) = k \frac{a(\theta)T(\theta)d_{eff}^2(\theta)}{n_{\omega}n_{2\omega}^2} \left(\frac{L_{NL}}{\cos\theta} \right) \text{sinc}^2 \left(\frac{L_{NL}\Delta k(\theta)}{2\cos\theta} \right) \quad (4.5)$$

onde $I(\theta)$ é a intensidade do segundo harmônico, $a(\theta)$ é o fator de correção do feixe, $T(\theta) = T_{2\omega}T_{\omega}^2$ é fator de perda de transmissão relacionado a transmitividade de Fresnell para o feixe fundamental T_{ω} e para o segundo harmônico $T_{2\omega}$. ΔK é a diferença entre os vetores de onda ($k_{2\omega} - 2k_{\omega}$) e $d_{eff} = d_{33}\sin(\theta)$ é a não-linearidade efetiva assumindo $C_{\infty v}$ como grupo de

simetria [49]. A constante k foi obtida usando um cristal α -quartzo como amostra de referência ($\chi_{11}^{(2)} = 0,6 \text{ pm/V}$). Fazendo um ajuste teórico dos dados da intensidade de geração de segundo harmônico $I(\theta)$ por meio da equação 4.5, a susceptibilidade de segunda ordem $\chi^{(2)}$ e a espessura não-linear L_{NL} foram calculados com um erro estimado menor que 10 e 5%, respectivamente. O índice de refração foi medido em cinco diferentes comprimentos de onda - 633, 825, 1061, 1312 e 1533 nm usando um refratrômetro Metricon 2010. Os valores em 532 nm e 1064 nm foram obtidos com o ajuste de três parâmetros da equação de Sellmeier $\left(n^2(\lambda(\mu m)) = a + \frac{b}{\lambda^2 - 0.35^2} + \frac{c}{\lambda^2 - 1.8^2}\right)$ que fornece os valores 1,8172 e 1,7633, respectivamente.

As mudanças ópticas induzidas pela polarização eletrotérmica foram investigadas através do espectro de absorção UV-visível, obtido com um espectrômetro Cary 50 com resolução espectral de 1 nm. Modificações estruturais induzidas por polarização foram estudadas através da técnica μ -Raman confocal (caracterizadas também pelo grupo de Ciência de Materiais da Universidade de Milano-Bicocca), por meio de espectrômetro Labram Dilor na configuração em que tomamos a reflexão do espalhamento, com uma resolução espectral de 1 cm^{-1} , usando a linha de 633 nm de um laser de He-Ne como fonte de luz. A confocalidade óptica foi usada para realizar o mapeamento Raman através da espessura da amostra com uma resolução vertical de $1,6 \mu m$.

4.4 Resultados

A condutividade elétrica dc σ_{dc} do vidro, obtida por meio de medidas de Impedância-AC a partir do cruzamento do eixo real de baixas frequências sobre a figura de Nyquist [95], é apresentada na figura 4.4 como uma função da temperatura, mostrando uma dependência de Arrhenius $\sigma_{dc} = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$ com uma energia de ativação $E_a = 0,93 \text{ eV}$. A condutividade dc não é tão alta como esperado pelo alto teor de K_2O ($N_K^+ = 7,8 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$). Entretanto, isto não é surpresa levando em conta o alto valor de T_g ($953K$) que reflete o alto grau de intercruzamento (“cross-link”) da rede do vidro. Além disso a energia de ativação $E_\sigma = 0,93 \text{ eV}$ para migração de íons é bastante alta, indicando que σ_{dc} aumenta fortemente com o crescimento da temperatura.

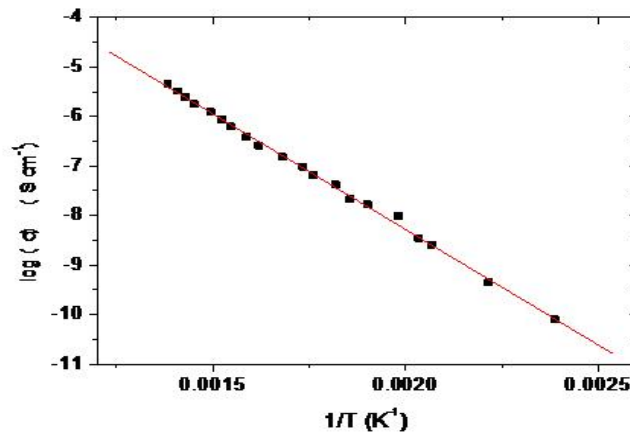


Figura 4.4 Curva de Arrhenius da condutividade dc

O processo de polarização eletrotérmica foi realizado na temperatura de 500 K, com intervalo de voltagem de 200 V a cada 5 minutos até 1,8 KV, com uma condutividade elétrica dc de $5,1 \times 10^{-9} \text{ S cm}^{-1}$. O processo de polarização eletrotérmica foi realizado de acordo com o programa resumido na figura 4.5, também monitorando a corrente térmica durante o tratamento. Integrando a corrente a partir da figura 4.5, a carga elétrica aplicada durante o processo resulta

no valor de densidade de carga $1,4 \text{ Ccm}^{-2}$, correspondendo a carga de tantos íons de K^+ como aqueles contidos na camada depleção, formada após o processo de polarização, com cerca $10 \mu\text{m}$ espessura.

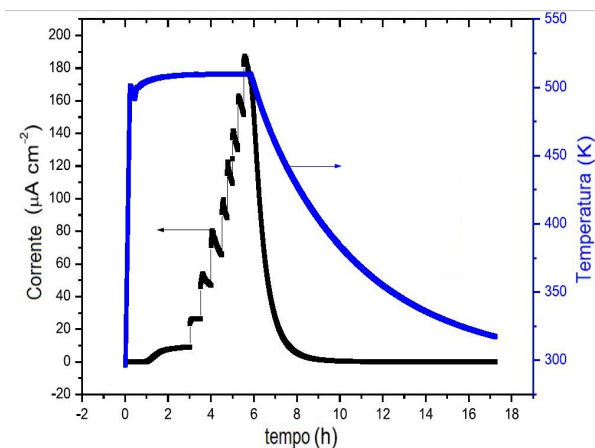


Figura 4.5 Evolução temporal da corrente durante o processo de polarização

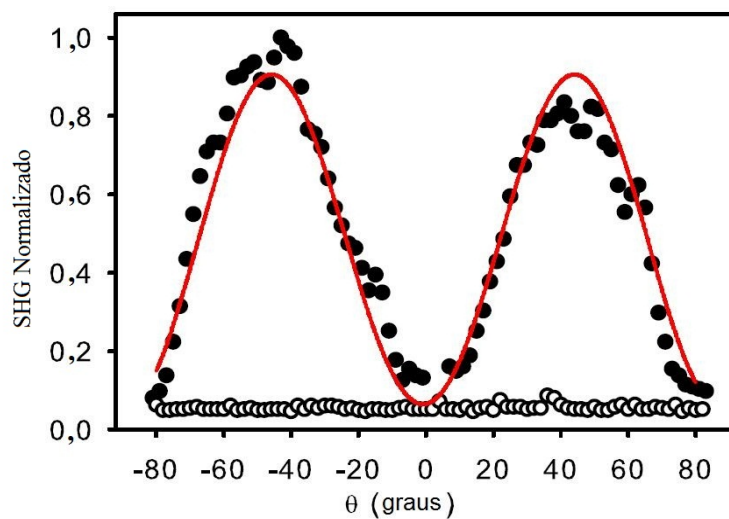


Figura 4.6 Padrão de Franjas de Maker dentro (círculos cheio) e fora (círculos vazio) da área do eletrodo. A curva representa o ajuste dos dados experimentais por meio da equação 4.5

A figura 4.6 mostra o padrão da franjas de Maker (círculos fechados) dos vidros após o processo de polarização térmica e o ajuste teórico da curva realizado de acordo com a equação 4.5.

Valores de d_{33} e L_{NL} são $3,9 \text{ pm/V}$ e $8,0 \text{ }\mu\text{m}$ foram encontrados. Na figura 4.6, os dados coletados fora da área do eletrodo são também reportados (círculos vazios), mostrando que não há nenhuma geração de segundo harmônico. Para verificar onde a camada ativa é localizada, nós medimos o sinal de segundo harmônico como função da intensidade de bombeamento depois da remoção mecânica de cerca de $20 \text{ }\mu\text{m}$ de material da superfície da amostra no lado do cátodo ou ânodo depois do tratamento de polarização. A evidência da localização da camada ativa abaixo da região anódica é dada na figura 4.7, onde os círculos vazios e preenchidos representam a geração de segundo harmônico depois de removida a superfície anódica e catódica, respectivamente.

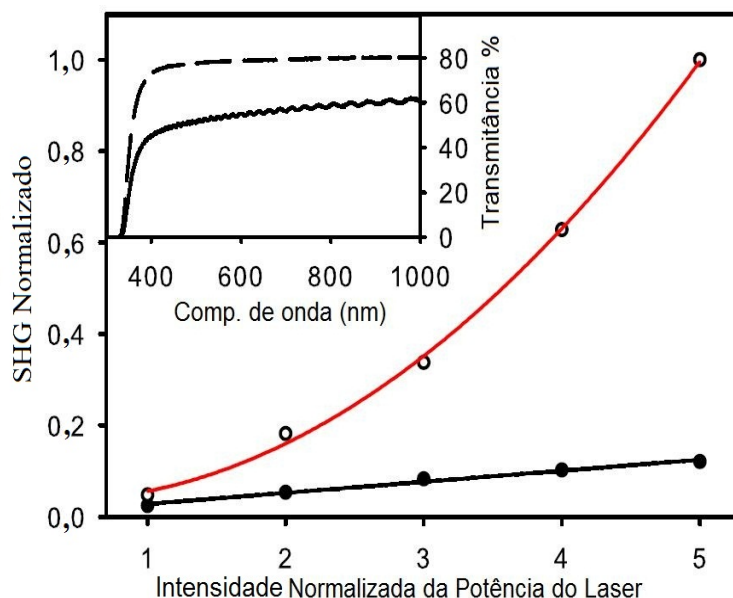


Figura 4.7 SHG como função da Intensidade do laser de bombeamento (normalizado ao valor mínimo) depois da remoção mecânica da superfície de cerca de $20 \mu\text{m}$, do lado do ânodo (círculos cheios) e cátodo (círculos vazios) depois do tratamento de polarização. Na inserção: Espectro de transmitância UV-Visível dentro (linha sólida) e fora (linha tracejada) da região do eletrodo

A formação de uma camada, na área em que se realizou a polarização, com propriedades ópticas diferentes em relação ao material não tratado foi analisada através do espectro de absorção óptica. A inserção na figura 4.7 apresenta as propriedades de transmissão óptica realizadas dentro e fora da região em que se realizou o processo de polarização. Embora a transmissão seja

reduzida por uma moderada opalescência da região tratada, existe uma significativa modulação referente a interferência do filme fino. Modelando o padrão periódico como interferência do tipo de Fabry-Perot podemos deduzir a espessura d da camada a partir do espaçamento entre as ondulações pela equação [96]:

$$T \propto \exp \left[i \cdot \left(\frac{2\pi}{\lambda} \right) 2dn \right] \quad (4.6)$$

De acordo com a equação 4.6 a espessura d apresenta o valor de $5,5 \mu m$, que é da mesma ordem de magnitude que o valor de L_{NL} obtido pelo ajuste da curva das Franjas de Maker. A característica estrutural da camada ativa formada depois do tratamento de polarização foi estudada por espectroscopia Raman. A confocalidade foi explorada para coletar espectros em diferentes profundidades a partir da superfície anódica (figura 4.8).

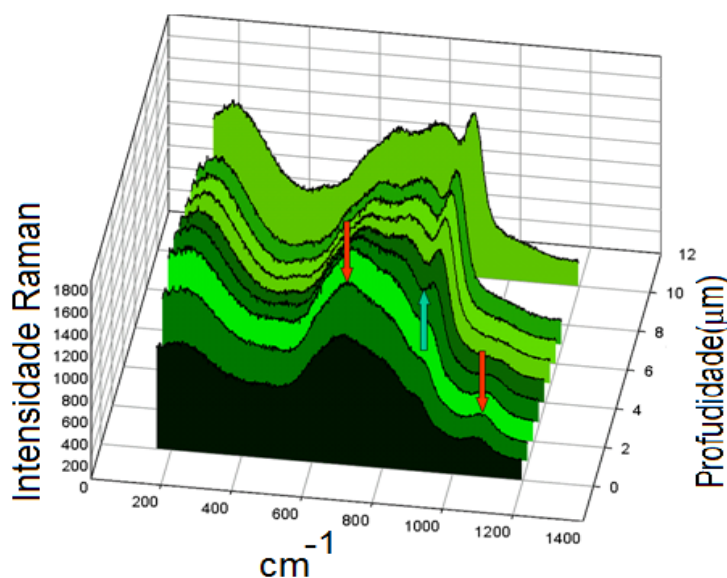


Figura 4.8 Evolução do espectro Raman em diferentes profundidades a partir da superfície do ânodo da amostra após a polarização eletrotérmica

A figura 4.9 (esquerda) resume a análise Raman, que mostra a evolução estrutural da camada ao longo do eixo da amostra (linha sólidas), comparado com o espectro da região não-polarizada (linha tracejada). É evidente uma grande diferença entre o espectro Raman na super-

fície tratada e a o espectro sobre a superfície anódica. De fato, o espectro da região polarizada exhibe três bandas largas que estão no intervalo: $650 - 720 \text{ cm}^{-1}$, $770 - 850 \text{ cm}^{-1}$ e $870 - 910 \text{ cm}^{-1}$. A última banda tem a maior intensidade relativa e está relacionada aos modos de vibração, dos octaedros de NbO_6 , altamente distorcidos tendo pelo menos um terminal da ligação Nb-O apontando para um íon modificador [97]. As bandas Raman de menor frequência estão relacionadas aos modos de vibração do octaedro de NbO_6 com um menor grau de distorção. A estrutura localizada cerca de 810 cm^{-1} é devida ao octaedro de NbO_6 partilhando um canto com pelo menos um outro octaedro de NbO_6 . A estrutura localizada em $\approx 690 \text{ cm}^{-1}$ é devida ao octaedro de NbO_6 sem oxigênios não ligados.

