



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

TESE DE DOUTORADO

CARACTERIZAÇÃO DE NÃO LINEARIDADES ÓPTICAS EM FILMES
NANOMÉTRICOS E MICROMÉTRICOS CONTENDO NANOPARTÍCULAS DE
OURO E ESTUDOS DO IMPACTO DA AMPLIFICAÇÃO RAMAN EM SISTEMAS
DE TRANSMISSÃO DE RÁDIO-FREQUÊNCIA SOBRE FIBRA ÓPTICA

por

Douglas Vitoreti da Silva

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

Banca examinadora:

Prof. Anderson Stevens Leônidas Gomes (Orientador - UFPE)
Prof. Artur da Silva Gouveia Neto (DF - UFRPE)
Prof. Joaquim Ferreira Martins Filho (EE-UFPE)
Prof. Lúcio Hora Acioli (DF - UFPE)
Prof. Daniel Felinto Pires Barbosa (DF - UFPE)

Recife - PE, Brasil
Outubro-2010

Silva, Douglas Vitoreti da.

Caracterização de não linearidades ópticas em filmes nanométricos e micrométricos contendo nanopartículas de ouro e estudos do impacto da amplificação Raman em sistemas de transmissão de rádio-frequência sobre fibra óptica / Douglas Vitoreti da Silva. - Recife: O Autor, 2010. xv, 100 folhas : il. fig. tab.

Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Pernambuco. CCEN. Física, 2010.

Inclui bibliografia e apêndice.

1. Óptica. 2. Óptica não-linear. 3. Fibras ópticas. I. Título.

535.2 (22.ed.) FQ 2010-061



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

Douglas Vitoreti da Silva

CARACTERIZAÇÃO DE NÃO LINEARIDADES ÓPTICAS EM FILMES NANOMÉTRICOS E MICROMÉTRICOS CONTENDO NANOPARTÍCULAS DE OURO E ESTUDOS DO IMPACTO DA AMPLIFICAÇÃO RAMAN EM SISTEMAS DE TRANSMISSÃO DE RÁDIO-FREQUÊNCIA SOBRE FIBRA ÓPTICA

A Banca Examinadora composta pelos Professores Anderson Stevens Leônidas Gomes (Presidente e Orientador), Lúcio Hora Acioli, Daniel Felinto Pires Barbosa, todos do Departamento de Física da Universidade Federal de Pernambuco, Artur da Silva Gouveia Neto, do Departamento de Física da Universidade Federal Rural de Pernambuco e Joaquim Ferreira Martins Filho, do Departamento de Eletrônica e Sistemas da Universidade Federal de Pernambuco, consideram o candidato:

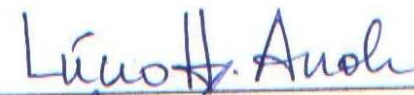
☒ Aprovado

☐ Reprovado

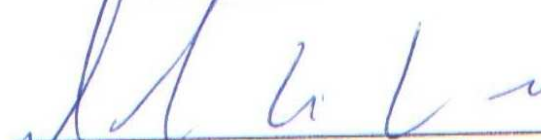
☐ Em exigência

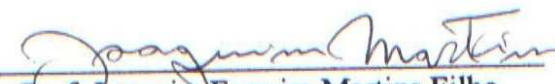
Secretaria do Programa de Pós-Graduação em Física do Departamento de Física do Centro de Ciências Exatas e da Natureza da Universidade Federal de Pernambuco em sete de outubro de dois mil e dez.


Prof. Anderson Stevens Leônidas Gomes
Presidente e Orientador


Prof. Lúcio Hora Acioli


Prof. Daniel Felinto Pires Barbosa


Prof. Artur da Silva Gouveia Neto


Prof. Joaquim Ferreira Martins Filho



À Pretinha.

—

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais, pelo incentivo que sempre me deram.

Ao prof. Anderson pela orientação e oportunidade.

Aos colegas do LabFoton, aos amigos de corredor, a turma do vapor, enfim a todos que contribuem para tornar o ambiente bem mais suportável.

Aos professores do grupo de óptica pelas discussões.

Ao CNPq, a CAPES e Ericsson Brasil, pelo suporte financeiro.

Um agradecimento especial a minha companheira Clarissa, pelo apoio incondicional ao longo desses 4 anos.

A todos o meu muito obrigado.

RESUMO

Esta tese está dividida em duas partes. Na primeira parte da tese estudamos as propriedades ópticas não lineares de monocamadas de partículas de ouro com tamanhos nanométricos depositadas por *sputtering DC* e filmes finos com nanoestruturas de ouro/sílica com 1 micrômetro de espessura preparados por *co-sputtering RF* ambos os materiais depositados sobre substratos dielétricos. As propriedades ópticas não lineares destes materiais foram determinadas usando a técnica de varredura Z para um comprimento de onda de excitação de 800 nm com 150 fs de largura temporal do pulso. A técnica de varredura Z permite a determinação dos índices de refração e absorção não linear simultaneamente usando um único feixe. Devido ao uso de um laser com alta taxa de repetição (76 MHz), foi usada a técnica de varredura Z com controle do efeito térmico ou acumulativo, desenvolvida no nosso laboratório em 2007, que permite separar os efeitos não lineares de origem eletrônica (rápidos) dos demais efeitos (lentos).

Para os filmes de ouro preparados pela técnica de *sputtering*, foram obtidos valores de n_2 (índice de refração não linear) da ordem de 10^{-11} a $10^{-12} \text{ cm}^2/\text{W}$ bem como valores da ordem de 10^{-7} e $10^{-6} \text{ cm}/\text{W}$ para o α_2 (índice de absorção não linear). Para os filmes preparados pela técnica de *co-sputtering RF* foram obtidos valores da ordem de 10^{-11} e $10^{-9} \text{ cm}^2/\text{W}$ para o n_2 . Os efeitos do tratamento térmico dos filmes na não linearidade óptica também foram explorados.

Na segunda parte da tese foi estudado o impacto do uso da amplificação Raman em fibras ópticas no meio óptico de transmissão de um sistema híbrido de distribuição

de sinais de radio frequência (RF) em médias e longas distâncias usando fibras ópticas. Este sistema chamado RF-sobre-fibra surgiu há algum tempo como alternativa para o crescente aumento das comunicações baseados em tecnologia como *GSM*, *3G*, *Wi-fi* e *WiMAX*, que utilizam frequência de operação no intervalo de $1GHz$ a $10GHz$. Medidas foram realizadas usando um amplificador Raman montado no laboratório e as figuras de mérito obtidas mostram que a amplificação Raman é uma técnica adequada para operar nestes tipos de sistema.

Palavras-chave: Filmes finos de ouro ; Não linearidade óptica de terceira ordem; varredura Z; Microondas-fotônica; Amplificação Raman.

ABSTRACT

This thesis has two distinct parts. In the first part we study the nonlinear optical properties of monolayer array of gold particle with nanometric size prepared by sputtering and a thin nanostructured gold/silica films with 1 micrometer thickness made by co-sputtering RF both are deposited on dielectric hosts. Nonlinear optical properties of these materials were measured through Z-scan at 800nm of wavelength and 150fs temporal pulse width. Z-scan technique permits to measure both refraction and absorption index simultaneously using a single beam. Due to the high repetition rate of the laser used, the original Z-scan technique was changed and a thermal cumulative effect management was included to separate both non linear components, electronic (fast) and thermal (slow). This technique was developed in our laboratory in 2007.

Values for non linear refraction index n_2 of order 10^{-11} and $10^{-12} \text{ cm}^2/W$, together with 10^{-7} and $10^{-6} \text{ cm}/W$ for non linear absorption α_2 . ned for ultra-thin films. For the thin gold/silica films prepared by co-sputtering values of order 10^{-11} and $10^{-9} \text{ cm}^2/W$ for n_2 was obtained. Thermal annealing of the samples were also explored.

In the second part, studies about the impact of Raman amplification in optical fibers as optical transmission medium for a hybrid system for radio frequency (RF) signal distribution at medium and long distances was made. This system called RF-over-Fiber was born a few years ago as alternative to improve increase in communication based in technology as GSM, 3G, Wi-Fi, WiMax, which operate at $1GHz$ to $10GHz$ frequency. Measurements were made using a home made Raman amplifier and the figures of merit

has shown that Raman amplifier is adequate to operate this kind of systems.

Keywords: Thin gold films; Third order optical nonlinearity; Z-scan; Microwave-photonics; Raman amplification.

SUMÁRIO

Capítulo 1—Introdução	1
Capítulo 2—Óptica	8
2.1 Conceitos básicos de óptica não linear	9
2.2 Óptica em metais.	13
Capítulo 3—Técnicas Ópticas não lineares	20
3.1 Introdução	20
3.2 Técnica de varredura-Z	21
3.3 Varredura-Z usando lasers com alta taxa de repetição	25
3.4 Varredura Z com feixe eclipsado.	29
Capítulo 4—Propriedades ópticas não lineares de filmes nanoestruturados de ouro	32
4.1 Introdução	32
4.2 Filmes nanométricos	34
4.2.1 Caracterização morfológica dos filmes nanométricos	34
4.2.2 Caracterização óptica	37
4.3 Discussão e Conclusões.	49

SUMÁRIO	xi
4.4 Filmes micrométricos.	51
4.4.1 Caracterização morfológica.	52
4.4.2 Caracterização óptica não-linear	56
4.4.3 Conclusões	59
Capítulo 5—Sistemas híbridos Microondas-Fotônica	61
5.1 Motivação	61
5.2 Introdução	61
5.2.1 Figuras de mérito	63
5.3 Experimento	66
5.3.1 Amplificador Raman a fibra	67
5.3.2 Montagem experimental	71
5.4 Conclusões	77
Capítulo 6—Conclusões e Perspectivas	79
Apêndice A—Modelo de Maxwell-Garnett	81
Apêndice B—Teoria da técnica de varredura-Z usando lasers com alta taxa de repetição.	84
Apêndice C—Trabalhos publicados e submetidos	89

LISTA DE FIGURAS

1.1	Conexão optoeletrônica básica usada em Rádio-sobre-Fibra.	4
1.2	Esquema pioneiro de RsF operando a $900MHz$	5
2.1	Modelo de compósito proposto por Maxwell-Garnett [41].	14
2.2	Oscilação dos elétrons livres das nanopartículas devido ao campo elétrico da luz incidente.	16
2.3	Medida de absorção óptica de um colóide de água com NP esféricas de ouro com diâmetro de 13nm.	16
2.4	Diagrama com a localização das bandas de absorção de plasmons para os materiais mais usados [43].	16
2.5	Ilustração do comportamento da ressonância de plasmons devido ao deslocamento dos elétrons livres do material pelo campo incidente.	17
3.1	Princípio básico da técnica de varredura-Z. Em destaque parâmetros relevantes do feixe focalizado e espessura da amostra.	21
3.2	Arranjo de varredura-Z com as duas configurações de detecção fenda aberta ($S=1$) e fenda fechada ($S<1$).	22
3.3	Curva de varredura-Z para a medida do índice de refração não linear. As curvas sólida e pontilhada se referem aos valores positivos e negativos de n_2 respectivamente.	24

3.4	Curva de varredura-Z para a medida do índice de refração não linear. As curvas sólida e pontilhada se referem aos valores positivos e negativos de n_2 respectivamente.	25
3.5	Varredura-Z para lasers com alta taxa de repetição como usado nos nossos experimentos.	27
3.6	Curva típica adquirida no osciloscópio para a configuração mostrada na figura 3.5 em um experimento varredura-Z com laser de alta taxa de repetição.	28
3.7	Curvas de máximo e mínimo da evolução temporal da transmitância normalizada para uma medida feita no CS_2	29
3.8	Comparação entre as sensibilidades dos esquemas de detecção da varredura Z. Convencional no alto, eclipsado acima.	30
3.9	Montagem experimental da varredura Z como usado nos nossos experimentos	31
4.1	Imagem de MFA das amostras A1 (a) e A2 (b)	35
4.2	Imagens de MVE para as amostras na figura superior e C1-C2 na figura abaixo.	36
4.3	Espectro de absorção para as amostras A1-A2.	37
4.4	Espectro de absorção para o filme de B1-B2.	38
4.5	Espectro de absorção para as amostras C1-C2.	39
4.6		39
4.7	Curvas de transmitância em função do tempo obtidas com o substrato nas posições pré focal e pós focal. A linha corresponde ao ajuste teórico que permite extrapolar o valor para $t=0$	41
4.8	Curva de transmitância em função do tempo para a amostra A1 e o substrato.	42
4.9	Curvas de transmitância para a medida com a amostra A2.	43
4.10	Comparação entre curvas das medidas para as amostras A1 e A2.	44

4.11	Curvas de varredura Z obtidas nas medidas com a amostra A2 plotada para diferentes valores de tempo.	44
4.12	Absorção não linear para as amostras A1 no alto, A2 acima.	45
4.13	Curvas de transmitância para as amostras B1 e o substrato.	46
4.14	Curvas de transmitância para as amostras B1 e B2	46
4.15	Curva de varredura-Z para o filme de 10nm tratado termicamente em vários instantes de tempo.	47
4.16	Absorção não linear para a amostra sem tratamento térmico B1.	47
4.17	Absorção não linear para a amostra com tratamento térmico B2.	47
4.18	Curvas de evolução temporal da transmitância para as amostras C1 e C2.	48
4.19	Esquema de deposição por RF-Co-sputtering dos filmes de ouro/ SiO_2	53
4.20	Imagem de microscopia de alta resolução para a amostra Au-1.	54
4.21	Distribuição de tamanho das partículas da amostra Au-1: Antes do tratamento térmico (barras amarelas), depois do tratamento térmico (barras rachuradas).	55
4.22	Distribuição de tamanho das partículas da amostra Au-2: Antes do tratamento térmico (barras amarelas), depois do tratamento térmico (barras rachuradas).	55
4.23	Espectro de absorção óptica para o par de amostra Au-1 e Au-2.	56
4.24	Evolução temporal da transmitância óptica normalizada para a medida do CS_2 para a intensidade de $2,5GW/cm^2$	57
4.25	Curva de varredura-Z para o substrato de vidro utilizado nas medidas, a linha vermelha é o ajuste teórico da curva.	57
4.26	Evolução temporal da transmitância normalizada para a amostra Au-1.	58
4.27	Evolução temporal da transmitância normalizada para a amostra Au-2.	58
4.28	Comparação entre o $\Delta T_{PICO-VALE}$ para as amostras Au-1 , Au-2 e o CS_2	59

5.1	(A) Comportamento de um sinal de RF ao passar por uma COE em uma medida de um tom e dois tons, (B) Representação gráfica de uma medida de SFDR	65
5.2	Espalhamento Raman anti-Stokes (a esquerda), Stokes (a direita).	68
5.3	Espalhamento Raman Estimulado.	68
5.4	Ganho Raman em função do deslocamento em frequência em relação ao laser forte.	69
5.5	Esquema da montagem do amplificador Raman usado em nosso experimento.	71
5.6	Espectro de ganho do AR com o laser de bombeio em 1426 nm operando a 650 mW com 0,5km de comprimento da fibra.	71
5.7	Montagem experimental de uma medida de dois tons sem amplificação, MZM é o modulador eletro óptico Mach-Zehnder e FD é o fotodetector	72
5.8	Montagem experimental de uma medida de dois tons com amplificação Raman	73
5.9	Ganho do sinal de RF para o intervalo de frequências 1-9GHz para ambas as montagens: Sem amplificação e com o AR operando com 4 e 7 dB de ganho óptico	74
5.10	Comparação entre as figura de ruído do sistema amplificado em 4dB de ganho óptico e sem amplificação	75
5.11	Medida de SFDR em 3 GHz com e sem amplificação óptica.	75
5.12	Comparação entre os valores do SFDR para frequências de 2-9 GHz com e sem amplificação óptica.	76
5.13	Valores de SFDR em função das perdas na COE para uma frequência de 2 GHz.	77
A.1	Compósito proposto por Maxwell-Garnett.	81

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

O âmbito das comemorações deste ano (2010), referentes aos 50 anos do surgimento do laser, nos faz refletir que das inúmeras contribuições científicas que apareceram no século passado, seja essa talvez a de maior impacto dentro de seu campo de atuação. O desenvolvimento do laser, sem sombra de dúvida, é um marco no estudo da óptica. Mesmo sabendo que ele foi um fruto natural do conhecimento vigente na época é interessante tentar imaginar os rumos da pesquisa em óptica sem o advento do laser. Esta introdução se propõe a abordar aspectos básicos dos dois temas cujos quais esta tese foi escrita. Primeiramente falaremos nos trabalhos feitos em óptica no espaço livre e posteriormente abordaremos o trabalho realizado com óptica em fibra.

Óptica não linear:

No estudo de materiais (gases, líquidos, materiais vítreos, cristais e mais recentemente filmes finos e materiais orgânicos) o laser teve uma de suas mais amplas utilizações. Em especial, efeitos ópticos não lineares foram sendo descobertos nos mais diversos tipos de materiais possibilitando o uso desses materiais em prol de diversos avanços tecnológicos e científicos tais como sistemas lasers ultra rápidos [1, 2], microscopia óptica não linear [3], conversão de frequências [4], e os diversos efeitos não lineares encontrados em fibras ópticas (efeito Raman, Mistura de Ondas, geração de segundo harmônico) [5].