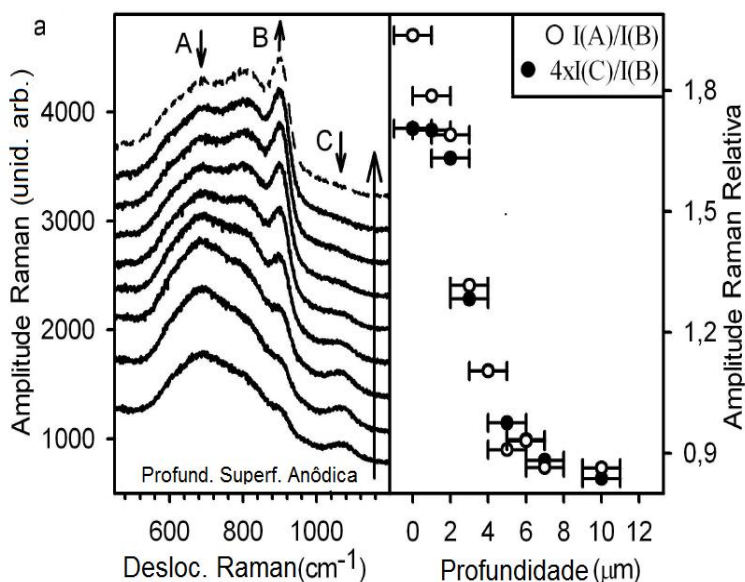


Figura 4.9 (À Esquerda) Evolução do espectro Raman ao longo do eixo da amostra a partir da superfície anódica em direção ao interior do vidro (linhas solidas) e o espectro fora da região tratada (linha tracejada). (À Direita) A intensidade relativa da estrutura A em 690 cm^{-1} (círculos vazios) e a estrutura C em 1065 cm^{-1} (círculos cheios) normalizadas ao pico B em 896 cm^{-1}

Em contrapartida, o espectro Raman da superfície anódica da estrutura localizada em 690 cm^{-1} se torna o mais importante e uma nova banda aparece em 1065 cm^{-1} . Esta banda está fora do intervalo de frequências do Nióbio e está relacionada com o alongamento da ligação Si-O do tetraedro do SiO_4 [97, 98]. Indo desde a superfície anódica em direção ao interior da

amostra, o espectro gradualmente muda, mostrando um incremento da estrutura em 896cm^{-1} e um decremento das bandas em 690cm^{-1} e 1065cm^{-1} . A intensidade relativa das componentes em 690 e 1065 cm^{-1} com relação ao pico em 896 cm^{-1} pode ser representada em função da profundidade para se obter uma estimativa da espessura da camada modificada. Os resultados analisados são mostrados no lado direito da Fig. 4.9, mostrando um perfil gradual com cerca de $7\mu\text{m}$ de espessura.

4.5 Discussão

Alguns fatos podem ser marcados como relevantes a partir dos resultados descritos:

- A não-linearidade óptica da amostra $23\text{K}_2\text{O}-27\text{Nb}_2\text{O}_5-50\text{SiO}_2$ submetida à polarização eletrotérmica, caracterizada pelo valor d_{33} e a espessura não-linear L_{NL} , é comparável com os valores mais altos já encontrados em vidros submetidos ao tratamento de polarização.
- A não-linearidade óptica é relacionada às modificações estruturais dentro do material amorfo;
- Às modificações estruturais segue-se um processo de transporte de cargas com um deslocamento total de cargas consistente com o número de íons alcalinos contidos em uma camada de deficiente de íons positivos da mesma ordem da camada não-linear.
- O material mantém a estrutura vítrea depois do tratamento de polarização.
- A não-linearidade observada é estável depois de alguns meses do processo de polarização.

Essas características leva-nos a dedicar atenção para o mecanismo de transporte de carga durante o tratamento de polarização, bem como as modificações estruturais do material, de modo

a esclarecer as possíveis origens da não-linearidade induzida por polarização eletrotérmica nas amostras investigadas. Primeiro, temos que examinar o efeito real do campo aplicado, considerando a eficiência da injeção de cargas a partir dos eletrodos. Desde que os eletrodos de aço inoxidável reduz fortemente a possibilidade de injeção iônica, então o processo de polarização, no nosso caso é apenas capacitivo e toda a corrente ou maior parte dela produz acúmulo de carga. A corrente, sustentando por portadores de cargas pré-existentes, decai exponencialmente no tempo. Os principais portadores de cargas durante a polarização eletrotérmica nos óxidos investigados são íons móveis de K^+ que vão em direção para o interior do vidro a partir do ânodo, produzindo uma camada deficiente de íons positivos de K^+ sobre a superfície do ânodo. Esta camada de depleção, similar para outros vidros com tratamento de polarização eletrotérmica, é responsável pela não-linearidade óptica de segunda ordem induzida pelo tratamento. A espessura, a espessura dessa camada depende da composição do vidro, bem como da condição de polarização, e pode atingir vários μm [99]. No nosso caso, a espessura é diretamente medida pela técnica de Franjas de Maker (cerca de $8\mu m$ a partir dos dados na figura 4.6), e é consistente com a análise da interferência óptica ($5,5\mu m$ a partir da figura 4.7) e com o valor de $7\mu m$ da camada modificada estruturalmente, evidenciada a partir das alterações do espectro Raman confocal, mapeada a partir da superfície anódica para o interior da amostra (fig. 4.9). Esses dados indicam que a não-linearidade induzida por polarização é consequência das fortes mudanças estruturais no vidro ao longo da camada de $7\mu m$ de espessura. Tanto a interpretação das mudanças no espectro Raman e o valor da corrente de polarização calculada (que corrobora com a carga total de todos íons móveis K^+ contidos num volume igual ao valor estimado da camada modificada) leva a propormos que o processo de polarização cria uma camada de depleção K^+ com uma consequente modificação da estrutura do óxido.

Antes de discutirmos a fonte da não-linearidade óptica de segunda ordem a partir de tal camada, temos que justificar o processo de depleção olhando para um sustentável mecanismo de transporte. De fato, em um vidro com um número de portadores de carga da ordem de 10^{22}

cm^3 , a depleção alcalina não pode ocorrer sobre tal escala sem uma compensação de carga, como reportado em [100]. De acordo com a referência [100] foi encontrado no vidro, após o tratamento de polarização uma camada com ausência de íons de Na^+ com cerca de $1,5 \mu\text{m}$ de espessura e foi demonstrado que ela poderia ser menor que 10 nm sem compensação de carga. A necessidade da compensação de carga também foi levantada por outros autores [100, 79, 101] que consideraram a hipótese da existência de íons livres móveis de O^{-2} no vidro seguindo a evolução do oxigênio no ânodo, embora essa migração seja um tanto improvável nos vidros. Outros mecanismos de compensação de carga foram propostos, como a injeção de prótons.

Uma possível consideração pode ser desenhada se lembrarmos da regra estrutural de íons alcalinos em vidros, seus possíveis sítios dentro da estrutura e o consequente efeitos sobre o grau de coordenação da rede. Cátions nos vidros são distribuídos nos intertícios da rede e eles tanto modificam tal rede, pela quebra de sua conectividade, produzindo átomos de oxigênio não ligados, ou eles compensam a carga negativa de algumas unidades estruturais como $[\text{AlO}_{4/2}]^-$, $[\text{NbO}_{6/2}]^-$ ou $[\text{BO}_{4/2}]^-$.

Acredita-se geralmente que os cátions alcalinos móveis para uma alteração ou compensação de posições podem-se mover ao longo de caminhos de percolação através da rede, saltando entre as posições praticamente equivalentes, com uma dependência da temperatura de Arrhenius da condutividade. A migração de cátions deixa um excesso de carga negativa que impulsiona as mudanças estruturais da rede aniônica do vidro. Essa modificação estrutural poderá se tornar irreversível se uma compensação de carga ocorrer. No nosso caso, as mudanças estruturais são verificadas pelo espectro Raman na figura 4.9. Efeitos similares foram observados também por Carlson e colaboradores por espectros de reflexão infra-vermelho em vidros de silicato com chumbo-alcalino [101]. Eles observaram que a superfície deficiente de íons do ânodo foi mais polimerizada que a superfície não polarizada e, aquecendo o vidro por 1 h em 600°C , eles observaram uma cristalização da superfície exceto para a área polida. Este último fato evidencia o alto cruzamento da área polida e indica que a polarização induzida por mudanças estruturais

são duradouras ao aquecimento [101]

Notamos que a diminuição da corrente elétrica, geralmente observada durante o processo de polarização, é apenas parcialmente causado pelo acúmulo de cargas, uma vez que está relacionada principalmente ao aumento da resistência elétrica da camada com ausência de íons positivos, que também podem ultrapassar em várias ordens de magnitude [100, 101]. Este incremento da resistência pode ser relacionado portanto a diminuição da concentração de portadores de cargas (íons alcalinos) quanto ao incremento da rede de vidros com intercruzamento. As considerações acima, fornecem algumas sugestões sobre as relações do papel dos íons alcalinos sobre as mudanças na rede e as mudanças estruturais decorrentes da remoção de alcalinos da camada com insuficiência de cátions, que podem ser elaborada a partir do trabalho de Greaves e Ngai [102, 103] em que eles sugerem que o hopping de íons alcalinos em vidro de silicatos é associado com uma mudança na vizinhança das configurações NBOs e BOs. Especificamente, dois átomos de oxigênio próximos podem mudar seu papel sem mudar suas posições como mostrado no esquema da figura 4.10. Esse mecanismo de comutação da ligação de NBO-BO foi proposto ocorrer na fusão, em vidros com temperaturas abaixo de T_g e mais recentemente no modelo de migração de íons em vidros [104, 105]. Seguindo esta abordagem, os NBOs se movem aleatoriamente em um vidro de óxido por meio da comutação da ligação NBO-BO causados por flutuações térmicas, permitindo que íons alcalinos se movam para novas posições onde a compensação de carga é dada próximo ao NBO, sem qualquer tipo de transporte real de átomos de oxigênios no processo de troca da ligação NBO-BO [106, 107]. No entanto, todo o processo, devido ao desaparecimento das ligações NBO na camada deficiente de cátions e o consequente aumento da ligações cruzadas, é equivalente a uma migração de oxigênio compensando a carga de potássio.

De acordo com esta visão, o sistema submetido a um processo de polarização não pode ser considerado como uma simples célula eletrolítica e o vidro não pode ser tratado como uma simples solução eletrolítica. Em particular, a corrente elétrica produz transformações no vidro,

que são muitas vezes mais que a construção de carga espacial. Quando cátions alcalinos se afastam do ânodo para o interior da amostra, a rede aniônica de átomos de oxigênio na camada de depleção alcalina transforma-se cada vez mais devido a menor quantidade de ligações NBOs. O decremento das contribuições de não ligados em ligações do tipo NB-O no espectro Raman apresentando na figuraç 4.9 confirma este modelo, que também explica a mudança da resposta elétrica. Os nossos resultados sobre a diminuição das contribuições da ligações Nb-O no espectro Raman da camada anódica suporta esse modelo, o que também explica a mudança da resposta elétrica. Quando o processo de polarização procede, a concentração de alcalinos na camada próxima ao ânodo diminui gradualmente e incrementa ligações inter-cruzadas gerando a uma maior resistência elétrica [100]. Como consequência, todas as quedas de tensão ocorrem nesta camada de depleção alcalina e todas as mudanças estruturais são produzidas nesta camada.

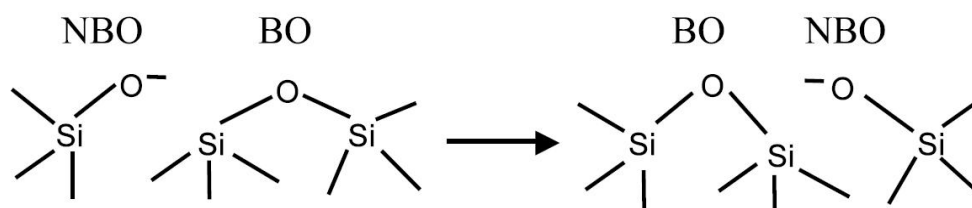


Figura 4.10 Esquema do mecanismo de comutação de oxigênios ligados e não ligados (NBO-BO)

Este ponto de vista está de acordo com as observações de Ziemath e colaboradores [108] que encontraram grandes mudanças na superfície anódica somente comparando o espectro de refletância no infravermelho da superfícies anódica, catódica e sem tratamento de polarização do vidro. O incremento do grau de polimerização da rede aniônica do vidro é às vezes o ponto de partida para adicionais e drásticas mudanças estruturais com a separação de fase [109, 110]. An e colaboradores [110] reportaram a separação de fase que estabiliza a não-linearidade óptica de segunda ordem do vidro com tratamento de polarização eletrotérmica e retarda a sua perda em caso de tratamento térmico. No nosso vidro de nióbio-silicato de potássio o tratamento de polarização produz uma evidente mudança estrutural no vidro sobre a superfície anódica

(figura 4.9). A partir do interior do vidro em direção à superfície anódica a intensidade das bandas em 690 cm^{-1} e 1065 cm^{-1} aumenta indicando que octaedro NbO_6 completamente coordenados são formados justamente com SiO_4 . O incremento do octaedro NbO_6 inteiramente coordenado, sem oxigênios não-ligados, indica que o vidro é muito modificado como consequência da polarização. Portanto, a migração de íons K^+ induz uma mudança estrutural na camada de depleção com uma diminuição de átomos de oxigênio não ligados, provavelmente relacionada a um mecanismo de comutação da ligação NBO-BO que permite aos íons K^+ moverem-se na direção do campo elétrico.

Com base nesta análise concluímos que, a não-linearidade óptica de segunda ordem que foi observada provavelmente depende de mais um processo, porque o campo elétrico gerado pela camada com deficiência de íons K^+ é acompanhado por mudanças estruturais extrínsecas importantes que podem ter um papel crucial na determinação tanto na grande susceptibilidade não-linear em relação à uma amostra de sílica após um tratamento de polarização e também no tempo de estabilidade do seu valor. Na verdade, de um lado, o reajustamento estrutural na camada de carencia de íons positivos dificulta o caminho de volta para íons K^+ para uma difusão induzida pela redistribuição alcalina na amostra, potencialmente aceitável para fornecer uma contribuição própria para a não-linearidade de segunda ordem do sistema.

4.6 Conclusões

De acordo com a discussão concluímos que os efeitos de polarização em $23K_2O - 27Nb_2O_5 - 50SiO_2$ apresentou uma relevante não-linearidade óptica de segunda ordem que, conforme demonstramos, está relacionada às modificações estruturais resultantes do processo de polarização. Foi mostrado que as mudanças estruturais resultam a partir do mecanismo de transporte de cargas que provoca a reconstrução da rede em uma camada de depleção alcalina com espessura comparável com a camada não-linear. Os dados estruturais e elétricos retratam mecanismos de

polarização diferentes daqueles propostos até agora para materiais baseados em sílica, também explicando a estabilidade observada da não-linearidade induzida por vários meses após a polarização das amostras.

Filmes com Nanopartículas em Vidros de Metais Pesados

5.1 Introdução

Materiais nanoestruturados têm sido extensivamente estudados devido às várias propriedades inerentes às suas dimensões nanométricas. Um interesse particular tem sido dado ao para o desenvolvimento de nanoclusters metálicos, como exemplo, Au, Ag e Cu, embebidos em uma matriz dielétrica, ocasionando altas susceptibilidades de terceira ordem e respostas ultrarápidas [111, 112, 113].

Essas propriedades fazem destes materiais fortes candidatos para futuras aplicações em processamento de sinais tais como limitação óptica [114], sensores catálícos [115] ou outras aplicações baseadas na óptica não-linear [116].

O valor alto da susceptibilidade $\chi^{(3)}$, é devido ao aumento do campo local causado pelas oscilações coletivas de elétrons de condução, conhecido como efeito de plasmon. O comportamento da ressonância de plasmon é altamente influenciado pelo tamanho e forma das nanopartículas, além do tipo do meio hospedeiro, através do confinamento dielétrico [117, 118]. Neste capítulo apresentamos resultados sobre filmes dopados com nanopartículas de cobre e posteriormente filmes dopados com nanopartículas de prata.