Ao longo dos anos constatamos o desaparecimento de antigas tecnologias e o surgimento de novas tecnologias. Muitas dessas novas tecnologias estão baseadas na utilização de novos materiais, ou então no barateamento de materias que antes tinham uma

fabricação dispendiosa. Muitas vezes, devido ao aparecimento de materias com características peculiares é possível a criação de técnicas novas para estudar o material ou então pra usufruir das suas especialidades. Exemplo disso é o chaveamento totalmente óptico [6], em que o processamento de um sinal se faz através de luz interagindo com luz através de um meio em comum, sem necessidade de conversão do sinal óptico em elétrico. A consequência seria uma redução no consumo de energia e geração de calor e um incremento na velocidade de transferência (e processamento) de dados. Desde fins dos anos 80 várias propostas foram feitas para sistemas operando com essa técnica, e uma quantidade grande de trabalho vem sendo dedicado ao tema [7, 8, 9].

O maior desafio para a implementação de dispositivos de chaveamento óptico é a necessidade de materiais que possuam não linearidade alta e extremamente rápidas (tempos de resposta da ordem de femtosegundos) aliadas a pequena absorção linear e não linear [6]. Neste esforço podemos destacar o uso de vidros dopados com metais pesados [10], nanotubos de carbono [11], polímeros conjugados [12], fibras microestruturadas [13] e os filmes finos; ferroelétricos [14], de semicondutor [15] e metais nobres nanoestruturados [16].

Os metais nobres (ouro, cobre, prata) são originalmente opacos, pois o comprimento de penetração da luz é de poucos nanômetros, sofrendo baixas absorções e apresentando altas refletividades. Este é o fato por serem usados largamente em óptica há um bom tempo na fabricação de espelhos. No entanto, quando reduzidos a partículas com tamanhos muito pequenos e associados a meios dielétricos, passam a exibir propriedades ópticas bastante interessantes como o aparecimento de bandas ópticas de extinção em certos comprimentos de onda, devido ao confinamento dos elétrons presentes nas partículas em espaços menores que o comprimento de onda da luz visível ($\ll 500nm$). Este fenômeno que aparece quando o material é composto por partículas muito pequenas e inexistente no material volumétrico é chamado ressonância de plasmons [17].

As propriedades relacionadas à ressonância de plasmons em nanoestruturas metálicas

são usadas para diversas finalidades tais como aumento da sensibilidade em detectores [18], microscopia de campo próximo [19] e limitadores ópticos [20]. Em filmes finos um dos efeitos causados pelo confinamento dessas ínfimas porções de material permeadas por material dielétrico é a mudança nas relações entre as constantes dielétricas de ambos, esta diferença é a responsável pelo aumento do campo elétrico local sentido dentro da estrutura nanométrica [21]. Este aumento do campo local acarreta mudanças nas características ópticas não lineares desses filmes. Não linearidades ópticas 10^6 vezes mais acentuadas que na sílica (10^2 esu) podem ser obtidas em comprimentos de onda que excitam as bandas de absorção do material [22].

Microondas-Fotônica:

Com o desenvolvimento dos lasers de semicondutores [23] dez anos após o advento do laser de Rubi em 1960 [24], e o aparecimento das primeiras fibras ópticas de baixa atenuação [25] nesta mesma época acabaram por tornar os tradicionais meios de transmissão de sinais de RF, via cabos elétricos e guias de onda metálicos, tecnicamente e economicamente inviáveis. Com a disponibilidade, então, de compactas fontes de luz coerente e meios de transmissão de luz com pequenas perdas, as comunicações tiveram um enorme impulso durante a década de 70. Posteriormente, no fim dos anos 80, um impulso tão grande quanto aquele foi dado devido ao desenvolvimento dos amplificadores ópticos. Tais dispositivos praticamente eliminaram a necessidade dos repetidores eletrônicos periódicos, possibilitando a implementação das redes de comunicação a fibra óptica de longas distâncias [26]. No entanto a tecnologia baseada em cabos metálicos continuou a ser usada pois ela tem um custo muito menor de instalação e para distâncias curtas suas perdas são iguais as perdas da fibra óptica. Hoje em dia praticamente todas as redes de comunicações metropolitanas e de acesso local usam dispositivos optoeletrônicos .

Estes dispositivos são a base do que é chamado de conexão optoeletrônica (COE) que em uma forma idealizada é descrita na parte (a) da figura 1.1, enquanto uma COE real, é mostrada na parte (b) dessa mesma figura. Podemos ver na figura as três partes

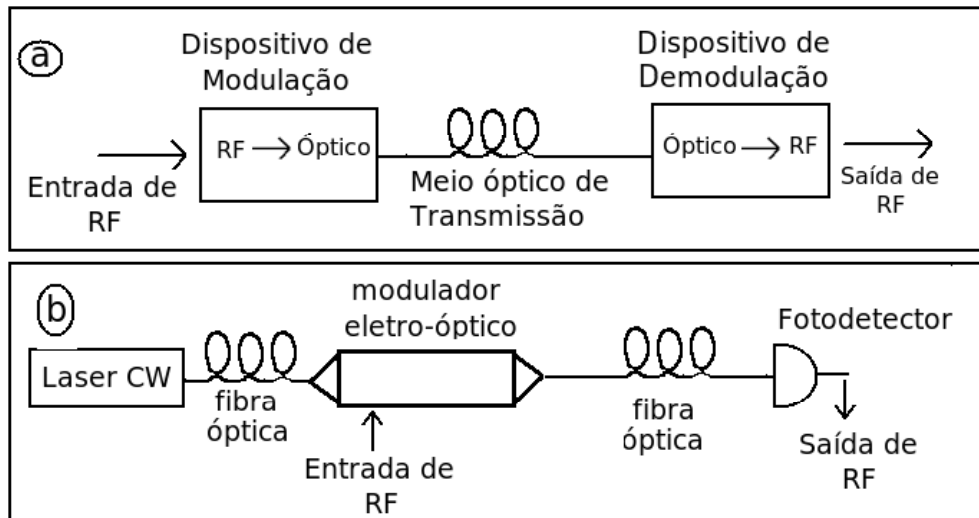


Figura 1.1 Conexão optoeletrônica básica usada em Rádio-sobre-Fibra.

que compõem uma COE. A primeira parte é responsável pela entrada do sinal elétrico e conversão deste em um sinal óptico. A segunda parte, diz respeito à transmissão óptica desse sinal, e por fim vem a parte de conversão do sinal óptico novamente em sinal elétrico. Como não poderia deixar de ser, sistemas baseados em tecnologia rádio-sobre-fibras (RsF) também se utilizam de COE.

Entende-se um sistema RsF como uma rede de fibra óptica que conecta uma estação central (EC) a uma ou mais estações base (EB), conforme podemos ver na figura 1.2. O esquema mostrado nesta figura foi pioneiramente usado para distribuição de sinal GSM (*Global System for Mobile Communications*) operando a 900MHz [27]. Na figura, LMI é o laser com modulação interna, diodo PIN é o conversor do sinal óptico em elétrico, enquanto os Amp. Ele. são os amplificadores eletrônicos de RF.

Algumas das tecnologias que usam sistemas de RsF hoje em dia são por exemplo Wireless LAN (IEEE802.11 a/b/g) operando nas frequências de $2,4\text{GHz}$ e 5GHz oferecendo velocidades de transferência de 54Mbps (Megabites por segundo) como também as tecnologias móveis GSM e 3G (terceira geração) sendo que esta última pode oferecer velocidades de transferência acima de 2Mbps operando a 2GHz . Tecnologias de aplicação

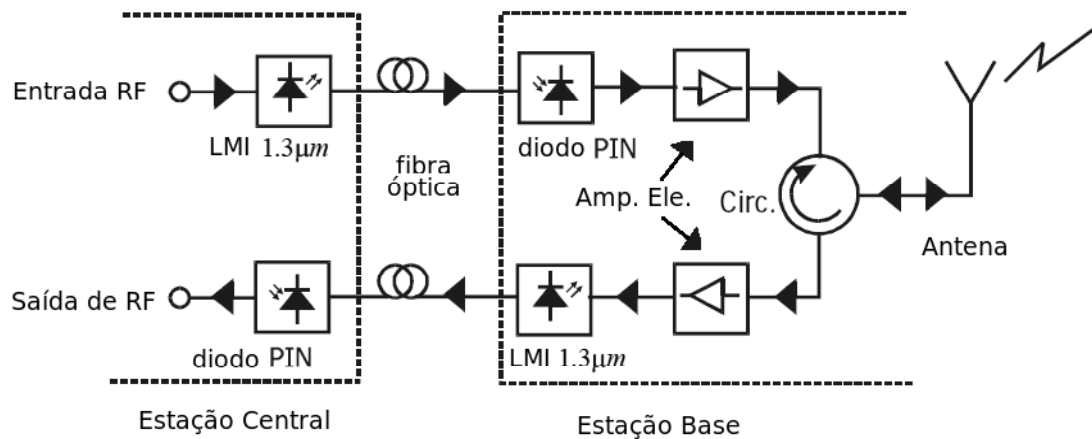


Figura 1.2 Esquema pioneiro de RsF operando a $900MHz$.

militar são outro nicho suportado por sistemas RsF. Devido a sua natureza fundamentalmente analógica, e a possibilidade de operação em altas frequências ($> 30GHz$), ela se tornou muito atrativa para sistemas de comunicação militar.