5.2 Nanopartículas Metálicas

As propriedades ópticas de nanopartículas metálicas têm atraído a atenção de muitos pesquisadores nos últimos anos. Todavia, o interesse no estudo das propriedades que envolvem a interação da luz com partículas metálicas de dimensões nanométricas não é recente. Elas foram usadas nos campos artístico [119] e da arquitetura [120] para a produção de vidros e cerâmicas coloridas. Um dos exemplos mais famosos é a taça de Lycurgus (figura 5.1), que pode ser observada no Museu Britânico. Ela é um impressionante exemplo (artístico) do uso de nanopartículas embebidas em vidro: o vaso aparece verde quando iluminado por fora (luz refletida), mas em vermelho quando é iluminado por dentro (luz transmitida). Este comportamento peculiar é devido a presença de nanocristais metálicos contendo ouro e prata [121].

Em 1857, Michael Faraday, investigou soluções coloidais aquosas de nanopartículas [122]. No século XVII, foram construídos vidros coloridos e atribuiu-se as cores desses vitrais à presença de ouro metálico em forma coloidal, iniciando com isso as pesquisas científicas em nanopartículas metálicas. Somente, em 1908 este fenômeno foi explicado teoricamente por Mie, que apresentou uma solução para as equações de Maxwell para a absorção e espalhamento da radiação eletromagnética pelas partículas esféricas [117].

A Teoria de Mie descreve o espectro de extinção (extinção = espalhamento + absorção) de partículas esféricas de tamanho arbitrário [117]. Basicamente consiste em calcular o espectro de extinção de um grande número de partículas desde que as seguintes condições sejam satisfeitas: a distância entre as partículas deve ser maior que o comprimento de onda da luz incidente, tal que as esferas espalhem independentemente; as esferas devem estar localizadas aleatoriamente para evitar efeitos de interferência entre as ondas espalhadas pelas diferentes esferas; o tamanho das partículas deve ser menor que o comprimento de onda da luz incidente; e que a função dielétrica do meio material no qual as partículas estão inseridas seja conhecida [123]



(a) Iluminado pelo lado de fora, a taça aparenta ser de cor verde. (b) Iluminada por dentro, a taça se torna vermelha.

Figura 5.1 Um dos primeiros exemplos de materiais dopados com clusters metálicos

De acordo com a teoria de Mie, o coeficiente de extinção, k , para partículas pequenas, é calculado através da seguinte equação [124]:

$$k(\omega) = \frac{18\pi f \epsilon_m^{3/2}(\omega)}{\lambda} \times \frac{\epsilon_2(\omega)}{(\epsilon_1(\omega) + 2\epsilon_m(\omega))^2 + \epsilon_2^2(\omega)} \quad (5.1)$$

onde f é o fator de preenchimento (razão entre o volume ocupado pelas nanopartículas e o volume total da amostra), λ o comprimento de onda da luz incidente (radiação absorvida), $\epsilon_m(\omega)$ a função dielétrica da matriz hospedeira, $\epsilon_1(\omega)$ e $\epsilon_2(\omega)$ são as partes real e imaginária da função dielétrica complexa da nanopartículas, respectivamente, onde ω é a frequência angular da luz incidente nas partículas.

No estudo das propriedades ópticas dos metais, um dos fenômenos mais importantes é a excitação de plasmons. Plasma, assim denominado pela primeira vez por Langmuir (em 1928), é um grande número de íons positivos e elétrons livres com carga total nula. O quanta correspondente a oscilação de plasma é denominado de plasmon [123].

Além da forma e tamanho, a composição das nanopartículas, a função dielétrica do meio

no qual elas estão inseridas, a concentração, o solvente, etc., são igualmente relevantes no estudo da absorção de plasmon superficial de nanopartículas metálicas. A razão disto é que a frequência de oscilação depende dessas grandezas físicas, de tal maneira que quando estas são variadas, mudanças significativas no pico da absorbância máxima e na sua largura a meia altura podem ser observadas. Este fato abre espaço para uma linha de pesquisa bastante promissora que envolve a produção e estudo de novos materiais com características não-lineares, nanodispositivos, elementos ópticos e manipulação das propriedades presentes nas nanoestruturas metálicas [125, 126]. Uma discussão sobre outros modelos teóricos apresentados nos estudos de sistemas nanométricos é apresentada na referência [118].

Como um metal possui um sistema de íons positivos que forma a rede cristalina, e os elétrons da banda de condução estão quase livres para moverem-se, as oscilações plasma podem existir. As propriedades ópticas lineares e não-lineares das nanopartículas metálicas são determinadas pelos plasmons superficiais [126].

No estudo da natureza das propriedades ópticas das nanopartículas metálicas, a técnica de espectroscopia tem sido bastante utilizada. A banda de absorção dos plasmons superficiais, observada no espectro UV-Vis, origina-se, fisicamente, pela oscilação coerente dos elétrons da banda de condução das partículas induzida pela interação com campo elétrico da luz incidente [117, 121, 126].

A figura 5.2 [117, 121] representa esquematicamente esse fenômeno. Quando a radiação eletromagnética incide na nanoesfera metálica induz a formação de dipolos promovendo a polarização da esfera nanométrica. Portanto, no momento em que o campo elétrico atua na nanopartícula a nuvem de elétrons sofre um deslocamento em relação aos núcleos e as cargas positivas agem simultaneamente como uma força restauradora de origem coulombiana fazendo com que os elétrons oscilem coerentemente (figura 5.2) [121].

Quando a frequência do fóton incidente entra em ressonância com a oscilação coletiva dos elétrons de condução ocorre forte absorção. Isto pode ser observado no espectro de absorção

linear obtido na região do UV-Vis. A ressonância de plasmons superficiais é assim denominada para distingui-la da excitação de plasma que pode ocorrer no metal estendido ou em algumas superfícies metálicas [117].

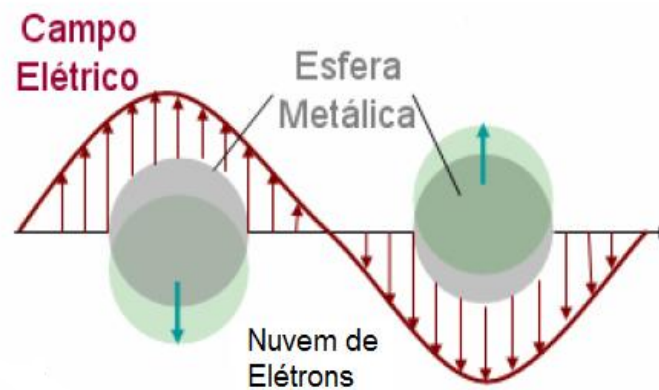


Figura 5.2 (a) Desenho esquemático da interação da radiação eletromagnética com uma nanoesfera metálica. (b) Demonstração esquemática da oscilação de plasmon para uma esfera, mostrando o deslocamento da nuvem de elétrons de condução relativo ao núcleo [117, 121]

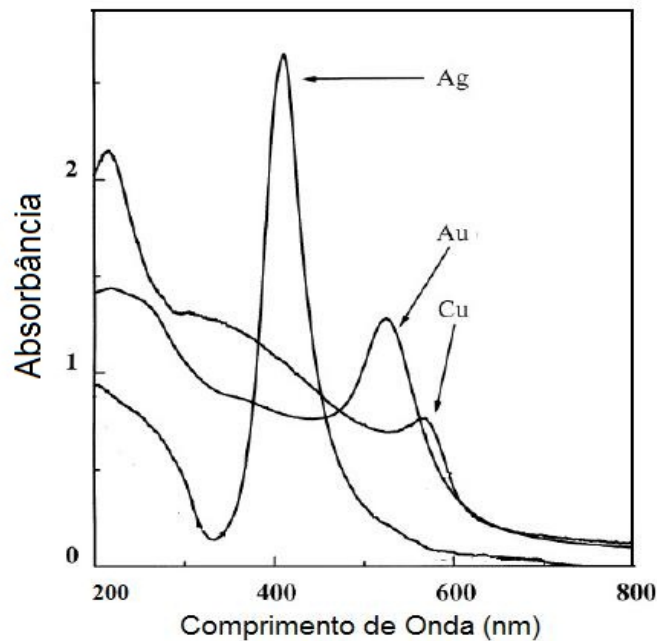


Figura 5.3 Espectro óptico do ouro, cobre e prata demonstrando a presença de bandas de absorção.

Devido à presença de elétrons livres na banda de condução em metais como Au (Ouro), Ag (Prata) e Cu (Cobre) dentre outros as oscilações de plasmon superficial são comumente observadas nestes elementos. Estes metais exibem bandas de absorção bem definidas, localizadas na região visível do espectro [127, 121], como podemos observar na figura 5.3. A forte dependência das propriedades ópticas em relação à forma e tamanho das nanopartículas são características que torna estes materiais interessantes do ponto de vista científico e em aplicações. Por exemplo, o ouro em dimensões macroscópicas apresenta cor amarelada, já os filmes finos desse mesmo metal, apresentam a cor azul quando observada à luz transmitida. Quando o tamanho das nanopartículas é reduzido para cerca de 3 nm, a cor azul muda uniformemente para laranja, passando por vários tons de rosa e vermelho. Esses efeitos resultam das mudanças na ressonância de plasmon superficial [121].

Nanopartículas em geral exibem uma ampla variedade de propriedades elétricas e ópticas devido aos efeitos quânticos e aos efeitos de superfície das nanoestruturas. Neste contexto, materiais dopados com metais nobres exibem uma grande susceptibilidade não-linear e rápida reposta não-linear. Assim esses materiais, por exemplo, são considerados muito promissores para chaveamento totalmente óptico na região de terahertz [128].

5.3 Filmes PbO-GeO₂

Vidros com óxidos de metais pesados (OMP) são de grande interesse para aplicações fotônicas porque eles apresentam pequena absorção no visível e no infravermelho próximo, tem pequena energia de fônons, e apresentam um valor alto na resposta óptica não-linear. Consequentemente, vidros óxidos de metais pesados foram estudados por muitos grupos que evoluíram sua performance para fotônica como discutido no capítulo anterior. As características das amostras podem ser melhoradas mudando suas composições ou pela introdução de nanopartículas. Um vidro com óxidos de metais pesados de interesse é baseado na composição PbO-GeO₂ que é

muito estável e resistente à umidade [129, 130, 131, 132].

Recentemente, filmes de óxido de chumbo-germanato (LGF) foram preparados a partir de alvos de PbO-GeO_2 pelo método de "sputtering" de Radio Frequência. Não-linearidades gigantes de origem eletrônica foram caracterizadas para as excitações em 1064 e 532 nm com pulsos de 80 ps. Os índices de refração não-linear $n_2 \simeq 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{W}$ e coeficiente de absorção não-linear de $10^2 < \alpha_2 < 10^3 \text{ cm/GW}$ foram medidos [133]. Os parâmetros não-lineares dos filmes foram também caracterizados pela técnica de TM-EZScan no regime de 150 fs usando um laser operando em 800 nm. Uma resposta não-linear ultra-rápida foi determinada correspondendo a $n_2 \simeq 2 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{W}$ e $\alpha_2 \simeq 3 \times 10^3 \text{ cm/GW}$.

Neste trabalho, nós reportamos experimentos em filmes de óxido de chumbo-germanato contendo nanopartículas de cobre (Cu) e óxido de cobre (Cu_2O) produzidos no Laboratório de Vidros e Datação da Faculdade de Tecnologia de São Paulo, CEETEPS/UNESP, sob coordenação da professora Luciana Kassab. As mudanças introduzidas no procedimento de fabricação do filmes e a contribuição originada pelas nanopartículas incrementa o valor de n_2 e reduz α_2 por uma ordem de magnitude. Portanto, o indicador de mérito $n_2/\lambda \alpha_2$ foi melhorado por mais de duas ordens de grandeza de com relação aos LGF sem nanopartículas de Cu.

5.4 Procedimento Experimental e Resultados

Os filmes foram fabricados a partir de alvos preparados, pela fusão de $59\text{PbO} - 40\text{GeO}_2 - 1\text{Cu}_2\text{O}$ com pureza de 99,999 % em um cadinho de alumínio em 1050°C por 1h. No processo de fusão, o Cu_2 dissocia segundo a equação $\text{Cu}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Cu}^+ + \frac{1}{2}\text{O}_2$ porque Cu_2O é instável em altas temperaturas. Os vidros obtidos foram "quenched" no ar, em um molde de grafite aquecido, e submetidos a tratamento térmico por 1h em 420°C . Mais tarde, as amostras foram resfriadas para temperatura ambiente dentro do forno. Alvos com 3 cm de diâmetro e 0,4 cm de espessura foram obtidos.

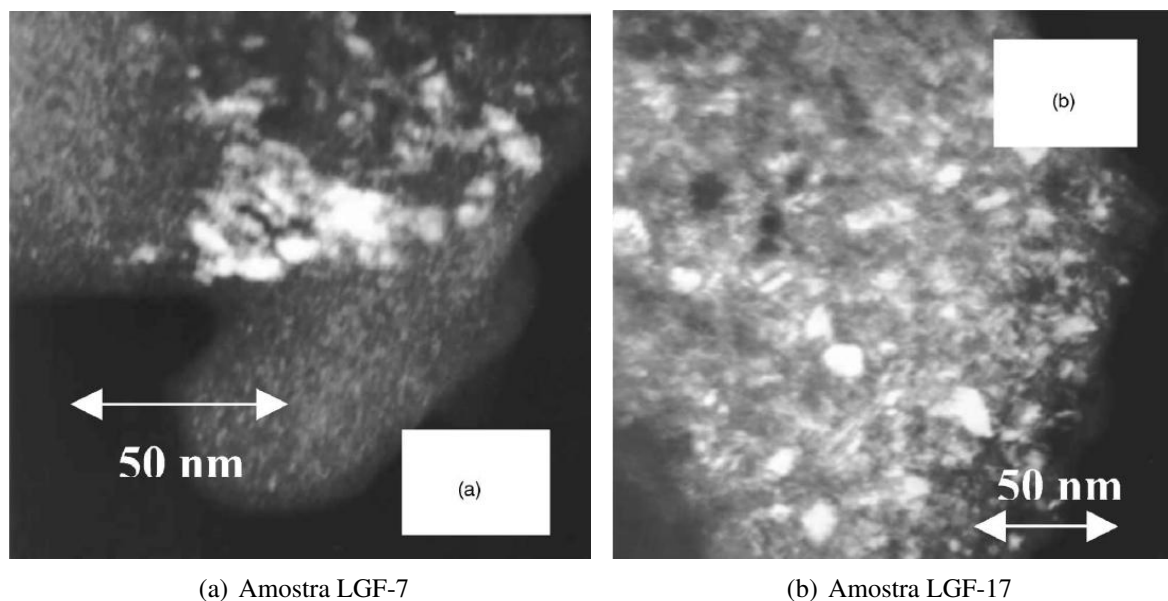


Figura 5.4 Imagem de microscopia eletrônica de Transmissão

Os filmes foram depositados sobre um substrato de sílica através do método de "sputtering" de radio frequência (14 MHz). A atmosfera de plasma de Argônio foi usada em 5,5 mTorr antes da deposição, a pressão base foi 0,1 mTorr para minimizar a presença de contaminação. A potência de rádio frequência foi menor que 50 W para prevenir a perda dos alvos. Os filmes foram submetidos a tratamento térmico no ar, em 420 °C, para reduzir termicamente os íons Cu^+ , obtidos no processo de fusão, para nuclear as nanopartículas. O alto valor do redox de $\text{Cu}^+/\text{Cu}^0(0,52\text{V})$ favorece este processo. Um modelo matemático descrevendo a formação de nanopartículas CuO em vidros dopados com óxido de metais pesados não está disponível entretanto [134]. Filmes com espessura de 220 nm com alta aderência ao substrato e alta resistência mecânica foram obtidos.

Nos experimentos para medidas de parâmetros ópticos não-lineares foi usada a técnica TM-EZ Scan, descrita no capítulo 1. O laser de Titânio-Safira com 800 nm de comprimento de onda, 150 fs de largura e 76 MHz de taxa de repetição foi usado. O feixe do laser foi focalizado sobre o filme por meio de uma lente com 10 cm de distância focal, e a intensidade incidente no ponto focal foi de 2,7 GW/cm². Na Figura 5.4 apresentamos a microscopia de transmissão eletrônica

das amostras LGF-7(LGF-17), após um tratamento térmico durante 7h (17h), obtido com um microscópio eletrônico de transmissão de 100 kW. Nanopartículas isoladas e agregadas com diferentes formas e dimensões no intervalo de 1 a 15 nm podem ser observadas. O diâmetro médio das nanopartículas é 2 nm e a largura do tamanho de distribuição é aproximadamente 1 nm. Na Figura 5.5 apresentamos o espectro de absorção das amostras, onde observamos uma banda centralizada em 450 nm que é visualizada claramente e uma banda muito fraca em 580 nm. Esta banda em 580 nm é devida à ressonância de plasmon das nanopartículas de Cu. A pequena amplitude é devida à pequena espessura do filme. A grande largura de banda é devido à variedade de tamanhos de nanopartículas e grande taxa de relaxação de portadores. A banda em 450 nm, atribuída as partículas de Cu_2O , está em acordo com as referências [135, 136, 137].

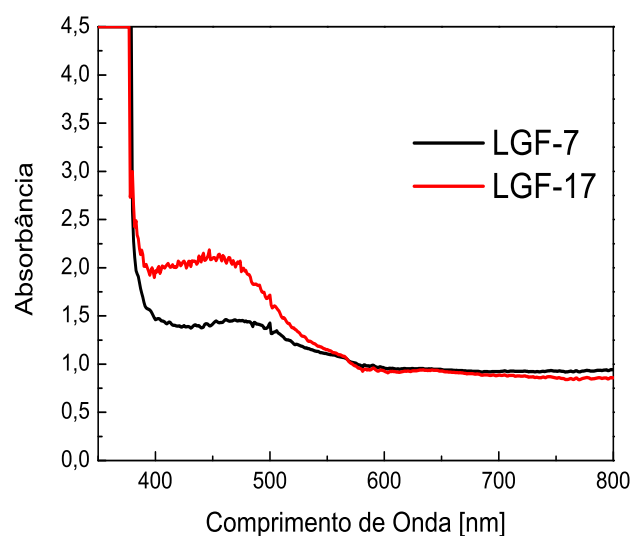


Figura 5.5 Espectro de absorção das amostras LGF-7 e LGF-17

5.5 Discussão

As figuras 5.6(a) e 5.7(a) mostram o perfil típico obtido com a técnica TM-EZ Scan. Um pico (vale) antes (depois) do ponto focal ($z=0$) indica autofocalização (desfocalização). O valor de delta pico vale ($\Delta_{p,v}$) para $t=0$ permite o cálculo de n_2 da parte eletrônica, onde usamos o valor de $S=0,98$. Os valores obtidos para n_2 foram $(6,3 \pm 0,7) \times 10^{-12} \text{cm}^2/\text{W}$ (LGF-7) e $(7,0 \pm 0,7) \times 10^{-12} \text{cm}^2/\text{W}$ (LGF-17). Os valores de α_2 são determinados pela medida do delta pico-vale $\Delta_{p,v}$ na configuração de fenda aberta. Entretanto, no presente experimento, a absorção não-linear foi menor do que o valor mínimo que nossa configuração permite medir, 660 cm/GW, por causa da pequena espessura do filme. Observamos que em experimentos com amostras maciças [15], o valor mínimo de α_2 que poderia ser medido usando a mesma configuração é 0,01 cm/GW. O comportamento da transmitância do pico e do vale como função em função do tempo é apresentado nas figuras 5.6(b) e 5.7(b) como resultado das medidas de TM-EZscan. A ausência de cruzamento entre as curvas correspondentes nas posições pré-focal e pós-focal indica que a influência dos efeitos acumulativos é pequena. As linhas sólidas foram obtidas pelo procedimento desenvolvido no capítulo 1

Os resultados podem ser comparados com dados apresentados na Tabela 5.1. Observamos que os indicadores de mérito $n_2/\lambda\alpha_2$ apresentados aqui são melhores do que os obtidos para LGFs sem nanopartículas metálicas [138]. Os resultados também são ótimos quando comparados aos resultados obtidos em 532 nm [133]. Também observamos que LGFs com nanopartículas são competitivos com filmes $\text{Bi}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ and $\text{Bi}_{3,25}\text{La}_{0,75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ [139, 140]. Entretanto, nós enfatizamos que α_2 pode ser muito menor que 660 cm/GW por causa da sensibilidade limitada pela configuração experimental. Por exemplo, se nós calcularmos o indicador de mérito usando o valores de α_2 determinados para uma amostra maciça, ($\leq 0,1 \text{ cm/GW}$) [141], encontraremos valores que indicam que os LGFs apresentam um grande potencial para chaveamento totalmente óptico.

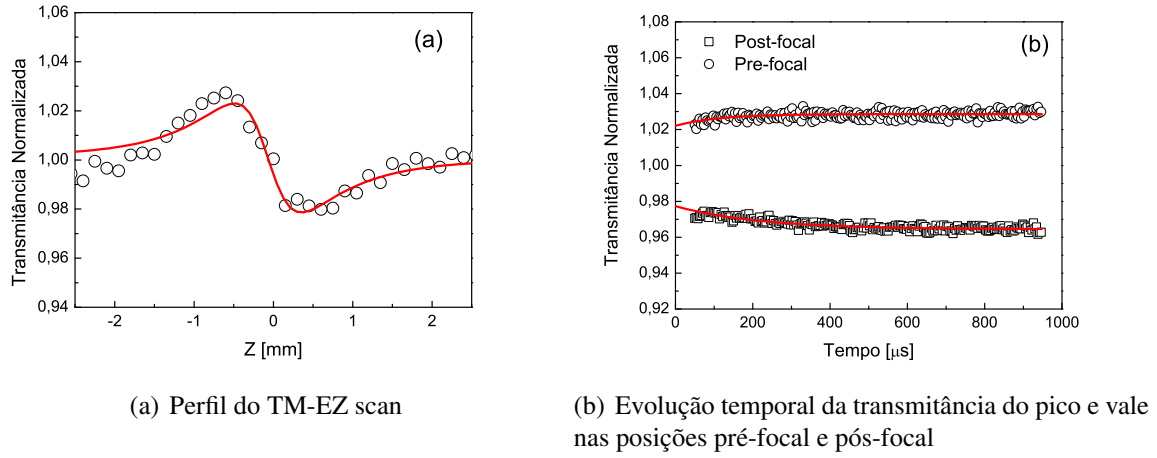


Figura 5.6 Amostra LGF-7

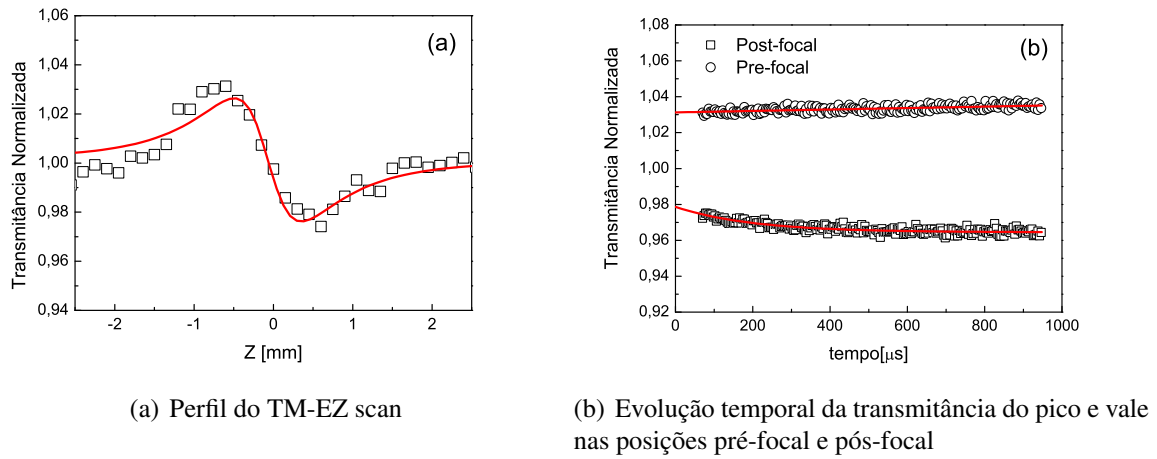


Figura 5.7 Amostra LGF-17

Amostras	λ (nm)	Dur. do Pulso	n_2 (cm^2/W)	α_2 (cm/GW)	$n_2/\lambda \alpha_2$	Ref.
PGO filme	1064	15 ps	6×10^{-12}	200	$2,8 \times 10^{-1}$	[133]
PGO filme	532	15 ps	6×10^{-12}	1200	$9,4 \times 10^{-2}$	[133]
PGO filme	800	150 fs	$2 \pm 1 \times 10^{-13}$	$3 \pm 1 \times 10^{-3}$	$8,3 \times 10^{-4}$	[138]
PGO filme com nanopartículas de Cu e Cu_2O	800	150 fs	$6,3 \times 10^{-12}$	<660	$> 1,2 \times 10^{-1}$	
$Bi_2Nd_2Ti_3O_{12}$	532	35 ps	7×10^{-10}	$3,1 \times 10^4$	$4,0q \times 10^{-1}$	[139]
$Bi_{3,25}La_{0,75}Ti_3O_{12}$	532	35 ps	$3,1 \times 10^{-10}$	3×10^4	$1,9 \times 10^{-1}$	[140]

Tabela 5.1 Parâmetros não-lineares de terceira ordem dos filmes estudados e resultados de outras referências para comparação

O comportamento não-linear do LGFs contendo nanopartículas de Cu e Cu_2O foi caracterizado em 800 nm. O uso da técnica de TM-EZ Scan permite a determinação do índice de refração não-linear atribuído aos efeitos eletrônicos. Crescimento de duas ordens de grandeza no coeficiente de mérito $n_2/\lambda\alpha_2$ foi obtido em comparação com filmes sem nanopartículas de cobre.

5.6 Filmes com nanopartículas de Prata

Nesta secção, discutimos sobre o estudo do índice de refração não-linear n_2 , em filmes finos dopados com nanopartículas de prata produzidos no Departamento de Engenharia Química e Ciência de Materiais do Politécnico de Torino-Itália sob coordenação da Professora Mônica Ferraris. Os filmes foram preparados por co-sputtering de rádio frequência (RF). Os estudos foram realizados no regime de femtosegundos com excitação em 800 nm. Utilizamos a técnica de Varredura Z com eclipse com controle de efeitos térmicos (TM-EZ scan) e foram observados grandes valores de índice de refração não-linear.

Filmes finos dopados com nanoclusters metálicos foram depositados sobre substratos de sílica (infrasil) em dois passos consistindo de: (a) filmes depositados por co-sputtering RF (Microcoat MS450) de Ag juntamente com sílica sobre o substrato de sílica (Infrasil), b) subsequente tratamento térmico por 1 hora em um forno em ambiente de ar. Os alvos de metal-sílica foram presos em placas metálicas, com um diâmetro de 10 mm, sobre alvo de superfície de sílica. O processo de deposição é detalhado em [142]. Duas amostras com substrato de Infrasil foram preparadas: Ag1, tratamento térmico de 1 hora em 750 °C; Ag8, 8 horas em 650 °C. Um terceira amostra Ag20 sobre um substrato de Pirex foi aquecida por 20 horas em 650 °C. O processo de aquecimento foi realizado em ambiente atmosférico e as amostras apresentam espessura de 1 μm .

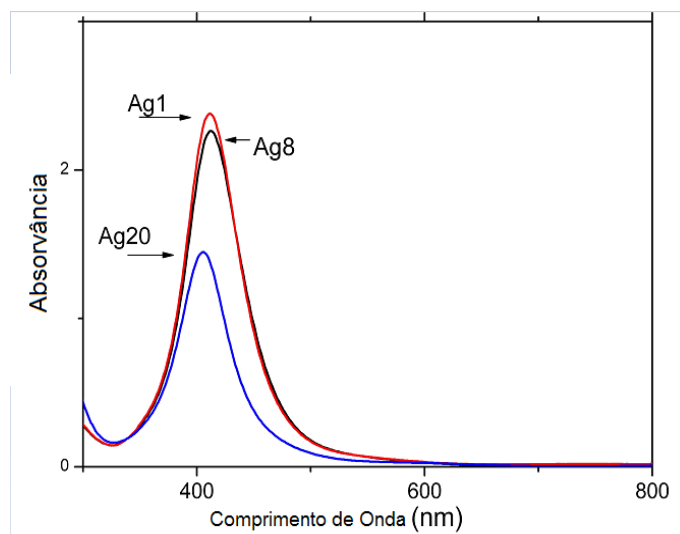


Figura 5.8 Espectro de absorção das amostras estudadas mostrando a ressonância de superfície de plasmon, característica de nanopartículas de prata.

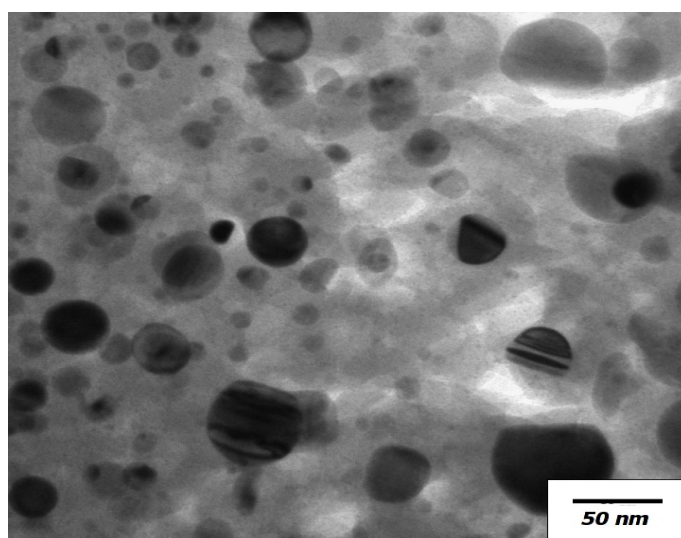


Figura 5.9 Imagem TEM de nanopartículas de prata depositadas sobre sílica para Ag8.