Vantagens e Limitações. Um sistema de RsF tem uma série de vantagens [28], tais como:

- **Baixas perdas por atenuação:** A substituição de cabos elétricos por fibras óptica é um dos grandes atrativos dessa técnica, haja visto que cabos coaxiais apresentam perdas de aproximadamente 350dB/km operado a 2GHz, e perdas ainda maiores para frequências mais altas, enquanto fibras ópticas tem perdas de 0,2-0,5dB/km na região em torno de 1550nm, que independem da frequência do sinal modulado.
- **Grandes larguras de banda:** O uso das fibras como meio de transmissão, dota um sistema de enorme capacidade de transmissão de dados. Velocidades de transmissão de dados da ordem de 1Tbps (1000 Gbps) são obtidas em laboratório utilizando uma única fibra óptica comercial [29].
- **Imunidade a interferência eletromagnética:** Outra vantagem bastante atrativa, as fibras ópticas (e com isso a informação transportadas nela) são imunes a inter-

ferências eletromagnéticas externa, provendo o sistema de segurança e privacidade.

- Facilidade de instalação e manutenção: Devido a sua configuração baseada em estações, os equipamentos principais (*backbone*, amplificadores ópticos, WDMs e roteadores) são mantidos na estação central enquanto na estação base ficam somente os dispositivos de demodulação do sinal e antenas (se o sistema for sem fio). Uma vantagem associado a essa configuração é o fato de uma estação base poder ser instalada num lugar remoto, bastante útil nas comunicações sem fio, haja visto que por vezes é necessário instalar antenas em locais de difícil acesso. Nestes casos é possível alimentar a estação base com uma potência óptica alta o bastante que eliminaria a necessidade de uma fonte de energia para os dispositivos nela existentes. Para redes com alcance maior que 100m, um sistema RsF é mais barato que os tradicionais sistemas a cabo coaxial.
- Redução no consumo de energia: Devido à possibilidade de operar as estações base de modo passivo, utilizando dispositivos de demodulação e antenas compactos, o consumo de energia se restringe a estação central. Mesmo que o consumo na estação central deva ser aumentado, para fazer as estações base operar de modo passivo, o montante será menor do que se tivéssemos que alimentar cada uma dessas estação separadamente.
- Operação em multi serviços: Usando técnicas de modulação prévia do sinal de RF, e combinadores ópticos é possível oferecer vários serviços numa mesma rede.

Este campo de estudo teve sua época áurea nos fins dos anos 90, onde muitos *designs* foram testados e aprimorados. No entanto devido ao seu baixo uso comercial ela foi por vezes negligenciada, no decorrer da década de 2000, em prol de tecnologias mais baratas. Segundo Cox [30] o campo de microondas fotônica chegou a um impasse, onde a integração dos dispositivos (e uma consequente diminuição nos custos) é essencial para

a sobrevivência financeira da tecnologia. Mesmo que pesquisa e desenvolvimento continuem sendo realizados e com isso altas performances dos sistemas em laboratório sejam obtidas, apenas a troca dos dispositivos individuais por dispositivos integrados de óptica e eletrônica pode trazer algum futuro para o mercado das microondas fotônica.

A presente tese está dividida em 6 capítulos. Ainda nesse capítulo introdutório fazemos uma breve descrição da área de microonda fotônica. No capítulo 2 é abordada uma rápida introdução aos conceitos de óptica não linear e óptica em metais. No capítulo seguinte é dada uma descrição das técnicas usadas nesta tese para medir experimentalmente as respostas ópticas não lineares de materiais. No capítulo 4 deste trabalho estão nossos resultados para a caracterização óptica não linear de filmes finos e ultra-finos de ouro e uma investigação sobre os efeitos do tratamento térmico é realizada. Invertendo a ordem cronológica dos acontecimentos, no capítulo 5 são exibidos os resultados concernentes ao estudo feito sobre o impacto da amplificação Raman em sistemas híbridos tipo microondas-fotônica. Este tipo de sistemas se popularizaram há algum tempo devido a crescente demanda por comunicações de acesso irrestrito (a qualquer hora, a qualquer lugar). Hoje em dia há uma certa estagnação tecnológica devido a problemas de redução dos custos da técnica, no entanto, foi um tema de muita pesquisa e desenvolvimento nos primeiros anos dessa década. No último capítulo encontra-se um resumo das conclusões da tese e perspectivas futuras.

CAPÍTULO 2

ÓPTICA

A manipulação da luz por meio de objetos transparentes tipo lentes, e sua reflexão por objetos espelhados, é um ação feita pelo homem desde tempos muito antigos. Gregos e romanos nos longínquos anos 2000 A.C já sabiam que uma esfera de vidro cheia de água podia convergir os raios de sol incidentes sobre ela, e desta forma obter energia suficiente para iniciar a combustão de algum material inflamável. Egípcios dessa época já conseguiam produzir artefatos que convergiam luz usando seus já milenares conhecimentos sobre manufatura de vidro. A Arquimedes é creditada a história de atear fogo nas velas das embarcações da marinha romana que tentavam invadir Siracusa por meio de um jogo de espelhos côncavos de bronze que convergiam os raios solares para um mesmo ponto. Indiferente de ser verdade ou apenas mito, o fato é que o homem tomou conhecimento da utilidade de manipular a luz em proveito próprio a mais de 2 mil anos.

A área do conhecimento que trata da manipulação da luz (radiação eletromagnética) e principalmente sua interação com a matéria é chamada óptica. Com o advento do laser em 1960 muitos novos fenômenos puderam ser explorados, dando origem a ramificações no campo da óptica, como a óptica quântica, óptica não linear e mais recentemente a nano óptica, que trata da interação da luz com a matéria em estruturas muitas vezes menores que o comprimento de onda da luz incidente.

2.1 CONCEITOS BÁSICOS DE ÓPTICA NÃO LINEAR

A parte que trata da interação entre radiação e matéria é a maior e mais frutífera área de trabalho da óptica hoje em dia. Lasers em condições especiais podem realizar diversas atividades complexas e distintas, tais como excitar níveis de energia específicos de determinados átomos, interagir com tecidos biológicos vivos [31] bem como se auto modular ao passar por um material especial [32]. Caracterização e desenvolvimento de novos materiais é outro nicho explorado com o uso de lasers. Novos materiais com determinadas propriedades ópticas otimizadas são incessantemente explorados no intuito de obter matéria prima para o desenvolvimento e aprimoramento de dispositivos fotônicos, em especial dispositivos usados em telecomunicações [33] e sensoriamento [34, 35].

O campo elétrico de uma luz proveniente de uma fonte laser, ao incidir num material dielétrico vai induzir neste material um efeito que chamamos de polarização ($\vec{P}$). Tal efeito ocorre pelo fato de as cargas elétricas positivas e negativas tentarem se alinhar no sentido do campo. Como suas cargas são opostas, oposto também será a direção do deslocamento delas ao interagir com o campo. Este deslocamento originará um macro dipolo elétrico, orientado conforme a direção do campo elétrico incidente $\vec{E}$. Se o campo elétrico aplicado não for muito intenso ($\ll 3 \times 10^8 \text{ V/cm}$ para a sílica por exemplo), podemos escrever a relação entre campo e polarização como;

$$\vec{P}(\omega) = \epsilon_0 \chi^{(1)} \vec{E}(\omega) \quad (2.1)$$

onde ω é a frequência da luz incidente, ϵ_0 é a permissividade elétrica do vácuo e $\chi^{(1)}$ é a susceptibilidade óptica de primeira ordem do material, também chamada susceptibilidade linear.

Podemos notar diretamente que a polarização oscila conforme a frequência do campo incidente. Se a intensidade do campo elétrico for, no entanto, aumentada tal que seu valor seja próximo do valor do campo inter-atômico dos átomos que compõem o material ($\sim 3 \times$

10^8 V/cm), as oscilações dos dipolos induzidos pela luz não obedecerão mais uma relação linear com a frequência do campo aplicado, novas frequência de oscilação poderão surgir e a equação 2.1 deverá ser corrigida. Esta correção é obtida expandindo a polarização em uma série de potências (de certa forma podemos tratar isso como uma perturbação), pois a correção é muito menor que o valor original), de modo que a polarização agora terá a forma,

$$\vec{P}(\omega) = \epsilon_0[\chi^{(1)}\vec{E}(\omega) + \chi^{(2)}\vec{E}^2(\omega) + \chi^{(3)}\vec{E}^3(\omega) + \dots], \quad (2.2)$$

onde agora apareceram os parâmetros $\chi^{(2)}$ e $\chi^{(3)}$ que são as susceptibilidades ópticas de segunda e terceira ordem do material, respectivamente.