O espectro de absorção linear óptico medido entre 300 nm e 800 nm é apresentado na figura 5.8, de modo que é possível observar um pico de absorção devido a ressonância de plasma de superfície em torno de 400 nm. Como já discutido anteriormente a ressonância de plasma das nanopartículas depende do tamanho e da matriz na qual o filme é depositado; por isso observamos a diferença na figura 5.8. Um microscópio eletrônico de alta resolução

TECNAI SuperTWIN FEG (200 kV) equipado por Quanta 3D Focus Ion Beam foi usado na produção das imagens de microscopia das amostras e é apresentada na figura 5.9 com uma distribuição de tamanho típica do diâmetro das nanopartículas no intervalo de 5-50 nm.

5.7 Resultados

Nestas amostras medimos o índice de refração por meio da técnica TM-EZ scan, com intensidade de pico $I = 2,5 \text{ GW/cm}^2$. Uma amostra de sílica com índice de refração não-linear de $2,2 \times 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{GW}$ foi usada como referência. A figura 5.10 mostra a evolução temporal do sinal TM-EZ Scan nas posições pré- e pós-focal da amostra Ag8, e a mesma medida para uma placa de quartzo de 1 mm é apresentada na inserção da figura. As linhas sólidas são o melhor ajuste para curvas obtidas usando o procedimento do capítulo 1. O cruzamento das curvas de evolução temporal para o filme de prata indica a presença de não-linearidades cumulativas e efeitos térmicos, enquanto que a amostra de quartzo apresenta somente uma não-linearidade de origem eletrônica neste comprimento de onda (800 nm). A figura 5.11 mostra o perfil do sinal da Varredura Z em diferentes tempos para o filme Ag8. Extrapolando as curvas de evolução temporal para $t=0$ encontramos uma curva que nos informa somente a não-linearidade eletrônica e com uma transmitância normalizada pico-vale de 0,052, resultando no índice de refração não-linear $n_2 = -4,9 \times 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{W}$.

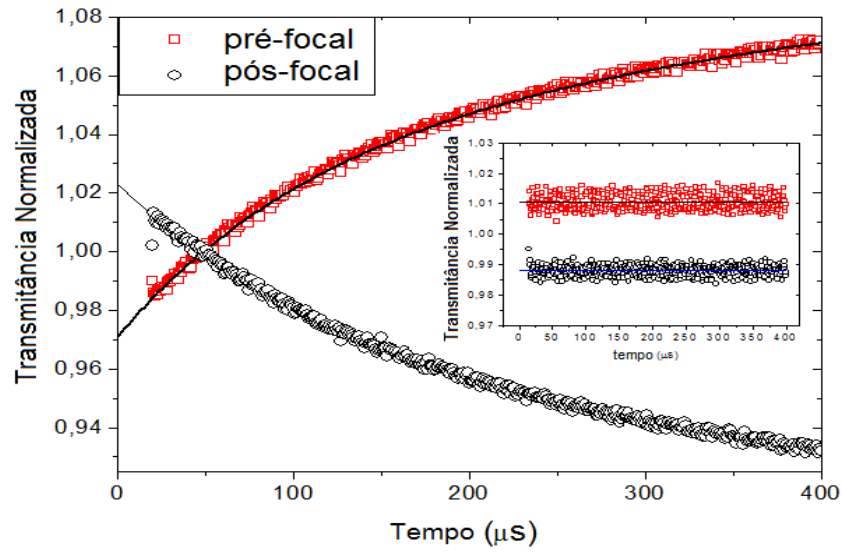


Figura 5.10 Evolução temporal da transmitância normalizada nas posições pré- pós-focal da amostra Ag8.

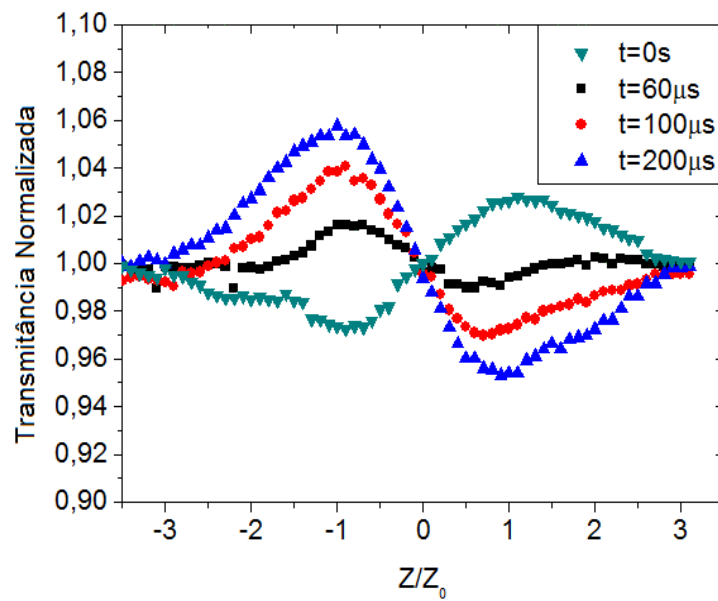


Figura 5.11 Perfil do sinal da Varredura Z para diferentes tempos da amostra Ag8.

Na Tabela 5.2 resumimos os valores obtidos para o índice de refração não-linear das amostras preparadas. É importante observar que, para a intensidade usada neste experimento, nós não observamos absorção não-linear. Uma absorção de dois fótons poderia ser esperada porque

a banda de ressonância de plasmon de superfície coincide com a energia de dois fótons para excitação em 800 nm. Entretanto, provavelmente devido a baixa seção de choque de absorção de dois fótons para a baixa intensidade empregada, tal efeito não foi detectado.

Amostras	substrato	espessura	tratamento térmico	n_2
Ag1	Infrasil	$1\mu m$	1 hora em $750^\circ C$	$-4,9 \times 10^{-13}$
Ag8	Infrasil	$1\mu m$	8 horas em $650^\circ C$	$-1,3 \times 10^{-13}$
Ag20	Pirex	$1\mu m$	20 horas em $650^\circ C$	$1,5 \times 10^{-14}$

Tabela 5.2 Índice de refração não-linear dos filmes finos com nanoclusters de prata

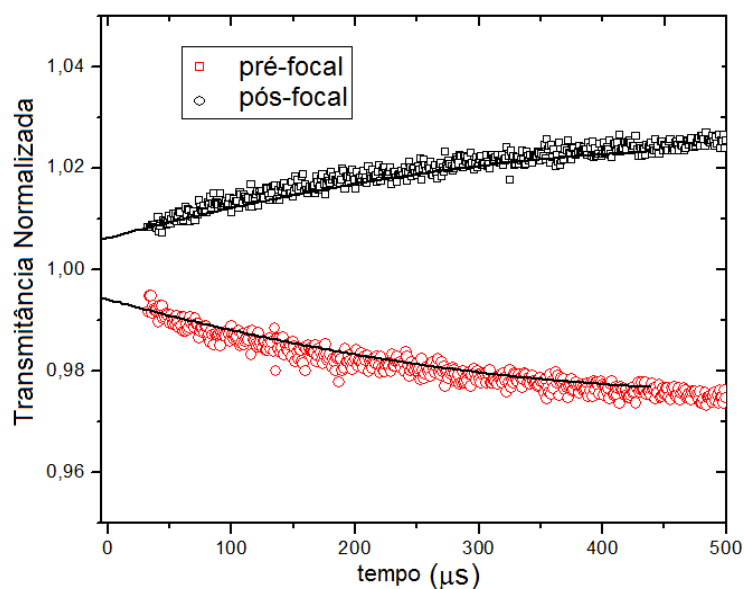


Figura 5.12 Evolução temporal da transmitância normalizada nas posições pré e pós-focal da amostra Ag20.

As amostras Ag1 e Ag8 têm substrato de sílica mas foram submetidas a diferentes tratamentos térmicos. De acordo com a figura 5.8 as amostras que Ag1 e Ag8 apresentam praticamente a mesma amplitude da banda de Plasmons superficiais, mas o n_2 de Ag8 é quase 4 vezes menor que Ag1. Provavelmente isso é devido ao diferente tratamento térmico que gera diferentes tamanhos de nanopartículas. Por outro lado a amostra Ag20 apresenta um valor diferente das amostras depositadas em Infrasil devido ao substrato de Pirex apresentar diferentes propriedades ópticas, além disso, nessa amostra foi realizado um longo tratamento térmico. De

acordo com a figura 5.12 observamos que no filme Ag20 não existe mudança de sinal em relação a não-linearidade térmica e eletrônica indicando uma não-linearidade positiva. Contudo é difícil uma comparação direta com às outras amostra com substrato de sílica devido as diferentes características e tratamento térmico. Apresentamos resultados para esta amostra neste trabalho devido as perspectivas de tratamento de polarização eletrotérmica como apresentando na próxima seção. Hilger e colaboradores [143] sugerem que pequenos clusters de prata, quando depositados sobre diferentes substratos e expostos em diferentes temperaturas após a deposição, podem sofrer deformações e mudanças na área de contato, deste modo uma mudança a resposta óptica no material.

5.8 Conclusão

Neste trabalho, reportamos o estudo do índice de refração não-linear por meio da técnica TM-EZ Scan, no regime de fentosegundos, de filmes finos depositados em diferentes substratos, e detectamos mudanças no índice de refração de até duas ordens de grandeza em relação a não-linearidade com relação a uma amostra padrão como o CS_2 que apresenta não-linearidade da ordem de $10^{-15} \text{ cm}^2/\text{W}$. Além disso, observamos efeitos acumulativos nestes filmes, principalmente naqueles dopados com prata no substrato de sílica.

5.9 Perspectivas de Polarização Eletrotérmica em Filmes com Nanopartículas

Nas pesquisas sobre polarização térmica tem-se como objetivo o processamento de materiais para que se possa induzir valores da susceptibilidade de segunda ordem cada vez maiores ao ponto de alcançarmos valores de $\chi^{(2)}$ próximos aos de cristais tais como $LiNbO_3$, visando

aplicações em dispositivos ópticos baseados nos efeitos Kerr e eletro-óptico. Nesta secção apresentamos resultados preliminares do processo de polarização térmica aplicada na amostra Ag20 (filme fino de nanopartícula de prata depositado sobre um substrato de Pirex).

No processo de polarização eletrotérmica as variáveis disponíveis são: composição (mobilidade de íons e elementos de polarizabilidade), temperatura, tempo e campo elétrico aplicado. As pesquisas atuais mostram que as mudanças mais significativas estão relacionadas a mudança da composição, porém apresentando resultados discretos.

Vidros contendo nanopartículas metálicas absorvem em comprimentos característicos, devido aos plamons superficiais das nanopartículas metálicas, como consequência observamos mudanças nas propriedades ópticas destes materiais. Portanto, de acordo com as discussões do capítulo 1 e 3, sabemos que a susceptibilidade de segunda ordem é relacionada com a susceptibilidade de terceira ordem de acordo com a equação 5.2:

$$\chi_{eff}^{(2)} = 3\chi^{(3)}E; \quad (5.2)$$



Figura 5.13 Amostra Ag20 após o processo de polarização eletrotérmica, onde observamos um clareamento na posição de polarização na parte central, onde foi posicionado os eletrodos.

Então podemos justificar que é possível a indução de uma susceptibilidade de segunda or-

dem com melhores resultados. Apesar disso, existe uma dificuldade devido à mobilidade das nanopartículas que apresentam dinâmica diferente em relação aos íons presentes em vidros sílica tais como Na^+ e outros. Na figura 5.13 apresentamos a amostra Ag20 após o processo de polarização eletrotérmica, com temperatura de 250 °C e tensão de 3 kV, na qual observamos um clareamento óptico na região de polarização como observado na referência [144]. Não conseguimos detectar em nosso experimento a presença de uma não-linearidade de segunda ordem, mas de acordo com o espectro de absorção da figura 5.14 observamos que na região de polarização ainda temos a presença de banda de absorção de plasmons superficiais. Pretendemos trabalhar melhor nas variáveis disponíveis para o processo de polarização e conseguir a indução de não-linearidades de segunda ordem em filmes com nanoclusters metálicos.

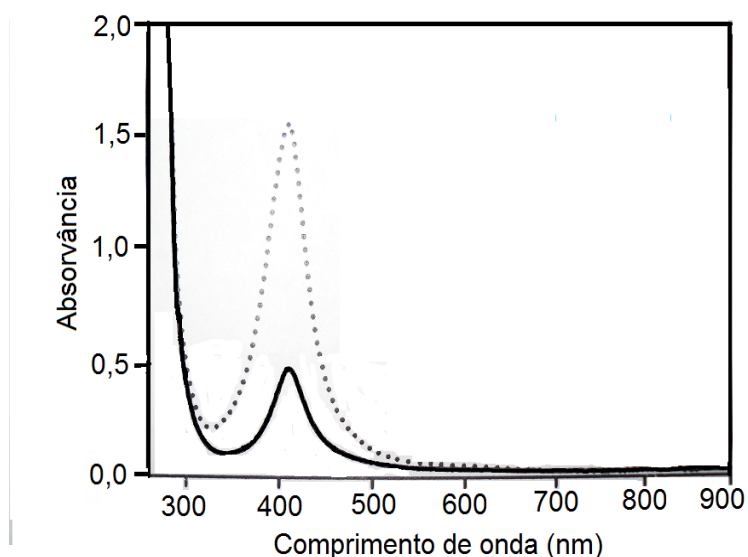


Figura 5.14 Espectro de absorção para amostra Ag20 antes e depois do processo de polarização.

dem com melhores resultados. Apesar disso, existe uma dificuldade devido à mobilidade das nanopartículas que apresentam dinâmica diferente em relação aos íons presentes em vidros sílica tais como Na^+ e outros. Na figura 5.13 apresentamos a amostra Ag20 após o processo de polarização eletrotérmica, com temperatura de 250 °C e tensão de 3 kV, na qual observamos um clareamento óptico na região de polarização como observado na referência [144]. Não conseguimos detectar em nosso experimento a presença de uma não-linearidade de segunda ordem, mas de acordo com o espectro de absorção da figura 5.14 observamos que na região de polarização ainda temos a presença de banda de absorção de plasmons superficiais. Pretendemos trabalhar melhor nas variáveis disponíveis para o processo de polarização e conseguir a indução de não-linearidades de segunda ordem em filmes com nanoclusters metálicos.

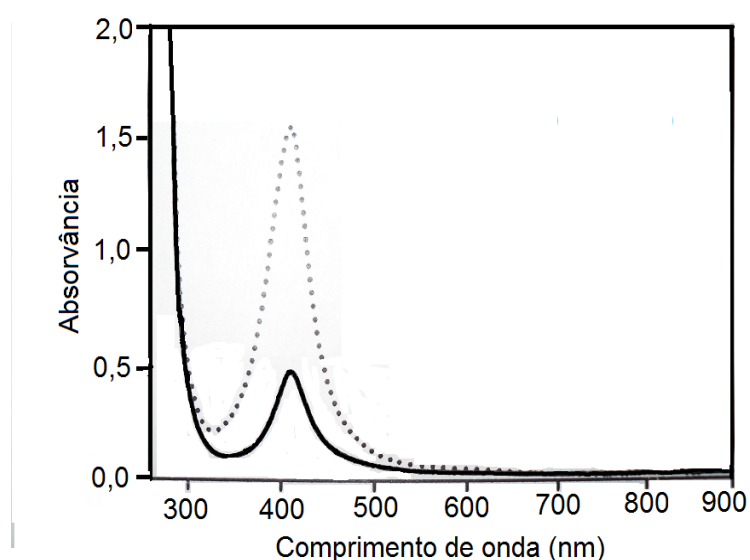


Figura 5.14 Espectro de absorção para amostra Ag20 antes e depois do processo de polarização.

Conclusões e Perspectivas

Do estudo das propriedades ópticas não-lineares dos vidros especiais e dos filmes de nanopartículas apresentado neste trabalho podemos relacionar as seguintes conclusões para os diferentes materiais;

1.0-Vidros Especiais

1.1-Vidros Ópticos Baseados em TeO_2

- Os codopantes adicionados nos vidros teluretos melhoram as propriedades ópticas, mecânicas e térmicas mantendo altos valores de índice de refração não-linear, da mesma ordem que o CS_2 ($10^{-15} \text{ cm}^2/\text{W}$). Além disso, observamos pela técnica TM-EZ Scan que efeitos acumulativos são desprezíveis, quando excitados por um laser de femtosegundos e alta taxa de repetição;
- Os valores do coeficiente de absorção não-linear são menores que nosso limite de detecção do nosso sistema experimental;
- Observamos tempos de respostas não-lineares ($< 200 \text{ fs}$) pela técnica de chaveamento Kerr;
- Os resultados para o indicador de mérito W são aceitáveis para aplicações em dispositivos fotônicos.

1.2-Vidros Tungstato-Fluorofosfato ($\text{NaPO}_3\text{-WO}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$)

- As medidas de índice de refração não-linear para diferentes amostras no regime de picosegundos em 1064 nm apresentaram valores da ordem $15\text{-}36 \times 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{W}$ e no

regime de femtosegundos em 800 nm os valores foram da ordem $8-15 \times 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{W}$.

Os efeitos térmicos acumulativos detectados em 800 nm foram desprezíveis;

- A inclusão de WO_3 e Bi_2O_3 contribuiu no incremento das propriedades ópticas devido a grande hiperpolarizabilidade deste óxidos;
- Os valores de n_2 e α_2 contribuem para que o indicador de mérito $T=2\alpha_2\lambda/n_2$ que resulte em $T<0,5$ no regime de picosegundos em 1064nm e $T<1,4$ no regime de femtosegundos em 800nm, que tornam estes materiais excelentes candidatos em aplicações ópticas;
- Os grandes valores de índice de refração não-linear e os baixos valores do coeficiente de absorção não-linear tornam estes vidros ótimos candidatos em aplicações em dispositivos fotônicos e sistemas como fibra ópticas.

2.0-Polarização Eletrotérmica dos Vidros de $23\text{K}_2\text{O}-27\text{Nb}_2\text{O}_5-50\text{SiO}_2$

- Observamos propriedades de geração de segundo harmônico em vidros de $23\text{K}_2\text{O} - 27\text{Nb}_2\text{O}_5 - 50\text{SiO}_2$ processados por meio da técnica de polarização eletrotérmica, onde foi induzida uma não-linearidade com $\chi^{(2)} = 3,8 \text{ pm}/\text{w}$ medido através da técnica de franjas de Maker;
- A não-linearidade de segunda ordem induzida é proporcional à susceptibilidade de terceira ordem. Ou seja, a modificação estrutural induz um $\chi^{(2)}$ efetivo. Essa não-linearidade é relacionada às modificações estruturais dentro de uma camada superficial sobre o ânodo, evidenciada por meio de um mapeamento micro-Raman confocal ao longo da espessura da amostra. Mudanças estruturais resultam a partir de um processo de transporte de cargas que provoca uma reconstrução da rede em uma camada de depleção alcalina cuja espessura é comparável com aquela da região não-linear.

3.0-Filmes Finos Dopados com Nanopartículas

3.1-Filmes PbO-GeO₂

- Os valores do índice de refração não-linear n_2 obtidos para os filmes de óxido de chumbo-germanato foram $(6,3 \pm 0,7) \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{W}$ (LGF-7) e $(7,0 \pm 0,7) \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{W}$ (LGF-17), mostrando que a adição de nanopartículas no vidro aumenta o valor n_2 em uma ordem de grandeza;
- Experiências utilizadas a técnica TM-EZScan indicam que a influência dos efeitos acumulativos não-lineares é pequena quando é utilizado luz com comprimento de onda igual a 800nm;
- O coeficiente de absorção não-linear, α_2 , deve ser muito menor que 660 cm/GW por causa da sensibilidade limitada pela configuração experimental;
- Adição de nanopartículas de Cu e CuO₂ em filmes PbO aumenta duas ordens de magnitude no indicador de mérito $n_2/\lambda \alpha_2$ em comparação com filmes sem nanopartículas.

3.2-Filmes de Nanoclusters de Prata

- Os valores de índice de refração não-linear n_2 obtidos para os filmes de nanopartículas de prata foram da ordem $10^{-13} \text{ cm}^2/\text{W}$ para filmes depositados em substrato sílica além de uma não-linearidade negativa. No sistema com substrato de Pirex, observamos uma não-linearidade positiva e com valor da ordem de $10^{-14} \text{ cm}^2/\text{W}$;
- Observamos um cruzamento na transmitância normalizada em função do tempo das curvas obtidas com a amostra Ag8 nas posições pré-focal e pós-focal que indica a influência dos efeitos acumulativos, nas amostras depositadas em substratos de sílica;
- De acordo com as amostras depositadas sobre substratos de sílica observamos que o tratamento térmico induz mudanças nas propriedades ópticas modificando o valor de não-linearidade em até 4 vezes como observado nas amostras Ag1 e Ag8.

- A adição de nanopartículas induz mudanças significativas nas propriedades ópticas de materiais. Os filmes finos estudados apresentam com grande potencial para aplicações fotônicas.

Do ponto de vista de síntese e caracterização óptica não-linear de materiais, várias idéias podem ser exploradas como perspectiva e alguns trabalhos estão em andamento:

- Caracterização óptica não-linear de filmes com nanopartículas de Ouro e Cobre além de nanopartículas com propriedades magnéticas;
- Estudo e experimentação do processos de polarização térmica em filmes finos dopados com nanopartículas;
- Explorar as propriedades térmicas na técnica TM-EZ scan, enfatizando o estudo do efeito de difusão no comportamento de colóides com nanopartículas;
- Síntese e caracterização óptica não-linear de vidros de Telúrio com nanopartículas;
- Estudo de filmes finos de nanopartículas de Prata em multicamadas;
- Caracterização de compósitos de nanopartículas metálicas em polímeros;
- Propriedades óticas de filmes finos de Óxido de Zinco.

Lista de Trabalhos

A.1 Artigos completos publicados em periódicos

- **SANTOS, F. Eroni P.**, Fávero, F. C., GOMES, A. S. L., Xing, J., Chen, Q., Fokine, M., Carvalho, I. C. S., Evaluation of the third-order nonlinear optical properties of tellurite glasses by thermally managed eclipse Z-scan. *Journal of Applied Physics.* , v.105, p.024512 - , 2009.
- **SANTOS, F. Eroni. P.**, ARAUJO, Cid B., Anderson Stevens Leonidas Gomes, FEDUS, K., BOUDEBS, G., MANZANI, D., MESSADDEQ, Y. Nonresonant third-order nonlinear properties of NaPO₃-WO₃-Bi₂O₃ glasses in the near infrared. *Journal of Applied Physics.* , v.106, p.063507 - , 2009.
- GOMES, L. A., **SANTOS, F. Eroni P.**, GOMES, A. S. L., ARAUJO, Cid B., KASSAB, L. R. P., HORA, W. G., Near-infrared third-order nonlinearity of PbO-GeO₂ films containing Cu and Cu₂O nanoparticles. *Applied Physics Letters.* v.92, p.141916 - , 2008.
- Ronaldo P. de Melo Jr., SILVA, B. J. P., **SANTOS, F. Eroni. P.**, AZEVEDO, A., ARAUJO, Cid B. Nonlinear refraction properties of nickel oxide thin films at 800 nm. *Journal of Applied Physics*, 2009.

A.2 Trabalhos em andamento

- Varredura Z com eclipse e controle de efeitos térmicos no regime de femtosegundos no infravermelho próximo para filmes com nanopartículas de Ouro; **SANTOS, F. Eroni P.**, D. V. da Silva(1), A. S. L. Gomes(1), Mônica Ferraris (2), S. Perero (2).(em andamento).
- Thermally Managed Measurement of Nonlinear Refractive Index of Nanostructured Silver-on-Glass films ; **SANTOS, F. Eroni P.**, D. V. da Silva(1), A. S. L. Gomes(1), Mônica Ferraris (2), S. Perero (2).(a ser submetido).

A.3 Trabalhos publicados em anais de eventos

- . FELIX, J. F., dos Santos, **F. Eroni. P.**, AZEVEDO, W. M, VASCONCELOS, E. A. de; Third-Order Nonlinear Optical Properties of Thin Films of ZnO By Thermally Managed Eclipse Z-scan In: VII Encontro Dsa SBPMat, 2008, Guarujá.
- **SANTOS, F. Eroni P.**, GOMES, A. S. L. Propriedades Ópticas Não-Lineares de Filmes Nano-Metal Sílica In: XXV Encontro de Físicos do Norte e Nordeste, 2007
- SANTOS, F. Eroni P., MONTENEGRO, F. C., DEYPEROT, J., Efeito de Tamanho de Partícula na Magnetização de Fluidos Magnéticos com Dupla Camada Elétrica à Base de Ferrita de Cobalto In: XXIII Encontro de Físicos do Norte Nordeste, 2005
- **Santos, F. Eroni. P.**, Favero, F. C., Anderson Stevens Leonidas Gomes, Carvalho, I. C. S., Chen, Q., Fokine, M., Xing, J. Femtosecond nonlinear optical properties tellurite glasses obtained by thermally managed eclipse Z-scan, 2008. (Congresso, Apresentação de Trabalho) Águas de Lindóia; Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada;

Referências Bibliográficas

- [1] J. D. Jackson. *Classical Eletrodynamics*. Willey, 1998.
- [2] P. N. Prasad; D. J. Williams. *Introduction to Non-Linear Optical Effects in Molecules and Polymers*. Willey, 1991.
- [3] M. Sheik-Bahae; A. A. Said; D.J. Hagan; T. H. Wei; E. W. Van Stryland. Sensitive measurement of optical nonlinearities using a single beam. *IEEE J. Quantum Electron*, 26:760, 1990.
- [4] R. W. Boyd. *Nonlinear Optics*. Academic Press Inc., New York, 1984.
- [5] R. W. Terhune; M. Nisenoff; C. M. Savage. Mixing of dispersion and focusing on the production of optical harmonics. *Phys. Rev. Lett.*, 8:21, 1962.
- [6] R. W. Terhune; M. Nisenoff; C. M. Savage. Mixing of light beams in crystals. *Phys. Rev. Lett.*, 8:19, 1962.
- [7] N. Bloembergen; J. Ducuing; P. S. Pershan. Interactions between light waves in a non-linear dielectric. *Phys. Rev.*, 1217:1918, 1962.
- [8] N. Bloembergen; J. Ducuing; P. S. Pershan. Quasi-phase-matched second-harmonic generation:tuning and tolerances. *IEEE J. Quantum Electron.*, 28:2631, 1992.
- [9] Y. R. Shen. *The Principles of Nolinear Optics*. Wiley, 1984.
- [10] R. Bridges; G. Fischer; R. Boyd. Z-scan measument technique for non-gaussian beams and arbitrary sample thicknesses. *Op. Lett.*, 20:1821, 1995.

- [11] M. Sheik-Bahae; A. A. Said; E. W. Van Stryland. High-sensitivity, single-beam n_2 measurements. *Op. Lett.*, 14:955, 1989.
- [12] K.S. Bindra; C.P. Singh; S.M. Oak. Direct measurement of free carrier nonlinearity in semiconductor-doped glass with picosecond pump-probe z-scan experiment. *Optics Communications*, 271:248, 2007.
- [13] T. D. Krauss; F. W. Wise. Femtosecond Measurement of Nonlinear Absorption and Refraction in CdS, ZnSe, and ZnS. *Appl. Phys. Lett.*, 65:1739, 1994.
- [14] F. E. P. dos Santos; C. B. de Araujo; A. S. L. Gomes; K. Fedus; G. Boudebs; D. Manzani; Y. Messaddeq. Nonresonant Third-order Nonlinear Properties of $\text{NaPO}_3\text{-WO}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$ Glasses in the Near Infrared. *J. Appl. Phys.*, 106:063507, 2009.
- [15] A. S. L. Gomes; E. L. Falcão Filho; C. B. de Araújo; D. Rativa; R. E. de Araujo; K. Sakaguchi; F. P. Mezzapesa; I. C. S. Carvalho; P. G. Kazansky. Third-order nonlinear optical properties of bismuth-borate glasses measured by conventional and thermally managed eclipse z-scan. *J. Appl. Phys.*, 101:033115, 2007.
- [16] Hui-C. Lui; A. Ying-G Fuh. Z-scan measurements of optical nonlinearities of dye-doped liquid crystals. *J. Appl. Phys.*, 18:367, 2009.
- [17] M. Sheik-Bahae; A. A. Said; M. J. Soileau; D. J. Hagan; E. W. Van Stryland. Nonlinear refraction and optical limiting in thick media. *Opt. Eng.*, 70:1228, 1991.
- [18] T. Xia; D. J. Hagan; M. Sheik-Bahae; E. W. Van Styland. Eclipsing Z-Scan Measurement of $\lambda/10^4$ Wavefront Distortion. *Opt. Lett.*, 20:1821, 1995.
- [19] P. N. Butcher; D. Cotter. *The Elements of Nonlinear Optics*. Cambridge University Press, 1990.

- [20] P. P. Ho. *Semiconductor Probed by Ultrafast Laser Spectroscopy, Vol. II.* Academic Press, London, 1984.
- [21] E. L. Falcão-Filho. *Propriedades Não-lineares de Nanocompósitos e Vidros Especiais.* PhD thesis, Tese de Doutorado, Universidade Federal de Pernambuco, 2005.
- [22] L. Aamodt; J. Murphy. Thermal effects in photothermal spectroscopy and photothermal imaging. *J. Appl. Phys.*, 54:581, 1983.
- [23] M. Falconieri; G. Salvetti. Simultaneous measurement of pure-optical and thermo-optical nonlinearities induced by high-repetition-rate, femtosecond laser pulses: application to CS_2 . *J. Appl. Phys.*, 69:133, 1999.
- [24] M. O. Baumgartner; D. P. Scherrer; F. K. Kneubuhl. Time-Dependent Thermal Lensing and Kerr Nonlinearity in CS_2 with CO_2 -Laser Radiation. *Appl. Phys. B*, 62:473, 1996.
- [25] L. A. Gómez; C. B. de Araújo; A. M. B. Silva; A. Galembeck. Influence of surface adsorbed molecules on the nonlinear susceptibility of silver nanoparticles. *J. Optical Society B*, 24:2007, 2007.
- [26] S. C. Mehendale; S. R. Mishra; K. S. Bindra; M. Laghate; T. S. Dhami; K. C. Rustagi. Nonlinear refraction in aqueous colloidal gold. *Opt. Commun.*, 133:273, 1997.
- [27] J. Shen; R. D. Lowe; R. D. Snook. A model for cw laser induced mode-mismatched dual-beam thermal lens spectrometry. *Chem. Phys.*, 165:385, 1992.
- [28] A. Gnoli; L. Razzari; M. Righini. Z-scan measurements using high repetition rate lasers: How to manage thermal effects. *Opt. Express.*, 13:7976–7981, 2005.
- [29] M. Falconieri. Thermo-optical effects in z-scan measurements using highrepetition-rate. *Opt. Express.*, 1:662–667, 1999.