O segmento que explora os efeitos concernentes às susceptibilidades de segunda ordem, terceira ordem e ordens superiores, aflorados através do uso de lasers bastante intensos é chamado “óptica não linear (OpNL)”[36]. Efeitos bastante interessantes e distintos podem ser observados devido ao uso de lasers muito intensos e o consequente aparecimento das susceptibilidades de alta ordem.

No decorrer da tese encontraremos referência apenas aos efeitos não lineares de terceira ordem. Os efeitos de segunda ordem são observados apenas em uma classe especial de materiais que apresentam a peculiaridade de não serem centro simétricos. Exemplos desses materiais são o BBO (*beta barium borate*), o KDP (KH_2PO_4) dentre, utilizados principalmente na geração de segundos harmônicos e na soma ou diferença de frequências. Os processos de segunda ordem tem mecanismos parecidos. Por exemplo, a geração de segundo harmônico consiste basicamente na conversão de uma parcela da energia de uma onda incidente de frequência ω em uma onda de frequência 2ω (duas vezes mais energética). A soma de frequência segue este mesmo princípio de conversão de energia, porém agora com duas ondas incidentes de frequência ω_1 e ω_2 que dão origem a uma onda de frequência ω_3 , tal que $\omega_1 + \omega_2 = \omega_3$.

Para materiais com centro de simetria, a susceptibilidade de segunda ordem $\chi^{(2)}$, e

de ordens pares superiores a esta, desaparecem. Este fenômeno é dado pelo fato da polarização de segunda ordem (e ordens pares superiores) dependerem de quadraticamente dos campos. Suponha que um campo com polarização $\vec{x}$ em relação ao cristal induzira uma polarização de segunda ordem do tipo $\vec{P}_x^{(2)}(\omega) = \epsilon_0 \chi^{(2)} [\vec{E}_x(\omega)]^2$. Agora se girarmos o cristal 180° em relação a z (uma inversão no sinal da polarização do campo) esperamos uma igual inversão na polarização não linear no cristal, algo como $-\vec{P}_x^{(2)}(\omega)$ pois estamos considerando o cristal simétrico. No entanto $\epsilon_0 \chi^{(2)} [-\vec{E}_x(\omega)]^2 = \epsilon_0 \chi^{(2)} [\vec{E}_x(\omega)]^2 = \vec{P}_x^{(2)}(\omega)$. O que implica que se $\chi^{(2)} \neq 0$ teremos uma anomalia física na polarização de segunda ordem de materiais centro simétricos. Portanto nesses materiais $\chi^{(2)} = 0$

Por outro lado os materiais que apresentam centro de simetria são muito mais comuns na natureza (gases, líquidos e uma grande parte de sólidos). Nesses materiais os efeitos devido à susceptibilidade de terceira ordem podem ser explorados usando lasers com intensidades elevadas. Geração de terceiro harmônico, onde uma parcela da energia da onda incidente de frequência ω é convertida em uma onda de frequência 3ω , e o efeito Kerr, onde uma onda incidente com uma intensidade muito alta pode induzir modificações no índice de refração e absorção do material, são dois exemplos de efeitos relacionados à susceptibilidade óptica de terceira ordem.

Dos processos ópticos não lineares associados a susceptibilidade de terceira ordem ($\chi^{(3)}$), que esta tese mais faz referência, estão a refração e a absorção não linear. Tais processos são importantes pois podem ser relacionados diretamente às partes reais e imaginárias de $\chi^{(3)}$ que podem ser medidos em experimentos específicos. Medir os coeficientes de refração e absorção não linear é um modo direto de determinar o valor de $\chi^{(3)}$, tornando-se uma ferramenta útil no entendimento de mecanismos como reorientação molecular, refração térmica, refração de elétrons ligados, absorção saturada e absorção multi-fotônica, que ocorrem no material quando exposto a campos ópticos intensos.

A relação entre a absorção e a refração não-linear com o $\chi^{(3)}$ pode ser elaborada a partir da polarização induzida em um meio centro simétrico por um campo $E(\omega)$, dada

por

$$\vec{P}(\omega) = \epsilon_0[\chi^{(1)}\vec{E}(\omega) + 3\chi^{(3)}\vec{E}^3(\omega)], \quad (2.3)$$

$$\vec{P}(\omega) = \epsilon_0 \underbrace{[\chi^{(1)} + 3\chi^{(3)}|\vec{E}(\omega)|^2]}_{\chi_{eff}} \vec{E}(\omega). \quad (2.4)$$

Das relações do eletromagnetismo podemos lembrar que $1 + \chi_{eff} = \frac{\epsilon}{\epsilon_0}$ e $n = \sqrt{\frac{\epsilon}{\epsilon_0}}$ que associadas resultarão em,

$$n^2 = 1 + \chi_{eff} = 1 + \chi^{(1)} + 3\chi^{(3)}|E|^2, \quad (2.5)$$

aqui substituímos $|\vec{E}(\omega)|^2 \rightarrow |E|^2$ pois ao tomar o módulo a dependência com ω desaparece, haja vista que essa dependência é da forma $E(\omega) \propto e^{i\omega t}$. Inserindo na equação (2.5) a relação do índice de refração dependente da intensidade

$$n = n_0 + n_2 I \quad (2.6)$$

obtemos,

$$[n_0 + n_2 I]^2 = 1 + \chi^{(1)} + 3\chi^{(3)}|E|^2 \quad (2.7)$$

expandindo o lado esquerdo da equação acima e desprezando os termos referentes a $(n_2)^2$ pois são muito menores que $(n_0)^2$ e $n_0 n_2$ obtemos,

$$n_0^2 + 2n_0 n_2 I = 1 + \chi^{(1)} + 3\chi^{(3)}|E|^2. \quad (2.8)$$

Dado que a intensidade é relacionada com o campo elétrico pela relação $I = 2n_0\epsilon_0 c|E|^2$ e substituindo essa em 2.8 obtemos,

$$n_0^2 + 4n_0^2 n_2 \epsilon_0 c|E|^2 = 1 + \chi^{(1)} + 3\chi^{(3)}|E|^2. \quad (2.9)$$

Desta forma, por comparação direta, podemos relacionar.

$$n_0^2 = 1 + \chi^{(1)} \quad \text{e} \quad n_2 = \frac{3}{4n_0^2\epsilon_0 c} \chi^{(3)}. \quad (2.10)$$

Para meios com absorção a relação correta é $[n + i\alpha c/2\omega] = \sqrt{\frac{\epsilon}{\epsilon_0}}$ e o $\chi^{(3)}$ terá ambas as componentes real e imaginária, $\chi^{(3)} = \text{Re}[\chi^{(3)}] + i\text{Im}[\chi^{(3)}]$. Sabendo que em regimes onde há altas intensidades de luz o índice de absorção α , assim como o índice de refração n , tem uma dependência com a intensidade dada por $\alpha = \alpha_0 + \alpha_2 I$, podemos seguir o mesmo procedimento adotado acima e obter,

$$\alpha_2 = \frac{3\omega}{2n_0^2\epsilon_0 c^2} \text{Im}[\chi^{(3)}], \quad (2.11)$$

enquanto n_2 será agora,

$$n_2 = \frac{3}{4n_0^2\epsilon_0 c} \text{Re}[\chi^{(3)}]. \quad (2.12)$$

A determinação, o estudo e a possibilidade de manipulação de grandezas ópticas não lineares, como o índice de refração e absorção não-lineares, são de fundamental importância na caracterização e desenvolvimento de novos materiais fotônicos. Estes materiais apresentam comportamentos específicos que serão explorados como base para o funcionamento de diversos dispositivos fotônicos, como chaveadores ópticos [37], armazenadores e processadores de informação [38] bem como limitadores ópticos [20].

2.2 ÓPTICA EM METAIS.

Como mencionado na seção introdutória, quando metais nobres encontram-se na forma de partículas de tamanho nanométrico em meios dielétricos suas propriedades ópticas diferem significativamente das exibidas na forma volumétrica. Os romanos nos tempos do império já conheciam e usavam essas propriedades para colorir vidros, porém

foi Faraday quem publicou os primeiros estudos a cerca das propriedades ópticas do ouro em suspensão [39], e deste modo deu os primeiros passos para o entendimento do comportamento físico desses compostos foram dados.