- [30] A. S. L. Gomes; E. L. Falcão-Filho; C. B. de Araujo; Diego Rativa; R. E Araujo. Thermally managed eclipse z-scan. *Optic Express*, 159:1712, 2007.
- [31] P. D. Maker; R. W. Terhune; M. Nisenoff; C. M. Savage. Effects of dispersion and focusing on the production of optical harmonics. *Phys. Rev. Lett.*, 8:21, 1962.
- [32] D. Pereur. Absolute measurement of the second-order nonlinearity profile in poled silica. *Appl. Phys. Lett.*, 23:558, 1998.
- [33] N. Bloembergen; P. S. Pershan. Dynamics of second-harmonic generation in fused silica. *Phys. Rev.*, 128:606, 1962.
- [34] J. Jerphagnon; S. K. Kurtz. Maker fringes: a detailed comparison of theory and experiment for isotropic and uniaxial crystals. *J. Appl. Phys.*, 41:1667, 1970.
- [35] J. M. Harbold; F. O. Ilday; F. W. Wise; J. S. Sanghera; V. Q. Nguyen; L. B. Shaw; I. D. Aggarwal. Highly nonlinear as-s-se glasses for all-optical switching. *Opt. Lett.*, 27:119, 2002.
- [36] R. A. H. El-Mallawany. *Tellurite Glasses Handbook: Physical Properties and Data*. CRC, Boca Raton, FL, 2002.
- [37] K. Tanaka. Optical nonlinearity in photonic glasses. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, 16:633, 2005.
- [38] M. Yamane; Y. Asahara. *Glasses for Photonics*. University Press, Cambridge, 1998.
- [39] A. Zakery; S. R. Elliott. *Optical Nonlinearities in Chalcogenide Glasses and their Applications*, Springer Series in Optical Sciences. Springer, Berlin, 2007.
- [40] L. A. Gómez; F. E. P. dos Santos; A. S. L. Gomes; C. B. de Araújo; L. R. P. Kassab; W. G. Hora. Near-Infrared Third-Order Nonlinearity of PbO-GeO₂ Films Containing Cu and Cu₂O Nanoparticles. *Appl. Phys. Lett.*, 92:141916, 2008.

- [41] L. Irimpan; V. P. N. Nampoori; P. Radhakrishnan. Nonlinear Optical Characteristics of Nanocomposites of $\text{ZnOTiO}_2\text{SiO}_2$. *Chem. Phys. Lett.*, 455:265, 2008.
- [42] T. Lin; Q. Yang; J. Si; T. Chen; F. Chen; X. Wang; X. Hou; K. Hirao. Ultrafast Nonlinear Optical Properties of $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ oxide glass. *Opt. Comm.*, 275:230, 2007.
- [43] K. Tanaka; N. Minamikawa. Optical limiting behavior of bismuth oxide-based glass in the visible range. *J. Appl. Phys.*, 86:121112, 2005.
- [44] T. R. Oliveira; L. de S. Menezes; E. L. Falcão-Filho; A. S. L. Gomes; C.B. de Araújo; K. Sakaguchi; F. P. Mezzapesa; I. C. S. Carvalho; P. G. Kazansky. Optical limiting behavior of bismuth oxide-based glass in the visible range. *Appl. Phys. Lett.*, 89:211912, 2006.
- [45] A. Humeau; D. Guichaoua; G. Boudeds; L. R. P. Kassab C. B. de Araújo; E. L. Falcão-Filho. Picosecond third-order nonlinearity of lead-oxide glasses in the infrared. *Appl. Phys. Lett.*, 87(22):2219041, 2005.
- [46] H. Lin; G. Meredith; S. Jiang; X. Peng; T. Luo; N. Peyghambarian; E. Y.-B. Pun. Optical Transitions and Visible Upconversion in Er^{3+} Doped Niobic Tellurite Glass. *J. Appl. Phys.*, 93:186, 2003.
- [47] G. S. Murugan; T. Suzuki; Y. Ohishi; Y. Takanashi; Y. Benino; T. Fujiwara; T. Komatsu. Second-harmonic generation in transparent surface crystallized glasses in the $\text{BaO-B}_2\text{O}_3\text{-TeO}_2$ system. *Appl. Phys. Lett.*, 85:3405, 2004.
- [48] V. K. Tikhomirov; K. E. Asatryan; T. V. Galstian; R. Vallee; A. B. Seddon. Photoinduced birefringence in tellurite glasses. *Appl. Phys. Lett.*, 84:4263, 2004.
- [49] A. Narazaki; K. Tanaka; K. Hirao; N. Soga. Induction and relaxation of optical second-order nonlinearity in tellurite glasses. *J. Appl. Phys.*, 85:2046, 1999.

- [50] H. Nasu; t. Uchigaki; K. Kamiya; H. Kanbara; K. Kubodera. Nonresonant-Type Third-order Nonlinearity of (PbO, Nb₂O₅)-TiO₂-TeO₂ Glass Measured by Third-Harmonic Generation. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 31:3899, 1992.
- [51] W. A. Dutton; W. C. Cooper. The oxides and oxyacids of tellurium. *Chemical Reviews*, 66:657–674, 1966.
- [52] J. E. Stanworth. Tellurite glasses. *Journal Society. Glass Technology*, 36:217–241, 1952.
- [53] S. Dai; J. Wu; J. Zhang; G. Wang; Z. Jiang. The Spectroscopic Properties of Er³⁺-Doped TeO₂-Nb₂O₅ Glasses with High Mechanical Strength Performance. *Spectrochim. Acta, Part A*, 62:431, 2005.
- [54] R. R. Alfano. *Semiconductors Processes Probed by Ultrafast Laser Spectroscopy*. Academic, New York, 1984.
- [55] R. F. Souza; M. A. R. C. Alencar; J. M. Hickmann; R. Kobayashi; L.R. P. Kassab. Femtosecond nonlinear optical properties of tellurite glasses. *Appl. Phys. Lett.*, 89:171917, 2006.
- [56] E. Yousef; M. Hotzel; C. Russel. Linear and non-linear refractive indices of tellurite glasses in the system teo₂-wo₃-znf₂. *J. Non-Cryst. Solids*, 342:82, 2004.
- [57] A. Zakery; S. R. Elliott. *Optical Nonlinearities in Chalcogenide Glasses and their Applications*. Springer Series in Optical Sciences, Berlin, 2007.
- [58] E. L. Falcão-Filho; C. B. de Araújo; C. A. C. Bosco; G. S. Maciel; L. H. Acioli. Antimony orthophosphate glasses with large nonlinear refractive indices, low two-photon absorption coefficients, and ultrafast response. *J. Appl. Phys.*, 97:013505, 2005.

- [59] L. A. Gómez; C. B. de Araújo; D. N. Messias; L. Misoguti; S. C. Zílio; M. Nalin; Y. Messaddeq. Nonresonant third-order nonlinearity of antimony glasses at telecom wavelengths. *J. Appl. Phys.*, 100:116105, 2006.
- [60] G. Poirier. *Nouveaux Verres à Base D'oxide de Tungstène*. PhD thesis, Tese de Doutorado, Université de Rennes 1, France, 2003.
- [61] P. Subbalakshmi; N. Veeraiah. Optical Absorption and Fluorescence Properties of Er^{3+} Ion in $\text{MO-WO}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ Glasses. *J. Phys. Chem. Solids*, 64:1027, 2003.
- [62] P. Subbalakshmi; B. V. Raghavaiah; R. B. Rao; N. Veeraiah; P. Babu; C. K. Jayasankar; P. Subbalakshmi; N. Veeraiah. Spectroscopic Properties of $\text{MO-WO}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{Ho}^{3+}$. *Eur. Phys. J. Appl. Phys.*, 26:169, 2004.
- [63] Y. Luo; J. Zhang; J. Sun; S. Lu; X. Wang. Spectroscopic properties of tungsten-tellurite glasses doped with Er^{+3} ions at different concentrations. *Opt. Mat.*, 28:255, 2006.
- [64] G. Poirier; M. Nalin; L. Cescato; Y. Messaddeq; S. J. L. Ribeiro. Bulk photochromism in a tungstate-phosphate glass: A new optical memory material? *J. Chem. Phys.*, 125:161101, 2006.
- [65] G. Poirier; V. A. Jerez; C. B. de Araújo; Y. Messaddeq; S. J. L. Ribeiro; M. Poulain. Optical Spectroscopy and Frequency Upconversion Properties of Tm^{3+} Doped Tungstate Fluorophosphate Glasses. *J. Appl. Phys.*, 93:1493, 2003.
- [66] G. Poirier; C. B. de Araújo; Y. Messaddeq; S. J. L. Ribeiro; M. Poulain. Tungstate fluorophosphate glasses as optical limiters. *J. Appl. Phys.*, 91:10221, 2002.
- [67] G. Poirier; M. Poulain; Y. Messaddeq; S. J. L. Ribeiro. New tungstate fluorophosphate glasses. *J. Non-Cryst.*, 351:293, 2005.

- [68] E. L. Falcão-Filho; C. B. de Araújo; C. A. C. Bosco; L. H. Acioli; G. Poirier; Y. Messaddeq; G. Boudebs; M. Poulain. Nonlinear optical properties of tungstate fluorophosphate glasses. *J. Appl. Phys.*, 96:2525, 2004.
- [69] D. Milan. Review and assessment of measured values of the nonlinear refractive-index coefficient of fused silica. *Appl. Opt.*, 37:546, 1998.
- [70] N. Sugimoto; H. Kanbara; S. Fujivara; K. Tanaka; K. Hirao. Third-Order Optical Nonlinearities and Their Ultrafast Response in Bi_2O_3 - B_2O_3 - SiO_2 Glasses. *J. Opt. Soc. Am. B*, 16:1904, 1999.
- [71] H. Nasu; T. Ito; H. Hase; J. Matsuoka; K. Kamiya. Third-order optical non-linearity of bi_2O_3 -based glasses.
- [72] Y. Messaddeq. Não publicado.
- [73] R. A. Myers; N. Mukherjee; S. R. J. Brueck. Large second-order nonlinearity in poled fused silica. *Optics Letters*, 16:1732, 1991.
- [74] D. E. Carlson; K. W. Hang; G. F. Stockdale. Electrode polarization in alkali - containing glasses. *Journal of the American Ceramic Society*, 55, n.7:337, 1972.
- [75] R. Adair; L. L. Chase; S. A. Payne. Nonlinear refractive-index measurements of glasses using three-wave frequency mixing. *J. Opt. Soc. Am. B*, 4:875, 1987.
- [76] T. G. Alley; S. R. J. Brueck; R. A. Myers. Space-charge dynamics in thermally poled fused silica. *J. Non-Crys Solids*, 242:165, 1998.
- [77] Y. Quiquempois; N. Godbout; S. Lacroix. Model of charge migration during thermal poling in silica glasses: Evidence of a voltage threshold for the onset of a second-order nonlinearity. *Phy.Rev., A*, 65:043816, 2002.

- [78] K. Hagimoto; A. Mito. Determination of the second-order susceptibility of ammonium dihydrogen phosphate and α -quartz at 633 and 1064 nm. *Appl. Opt.*, 34:8276, 1995.
- [79] D. E. Carlson. Ion depletion of glass at blocking anode: I, theory and experimental results for alkali silicate glasses. *J. Am. Ceram. Soc.*, 577:291, 1974.
- [80] P. G. Kazansky; P. St. J. Russell. Thermally poled glass: Frozen-in electric field or oriented dipoles? *Optics Communication*, 110:611, 1994.
- [81] N. Mukherjee; R. A. Myers; S. R. J. Brueck. Dynamics of second-harmonic generation in fused silica. *J. Opt. Soc. Am. B*, 4:665, 1994.
- [82] T. G. Alley; S. R. J. Brueck; M. Wiedenbeck. Thermally poled silica glass: Laser induced pressure pulse probe of charge distribution. *Applied Physics Letters*, 86:6634, 1999.
- [83] R. Kashyap; G. J. Veldhuis; D. C. Rogers; P. F. Mckee. Phase-matched second-harmonic generation by periodic poling of fused silica. *Applied Physics Letters*, 64:1332, 1994.
- [84] P. G. Kazansky; A. R. Smith; P. St. J. Russell. Thermally poled silica glass: laser induced pressure pulse probe of charge distribution. *Journal Applied Physics*, 68:269, 1996.
- [85] B. Lesche; F. C. Garcia; E. N. Hering; W. Margulis; I. C. S. Carvalho; F. Laurell. Etching of silica glass under electric fields. *Physical Review Letters*, 78:2172, 1997.
- [86] T. G. Alley; S. R. J. Brueck; M. Wiedenbeck. Secondary ion mass spectrometry study of space charge formation in thermally poled fused silica. *Journal of Applied Physics*, 86:6634, 1999.
- [87] F. C. Garcia; I. C. S. Carvalho; W. Margulis; B. Lesche. Inducing a large second-order optical nonlinearity in soft glasses by poling. *Applied Physics Letters*, 25:3252, 1998.

- [88] A. L. C. Triques; C. M. B. Cordeiro; V. Balestrieri; B. Lesche; W. Margulis; I. C. S. Carvalho. Depletion region in thermally poled fused silica. *Applied Physics Letters*, 76:2496, 2000.
- [89] T. G. Alley; S. R. J. Brueck. Visualization of the nonlinear optical spacecharge region of bulk thermally poled fused-silica glass. *Optics Letters*, 23:1170, 1998.
- [90] V. Pruneri; F. Samoggia; G. Bonfrate; P. G. Kazansky; G. M. Yang. Thermal poling of silica in air and under vacuum: The influence of charge transport on second harmonic generation. *Applied Physics Letters*, 74:2423, 1999.
- [91] A. Le Calvez; E. Freysz; A. Ducasse. Experimental study of the origin of the second-order nonlinearities induced in thermally poled fused silica. *Optic. Lett.*, 22:1547, 1997.
- [92] A. Von Hippel; E. P. Gross; J. G. Jelatis; M. Geller. Photocurrent, spacecharge buildup, and field emission in alkali halide crystals. *Applied Physics Letters*, 568:91, 1953.
- [93] T. G. Alley; S. R. J. Brueck; R. A. Myers. Space-charge dynamics in thermally poled fused silica. *J. Non-Crys Solids*, 242:165, 1998.
- [94] P. Pernice; A. Aronne; V.N. Sigaev; P.D. Sarkisov; S. Yu. Stefanovich; V.I. Molev. Crystallization behavior of potassium niobium silicate glasses. *J. Am. Ceram. Soc.*, 82:3447, 1999.
- [95] J. R. Macdonald. *Impedance Spectroscopy*. Jonh Wiley Sons, 1987.
- [96] J.H. Simmons; K.S. Potter. *Optical Materials*. Academic Press, San Diego, USA, 2000.
- [97] A. Aronne; V.N. Sigaev; B. Champagnon; E. Fanelli; V. Califano; L.Z. Usmanova; P. Pernice. The origin of nanostructuring in potassium niobosilicate glasses by raman and ftir spectroscopy. *J. Non-Cryst. Sol.*, 353:3610, 2005.