Propriedade ópticas de materiais nano-compostos podem ser melhor compreendidas através de uma constante dielétrica efetiva. Esta constante deve levar em consideração as propriedades tanto das partículas quanto do meio em que elas se situam além, é claro, de fazer uma alusão a relação entre eles. Os primeiros esforços no intuito de obter uma expressão para esta constante remontam a Maxwell-Garnett [40]. Neste trabalho Maxwell-Garnett (M G) propõe um modelo como o da figura 2.1, onde $a \ll b \ll \lambda$ [41].

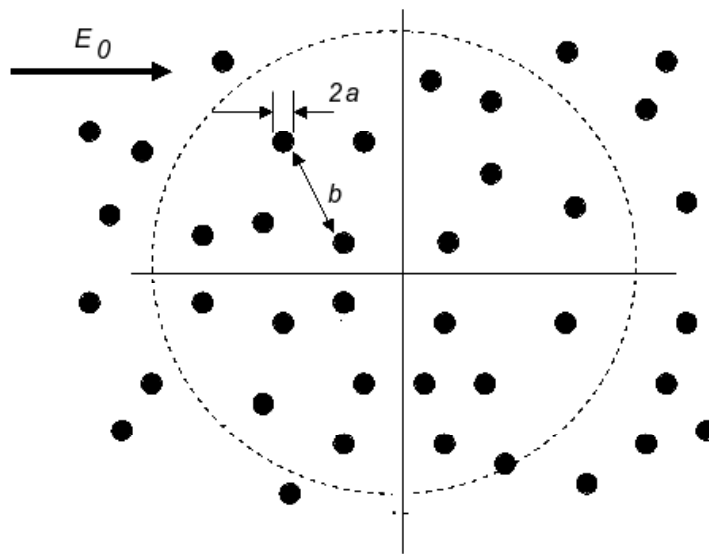


Figura 2.1 Modelo de compósito proposto por Maxwell-Garnett [41].

Aplicando as equações do eletromagnetismo para calcular a polarização para cada partícula e depois considerando que o círculo tracejado seja uma esfera com um raio $R \gg 2a$ de constante dielétrica ε imersa em um meio com constante dielétrica ε_H

obtém-se a expressão de M-G [41].

$$\varepsilon = \varepsilon_H \left(1 + \frac{3\beta f}{1 - \beta f} \right), \quad (2.13)$$

onde β é dada pela relação entre a constante dielétrica da partícula P e do meio hospedeiro H , $\beta = \frac{\varepsilon_P - \varepsilon_H}{\varepsilon_P + 2\varepsilon_H}$ e f é a fração volumétrica da partícula em relação ao meio[41].

Considerando que a constante dielétrica das partículas e do hospedeiro tem partes reais e imaginárias ($\varepsilon_p = \varepsilon'_p + \varepsilon''_p$, $\varepsilon_H = \varepsilon'_H + \varepsilon''_H$) não seria diferente para a constante dielétrica efetiva, que também tem as duas componentes. Substituindo essas relações na equação 2.13 e realizando as devidas manipulações, obtemos para a parte imaginária.

$$\varepsilon'' = \frac{9f\varepsilon_H^2\varepsilon''_p}{(\varepsilon'_p + 2\varepsilon_H)^2 + \varepsilon''_p}. \quad (2.14)$$

Este é o resultado de M-G para a parte imaginária da constante dielétrica de um meio com partículas esféricas menores que o comprimento da luz, inseridas em um meio dielétrico. Associando ε'' ao coeficiente de absorção linear α obtemos,

$$\alpha = \frac{18\pi f}{\lambda} \varepsilon_H^{3/4} \frac{\varepsilon''_p}{(\varepsilon'_p + 2\varepsilon_H) + \varepsilon''_p} \quad (2.15)$$

Esse resultado prediz a existência de ressonâncias, pois nada impede que o denominador $(\varepsilon'_p + 2\varepsilon_H) + \varepsilon''_p \approx 0$. Essas ressonâncias são conhecidas como ressonâncias de plasmons e ocorrem apenas quando partículas metálicas são confinadas sob tamanhos muito menores que o comprimento de onda da luz visível. Tal efeito ocorre devido a oscilações coletivas dos elétrons quando excitados em um comprimento de onda específico (figura 2.2)[42].

A figura 2.3 mostra a banda de absorção de plasmons para um colóide com nanopartículas (NP) de ouro de 13 nm de diâmetro, sintetizado pela colega Luciana Melo no laboratório de química do DF-UFPE. Para o ouro a banda de absorção de plasmons situa-se em torno de 520 nm, no entanto ela pode variar para outros materiais bem como

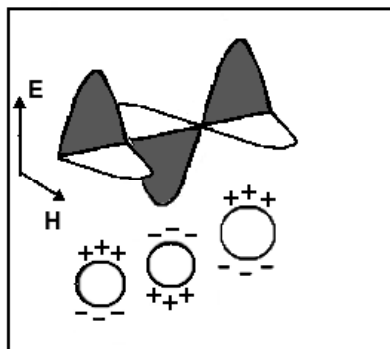


Figura 2.2 Oscilação dos elétrons livres das nanopartículas devido ao campo elétrico da luz incidente.

para as diferentes geometrias de um mesmo material conforme pode se notar na figura 2.4 retirada da referência [43], que mostra a localização das bandas de absorção de plasmons para os materiais usados mais frequentemente e suas diferentes configurações.

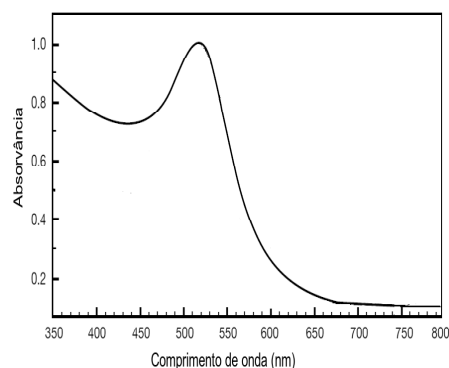


Figura 2.3 Medida de absorção óptica de um colóide de água com NP esféricas de ouro com diâmetro de 13nm.

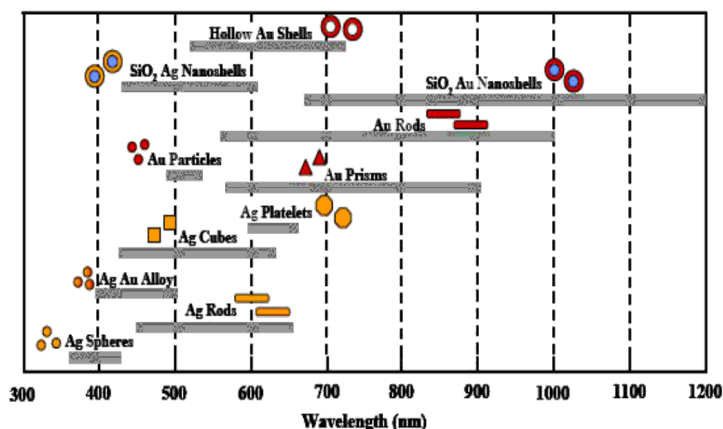


Figura 2.4 Diagrama com a localização das bandas de absorção de plasmons para os materiais mais usados [43].

Não apenas as características ópticas lineares mudam com esse confinamento das partículas metálicas em tamanhos nanométricos, as propriedades não-lineares são também drasticamente alteradas quando um material passa da forma volumétrica para um composto tipo Maxwell-Garnett. Um dos fatores que levam a essa mudança chama-se au-

mento do campo local. Este efeito é mais uma consequência das oscilações coletivas dos elétrons no material confinado, haja visto que quando a partícula é excitada com comprimentos de onda específicos, as cargas se rearranjam de modo a oscilar conforme o campo elétrico. Esse rearranjo (ilustrado na figura 2.2) faz com que as cargas sejam separadas, originando uma espécie de capacitor como ilustrado na figura 2.5.

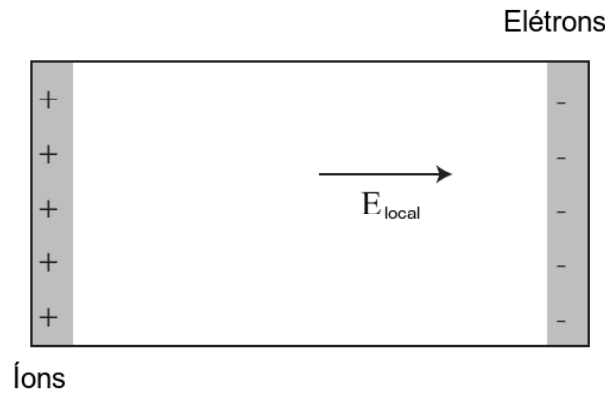


Figura 2.5 Ilustração do comportamento da ressonância de plasmons devido ao deslocamento dos elétrons livres do material pelo campo incidente.

O aumento do campo local é determinado pela relação entre as constantes dielétricas do hospedeiro e da partícula e pode ser escrito por,

$$\frac{E_p}{E} = \frac{3\varepsilon_H}{\varepsilon_p + 2\varepsilon_H} = \eta \quad (2.16)$$

e é conhecido como fator do campo local. O fator de campo local é na grande maioria das vezes responsável pelo aumento das não-linearidades em meios como nano-compósitos. Sua relação com a susceptibilidade de terceira ordem para materiais nano compósitos é dada por [44],

$$\chi^{(3)} = f\eta^2|\eta^2|\chi_p^{(3)}. \quad (2.17)$$

Onde $\chi_p^{(3)}$ é a susceptibilidade apenas da partícula. Informações acerca dessas constantes

podem ser encontradas no apêndice A.

Algumas considerações, no entanto, podem ser feitas quando tratamos da não linearidade de materiais compostos com ouro. Na literatura [45, 46] é possível identificar quatro possíveis origens para a não linearidade em compostos nanoestruturados com ouro. Porém o comprimento de onda usado na excitação é de suma importância na indução de cada caso. Para o caso de excitações fora da ressonância (ou seja em comprimentos de onda longe da banda de absorção de plasmons) a origem da não linearidade é devido ao comportamento não linear dos elétrons na banda de condução. Não linearidade devido a saturações na transições interbanda é induzida quando o comprimento de excitação coincide com a o comprimento de onda da absorção de plasmons. A não linearidade devido aos "elétrons quente"(elétrons que são ejetados acima do nível de Fermi) e não linearidade devido a espalhamentos elétron-elétron são dois casos que podem ocorrer porém em situações específicas, o montante de resposta não linear desses mecanismos pode ser negligenciado em relação a resposta não linear proveniente dos outros mecanismos. Abaixo há um breve comentário sobre os dois principais mecanismos.

- **Não linearidade devido ao comportamento não linear dos**

elétrons na banda de condução: Essa não linearidade aparece para partículas menores que 100nm e não tem dependência com o tamanho das partículas [47]. Esta componente também é conhecida como não linearidade *intrabanda* e surge quando dipólos elétricos são formados pelos elétrons da banda de condução quando o material está confinado em uma região muito menor que o comprimento de onda.

- **Não linearidade devido à saturações nas transições interbanda:** A estrutura eletrônica do ouro volumétrico é dado por: $[Xe] 4f^{14} 5d^{10} 6s^1$. Quando o ouro está confinado em tamanhos nanométricos, a transição da banda-d para a banda 6p pode ocorrer devido à saturação da banda 6s. Esta saturação ocorre quando o material é exposto a altas intensidade ópticas. Essa não linearidade é vista quando

o comprimento de onda de excitação é ressonante com a transição que, no caso do ouro perfeitamente confinado está em torno de 520nm. Para comprimentos de onda fora da ressonância essa contribuição é normalmente negligenciada.

Alguns outros fatores podem ser mencionados como influentes na não linearidade de nano compostos contendo ouro. Alguns dependem da morfologia no material como tamanho e geometria da partícula, concentração e a natureza do hospedeiro. Outro fator que tem se mostrado muito influente é o tipo da fonte de excitação. Largura temporal do pulso, taxa de repetição, comprimento de onda, e principalmente intensidade são fatores que podem também influenciar nos valores das componentes não lineares. Explorar a não linearidade de materiais utilizando parâmetros distintos da fonte de excitação (laser) nos ajuda a entender os distintos mecanismos responsáveis pelo comportamento não-linear do material.

CAPÍTULO 3

TÉCNICAS ÓPTICAS NÃO LINEARES

3.1 INTRODUÇÃO

A determinação dos coeficientes não lineares de materiais diversos tornou-se de grande interesse no decorrer dos últimos 20 anos devido, principalmente, à necessidade de novos materiais para uso nas diversas aplicações da fotônica. Neste mesmo período, não por coincidência, sistemas lasers de alta potência e estabilidade tornaram-se mais acessíveis, possibilitando um aumento dos recursos humanos envolvido em pesquisa e desenvolvimento desses materiais.

Lasers de alta potência que podem suplantam valores como TW/cm^2 de intensidade, e fontes lasers capazes de emitir pulsos com duração de poucos femtosegundos ($10^{-15}s$) possibilitam investigar propriedades ópticas relativas à resposta eletrônica dos arranjos atômicos que constituem um dado material. O estudo dessas propriedades, sobretudo em materiais vítreos, vem possibilitando o notável crescimento das telecomunicações ópticas bem como avanços importantes na área de captura e exposição de imagens. O conjunto de esforços para esses importantes avanços foi coroado no ano de 2009 com a láurea do Nobel concedida aos senhores Charles Kao, e conjuntamente Willard Boyle e George Smith, pelo estudo de fibras ópticas e sensores de luz.

3.2 TÉCNICA DE VARREDURA-Z

A mudança nos índices de refração (absorção) de um meio quando submetido a campos extremamente intensos é uma forma bem clara de manifestação dos fenômenos não lineares envolvidos num processo. Até os anos 90 a determinação da dependência do índice de refração (absorção) com a intensidade era feita na maioria das vezes com arranjos experimentais usando dois feixes, em experimentos tipo bombeamento-sonda (conhecidos na literatura como *pump-probe*).

Em 1990 Sheik-Bahae e colaboradores propuseram um experimento para a determinação simultânea dos índices de refração e absorção não linear usando um único feixe [48]. Os autores conceberam um experimento que consiste em focalizar um feixe laser e transladar uma amostra ao longo desse feixe de modo a fazê-la atravessar o foco conforme descrito na figura 3.1.

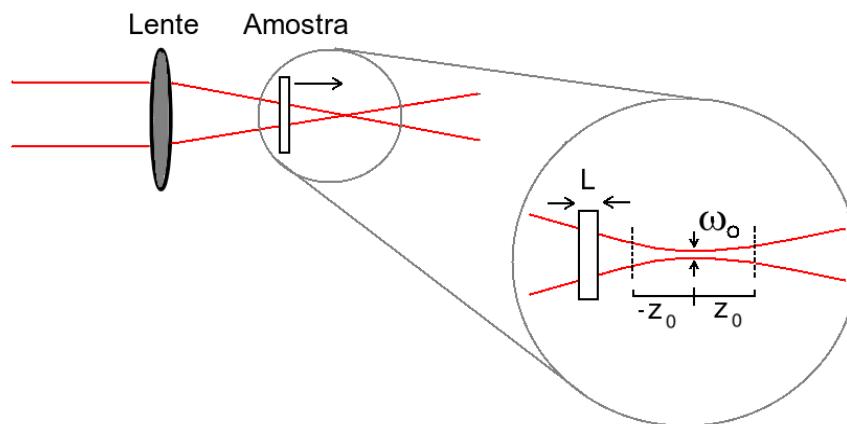


Figura 3.1 Princípio básico da técnica de varredura-Z. Em destaque parâmetros relevantes do feixe focalizado e espessura da amostra.

A luz que atravessa a amostra é então detectada e analisada para cada posição da amostra em relação ao foco. A análise é feita através de duas configurações diferentes de detecção do feixe. Numa delas toda a luz é detectada e apenas uma variação na intensidade transmitida pode ser determinada. Na outra configuração apenas uma parte

do feixe é detectado porém variações na forma geométrica do feixe transmitido podem ser medidas. Na figura 3.2 ambas as configurações de detecção estão presentes.

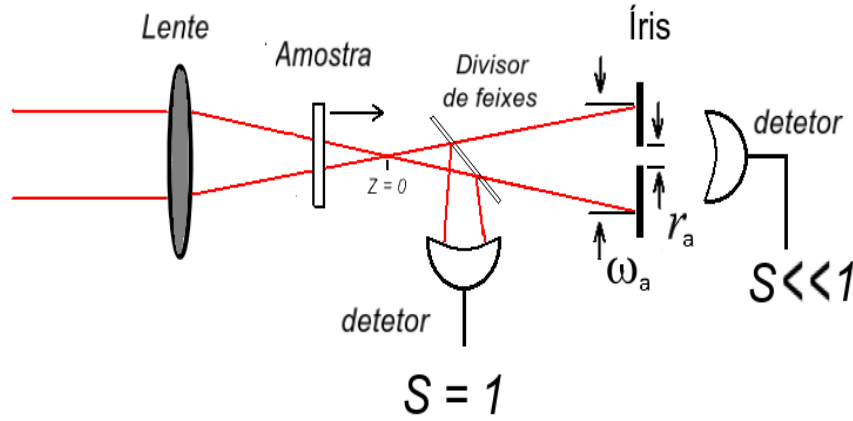


Figura 3.2 Arranjo de varredura-Z com as duas configurações de detecção fenda aberta ($S=1$) e fenda fechada ($S \ll 1$).