- [98] A.A.Lipovskii; D.K.Tagantsev; A.A.Vetrov; O.V.Yanush. Raman spectroscopy and the origin of electrooptical kerr phenomenon in niobium alkali-silicate glasses. *J. Am. Ceram. Soc.*, 21:749, 2003.
- [99] M. Dussauze; E.I. Kamitsos; E. Fergin; V. Rodriguez. Structural rearrangements and second-order optical response in the space charge layer of thermally poled sodium-niobium borophosphate glasses. *Journal of physical chemistry. C*, 111:14560, 2007.
- [100] C.R. Mariappan; B. Roling. Investigation of bioglass-electrode interface after thermal poling. *Solid State Ionics*, 179:671, 2008.
- [101] D.E. Carlson; K.W. Hang; G.F. Stockdale. Ion depletion of glass at blocking anode: Ii, properties of ion-depleted glass. *J. Amer. Ceram. Soc.*, 57:295, 1974.
- [102] G.N. Greaves; K.L. Ngai. Ionic transport properties in oxide glasses derived from atomic structure. *J. Non-Cryst. Sol.*, 172:1378, 1994.
- [103] G.N. Greaves; K.L. Ngai. Reconciling ionic-transport properties with atomic structure in oxide glasses. *Physical Review B*, 52:6358, 1995.
- [104] A. Karthikeyan; P. Vinatier; A. Levasseur; K. J. Rao. The molecular dynamics study of lithium ion conduction in phosphate glasses and the role of non-bridging oxygen. *J. Phys. Chem. B*, 103:6185, 1999.
- [105] Odile Majrus; Laurent Cormier; Georges Calas; Brigitte Beuneu. Structural modifications between lithium-diborate glasses and melts: Implications for transport properties and melt fragility. *J. Phys. Chem. B*, 107:13044, 2003.
- [106] M Harish Bhat; M Kandavel; M. Ganguli; K J Rao. Li⁺ ion conductivities in boro-tellurite glasses. *J. Phys. Chem. B*, 27:189, 2004.

- [107] S. Kumar; K. J. Rao. Lithium ion transport in germano-phosphate glasses. *Solid State Ionics*, 170:191, 2004.
- [108] E.C. Ziemath; V.D. Araujo; C.A. Escanhoela Jr. Compositional and structural change at the anodic surface of thermally poled soda-lime float glass. *J. Appl. Phys.*, 104:54912, 2008.
- [109] W. Liu. Microstructural evolution resulting from ionic diffusion in an electric field. *Appl. Phys. Lett.*, 284:280, 2000.
- [110] H. An; S. Fleming. Near-anode phase separation in thermally poled soda-lime glass. *Appl. Phys. Lett.*, 88:181106, 2006.
- [111] A. I. Ryanyanskiy; B. Palpant; S. Debrus; U. Pal; A. Stepanov. Third-order nonlinear-optical parameters of gold nanoparticles in different matrices. *J. Lumin.*, 127:181, 2007.
- [112] F. Gonella; P. Mazzoldi. *Metal Nanocluster composite Glasses, In: Handbook of Nanostructured Materials and Nanotechnology*. Vol. 4, Academic Press, 2000.
- [113] R. W. Boyd; R. J. Gehr; G. L. Fischer; J. E. Sipe. Nonlinear optical properties of nanocomposites materials. *Pure Appl. Opt.*, 5:505, 1996.
- [114] H. Hirai; H. Wakabayashi; M. Komiyama; M. Bull. Preparation of polymer-protected colloidal dispersions of copper. *Chem. Soc. Jpn.*, 59:367, 1986.
- [115] K. Puenc.; W. Blau; A. Grund; C. Bubeck; G. Cardenas. Picosecond degenerate four-wave mixing in colloidal solutions of gold nanoparticles at high repetition rates. *Opt. Lett.*, 20:1613, 1995.
- [116] R. F. Haglund. Ion implantation as a tool in the synthesis of practical third-order nonlinear optical materials. *Mat. Sci. Eng. A*, 253:275, 1998.

- [117] K. L. Kelly; E. Coronado; L.L. Zhao; G. C. Schatz. The optical properties of metal nanoparticles: The influence of size, shape, and dielectric environment. *J. of Physical Chem. B.*, 107:668, 2003.
- [118] P. N. Prasad. *Nanophotonics*. John Wiley, New York, 2004.
- [119] C. Burda; X. Chen; R. Narayanan; M.A. El-Sayed. Chemistry and properties of nanocrystals of different shapes. *Chem. Rev.*, 105:1025, 2005.
- [120] P. J. Thomas; P. P. Edwards C. N. R. Rao; G. U. Kulkarni. Metal nanoparticles and their assemblies. chemical society reviews. *Chem. Soc. Rev.*, 29:27, 2001.
- [121] L. M. Liz-Marzán. Nanometals: Formation and color. *Materials Today*, 7:26, 2004.
- [122] M. Faraday. The bakerian lecture: Experimental relations of gold (and other metals) to light. *Philos. Trans. R. Soc. London*, 147:145, 1857.
- [123] G. C. Papavassiliou. Optical-properties of small inorganic and organic metal particles. *Progressin Solid State Chemistry*, 12:185, 1979.
- [124] S. Link; M. A. El-Sayed. Spectral properties and relaxation dynamics of surface plasmon electronic oscillations in gold and silver nanodots and nanorods. *J. of Phys. Chem. B.*, 103:8410, 1999.
- [125] V. Kreibig. *Optical Properties of Metal Cluster*. Springer,Berlin, 1995.
- [126] G. Seifert; A. Podlipensky; A. Abdolvand; J. Lange; H. Graener. Femtosecond laser assisted production of dichroitic 3d structures in composite glass containing ag nanoparticles. *Applied Physics A*, 80:1647, 2005.
- [127] S. K. Ghosh; S. Nath; S. Kundu; K. Esumi; T. Pal. Solvent and ligand effects on the localized surface plasmon resonance (lspr) of gold colloids. *J. of Phys. Chem. B.*, 108:13963, 2004.

- [128] C. M. Bingham; H. Tao; X. Liu; R. D. Averitt; X. Zhang; W. J. Padilla. Planar wallpaper group metamaterials for novel terahertz applications. *Opt. Express*, 16:18565, 2008.
- [129] L. P. Naranjo; C. B. de Araújo; O. L. Malta; P. A. S. Cruz; L. R. P. Kassab. Enhancement of Pr^{3+} Luminescence in PbO-GeO_2 Glasses Containing Silver Nanoparticles. *Appl. Phys. Lett.*, 87:241914, 2005.
- [130] A. S. Gouveia-Neto; L. A. Bueno; R. F. do Nascimento; E. A. da Silva Jr.; E. B. da Costa; V. B. do Nascimento. White Light Generation by Frequency Upconversion in $\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ -Codoped Fluorolead Germanate Glass. *Appl. Phys. Lett.*, 91:091114, 2007.
- [131] D. M. da Silva; L. R. P. Kassab; S. R. Lüthi; C. B. de Araújo; A. S. L. Gomes. Frequency Upconversion in Er^{3+} Doped PbO-GeO_2 Glasses Containing Metallic Nanoparticles. *Appl. Phys. Lett.*, 90:081913, 2007.
- [132] R. El-Mallawany; A. Patra; C. S. Friend; R. Kapoor; P. N. Prasad. Study of luminescence properties of Er^{3+} -ions in new tellurite glasses. *Opt. Mater.*, 26:241914, 2004.
- [133] C. B. de Araújo; A. Humeau; G. Boudebs; V. D. Del Cacho; L. R. P. Kassab. Giant third-order nonlinearity of lead and germanium based films in the visible and in the infrared. *J. Appl. Phys.*, 101:066103, 2007.
- [134] J. Gonzalo; H. Fernandez; J. Solis; D. Munoz-Martin; J. M. Fernandez-Navarro; C. N. Afonso. Enhanced nonlinear optical properties of oxygen deficient lead-niobium-germanate film glasses. *Appl. Phys. Lett.*, 90:251907, 2007.
- [135] T. Lutz; C. Estournes; J. C. Merle; J. L. Guille. Optical properties of copper-doped silica gels. *J. Alloys Compd.*, 438:262, 1997.
- [136] K. Borgohain; N. Murase; S. Mahamuni. Synthesis and properties of Cu_2O quantum particles. *J. Appl. Phys.*, 92:1292, 2002.

- [137] A. Yeshchenko; I. M. Dmitruk; A. M. Dmytruk; A. A. Alexeenko. Influence of annealing conditions on size and optical properties of copper nanoparticles embedded in silica matrix. *Mater. Sci. Eng.*, 137:247, 2007.
- [138] D. Rativa; R. E. de Araujo; C. B. de Araújo; A. S. L. Gomes; L. R. P. Kassab. Femtosecond nonlinear optical properties of lead-germanium oxide amorphous films. *Appl. Phys. Lett.*, 90:231906, 2007.
- [139] B. Gu; Y. H. Wang; X. C. Peng; J. P. Ding; J. L. He; H. T. Wang. Giant Optical Nonlinearity of a $\text{Bi}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ Ferroelectric Thin Film. *Appl. Phys. Lett.*, 85:3687, 2004.
- [140] H. Shin; H. J. Chang; R. W. Boyd; M. R. Choi; W. Jo. Large Nonlinear Optical Response of Polycrystalline $\text{Bi}_{3,25}\text{La}_{0,75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ Ferroelectric Thin Films on Quartz Substrates. *Op. Lett.*, 32:2453, 2007.
- [141] C. B. de Araújo; E. L. Falcão-Filho; A. Humeau; D. Guichaoua; G. Boudebs; L. R. P. Kassab. Picosecond third-order nonlinearity of lead-oxide glasses in the infrared. *Appl. Phys. Lett.*, 87:221904, 2005.
- [142] D. Chiaretta; D. Milanese; Y. Menke; M. Ferraris; F. Pirri. Structural and optical characterization of rf-sputtered metal cluster doped silica films. *J. Non-Cryst. Solid.*, 352:2548, 2006.
- [143] A. Hilger; N. Cüppers; M. Tenfeld; U. Kreibig. Surface and interface effects in the optical properties of silver nanoparticles. *Eur. Phys. J. D*, 10:115, 2000.
- [144] I. C. S. Carvalho; F. P. Mezzapesa; P. G. Kazansky; O. Deparis. Dissolution of embedded gold nanoparticles in sol-gel glass film. *Materials Science and Engineering. C, Biomimetic Materials, Sensors and Systems*, 27:1313–1316, 2007.
- [145] G. P. Agrawal. *Nonlinear Fiber Optics*. Academic Press, San Diego, 2001.

- [146] H. Kneipp; J. Kneipp K. Kneipp. Optical probes for biological applications based on surface-enhanced raman scattering from indocyanine green on gold nanoparticles. *Anal. Chem.*, 78:1363, 2006.
- [147] R. B. Miles; S. E. Harris. Optical third-harmonic generation in alkali metal vapors. *IEEE J. Quantum Electron.*, 9:470, 1993.
- [148] G. I. Stegeman. *Nonlinear Optics of Organic Molecules and Polymers*. CRC, Boca Raton, 1997.
- [149] W. Margulis; F. Laurell. Interferometric study of poled glass under etching. *Optics Letters*, 73:3040, 1998.
- [150] T. M. Proctor; P. M. Sutton. Static space-charge distributions with a single mobile charge carrier. *Journal of Chemical Physics*, 30:220, 1959.
- [151] A. Kameyama; A. Yokotani; K. Kurosawa. Identification of defects associated with second-order optical nonlinearity in thermally poled high-purity silica glasses. *Journal of Applied Physics*, 89:4707, 2001.
- [152] Y. Quiquempois; N. Godbout; S. Lacroix. Model of charge migration during thermal poling in silica glasses: Evidence of a voltage threshold for the onset of a second-order nonlinearity. *Phy.Rev. A*, 65:043816, 2002.
- [153] Y. Quiquempois; G. Martinelli; P. Duthéage; P. Bernage; P. Niay; M. Douay. Localisation of the induced second-order non-linearity within infrasil and suprasil thermally poled glasses. *Optics Communications*, 176:479, 2000.
- [154] H. Y. Chen; F. F. Chang; J. C. Liao; S. Chao. Humidity effect on the decay of second-order nonlinearity in thermally poled gused silica. *Optics Express*, 14:12334, 2006.

- [155] A. Kudlinski; Y. Quiquempois; G. Martinelli. Modeling of the $\chi^{(2)}$ susceptibility time-evolution in thermally poled fused silica. *Optics Express*, 13:8015, 2005.
- [156] Y. Quiquempois; A. Kudlinski; G. Martinelli; G. A. Quintero; P. M. P. Gouvea; I. C. S. Carvalho; W. Margulis. Time evolution of the second-order nonlinear distribution of poled infrasil samples during annealing experiments. *Optics Express*, 14:12984, 2006.
- [157] A. Kudlinski; G. Martinelli; Y. Quiquempois. Time evolution of second-order nonlinear profiles induced within thermally poled silica sample. *Optics Letters*, 30:2005, 2005.
- [158] D. Faccio; V. Pruneri; P. G. Kazansky. Dynamics of the second order nonlinearity in thermally poled silica glass. *Appl. Phys. Lett.*, 79:2001, 2001.
- [159] D. Faccio; V. Pruneri; P. G. Kazansky. Noncollinear maker's fringe measurements of second-order nonlinear optical layers. *Optics Letters*, 18:1376, 2000.
- [160] N. Godbout; S. Lacroix. Characterization of thermal poling in silica glasses by current measurements. *Appl. Phys. Lett.*, 316:338, 2003.
- [161] X.-M. Liu; H.-Y. Zhang; Y.-L. Guo; X.-P. Zheng; Y. Li. Modeling of thermal/electric-field poling. *Japanese Journal of Applied Physics*, 40:807, 2001.
- [162] P. Pernice; A. Aronne; V.N. Sigaev; P.D. Sarkisov; S. Yu. Stefanovich; V.I. Molev. Crystallisation behavior of potassium niobium silicate glasses. *J. Am. Ceram. Soc.*, 82:3447, 1999.
- [163] X.-M. Liu.; H.-Y. Zhang. Theoretical study for thermal/electric field poling of fused silica characterization of thermal poling in silica glasses by current measurements. *Japanese Journal of Applied Physics*, 40:4069, 2001.