Na configuração de fenda aberta ($S = 1$) toda a luz que é transmitida ao passar pela amostra é detectada e a variação da transmitância normalizada pode ser relacionada com o índice de absorção não linear α_2 pela relação,

$$\Delta T = \frac{1}{2^{3/2}} [L_{ef} I_0] \alpha_2, \quad (3.1)$$

onde $L_{ef} = [1 - e^{-\alpha_0 L}] / \alpha_0$ é a espessura efetiva da amostra e I_0 é a intensidade de pico do laser no foco [48]. Para a configuração de fenda fechada ($S \ll 1$) é colocado uma íris parcialmente fechada diante do detector de modo que apenas uma pequena parcela de luz é detectada. Lembrando que no regime não linear o índice de refração depende da intensidade (equação 2.6) a amostra, nestas condições, comporta-se como uma lente, focalizando (ou defocalizando) o feixe a medida que se aproxima ou se afasta do foco. Devido ao efeito de lente que a amostra apresenta é possível medir uma variação na intensidade de luz que passa pela abertura da íris. Para feixes gaussianos esta variação

na transmitância normalizada é relacionada ao índice de refração não linear como,

$$\Delta T \cong 0,406[L_{ef}kI_0]n_2, \quad (3.2)$$

onde $k = 2\pi/\lambda$ [48]. A transmitância normalizada ΔT é definida como $\Delta T = \frac{T_{NLinear}}{T_{Linear}}$, onde T_{Linear} significa a transmitância detectada quando a amostra está longe do foco e mantêm o comportamento linear, e $T_{NLinear}$ é a transmitância quando a amostra está perto do foco e apresenta os efeitos não-lineares provocados pelo aumento da intensidade. Esta técnica ficou conhecida como varredura Z (*Z-Scan*) e tornou se bastante difundida pelo fato de apresentar uma complexidade pequena de alinhamento e uma interpretação direta do resultado.

Algumas restrições e considerações, no entanto, devem ser feitas em um experimento de varredura Z. A restrição principal esta relacionado com a espessura L da amostra. Este parâmetro deve obedecer a restrição de $L \ll Z_0$ onde Z_0 é o parâmetro de difração de Rayleigh de um feixe focalizado, cujo valor é dado por $\pi w_0^2/\lambda$ onde w_0 é a cintura mínima do feixe focalizado. Na figura 3.1 é possível ver os parâmetros indicados acima em destaque.

Considerações importantes também devem ser feitas quanto à detecção do sinal transmitido. A detecção do feixe que atravessa a amostra é um fator importantíssimo nas medidas usando a varredura-Z, haja visto que a partir das variações da luz detectada (que podem ser bastante pequenas) serão determinados os coeficientes não lineares de terceira ordem do material. Na figura 3.2 podemos ver um arranjo de varredura-Z com as duas configurações ($S = 1$ e $S \ll 1$) montadas simultaneamente a partir de uma divisão do feixe transmitido. A íris deve estar a uma distância entre $20Z_0$ - $100Z_0$ do foco para que a aproximação de detecção em campo distante tenha validade, sua abertura da íris deve estar perfeitamente alinhada com o feixe de modo que valha a relação $S = 1 - \exp(-2r_a^2/w_a^2)$. Normalmente valores de S até 0,02 são aceitáveis para feixes

gaussianos [49].

As figuras 3.3 e 3.4 mostram as curvas típicas de uma medida do índices de refração não linear ($S \ll 1$) e absorção não linear ($S = 1$) obtidas com o arranjo da figura 3.2. As curvas sólidas são características de medidas onde a amostra apresenta índices de refração e absorção positivos. As curvas pontilhadas são as curvas obtidas para materiais com ambos os índices não-lineares negativos.

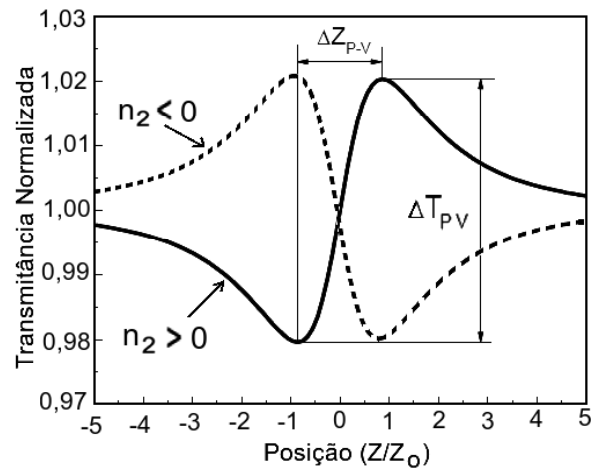


Figura 3.3 Curva de varredura-Z para a medida do índice de refração não linear. As curvas sólida e pontilhada se referem aos valores positivos e negativos de n_2 respectivamente.

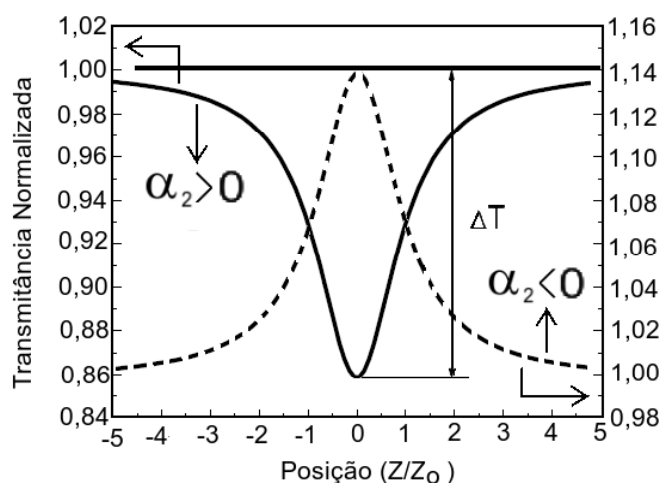


Figura 3.4 Curva de varredura-Z para a medida do índice de refração não linear. As curvas sólida e pontilhada se referem aos valores positivos e negativos de n_2 respectivamente.

3.3 VARREDURA-Z USANDO LASERS COM ALTA TAXA DE REPETIÇÃO

A técnica de medida da não linearidade descrita até aqui é válida para medidas feitas com lasers de baixa taxa repetição, com frequência da ordem de dezenas ou mesmo poucas centenas de hertz. Neste regime, efeitos térmicos acumulativos não são visíveis, pois devido ao longo tempo de separação entre dois pulsos subsequentes a energia vibracional, que os elétrons adquirem ao ser excitados pelos fótons do laser, é absorvida pelos fônons da rede cristalina do material. Efeitos térmicos, no entanto, são bastante visíveis quando o intervalo temporal entre os pulsos for da ordem de micro ou nano segundos. Na década de 1990, lasers com esses intervalos de repetição se tornaram comuns devido à massificação dos osciladores de titânio safira (*Ti:sapphire*) que, embora operassem com taxas de MHz , emitiam pulsos com largura temporal da ordem de femtosegundos.

Os efeitos térmicos acumulativos devido as altas taxas de repetição irão interferir fortemente na medida de varredura-Z pois a temperatura induzirá mudanças no índice de refração do material. Esta mudança no índice de refração induzirá variações na fase da luz que passa pelo meio, da mesma mesma forma que a não-linearidade eletrônica induz

uma variação, a diferença é que a variação causada pelos efeitos térmicos é acumulativa. Desta forma o sinal detectado representará a soma da contribuição eletrônica (dos elétrons condutores) e a contribuição térmica. Uma modelagem para tratar os efeitos térmicos de modo a ser possível separar as duas contribuições da não linearidade foi proposto por Falconieri (1999) [50]. Neste trabalho o autor propõe uma pequena mudança na forma de excitar a amostra, e um modo diferente de detectar o sinal transmitido.

A duas inovações do método foram a introdução de um *chopper* no arranjo e a detecção do sinal transmitido com um osciloscópio. Esse *chopper* é praticamente todo fechado com exceção de uma pequena abertura. Através dessa abertura, e ajustando a frequência de rotação do *chopper*, é possível obter alguns microsegundos de exposição da amostra ao laser após a um longo período (da ordem de 1 milissegundo) da amostra no “escuro”. Este chaveamento da luz permitiria duas coisas: 1° - medir a relação entre a variação da transmitância com o tempo (aqui está a necessidade de medir o sinal com o osciloscópio ao invés dos meios convencionais como medidores de potência, *lock-in*, e *boxcar* que integram o sinal detectado no tempo); 2° - permitir que a amostra dissipe o calor armazenado pela incidência do laser em altas frequências de modo que entre uma janela de excitação e outra não restariam resquícios de efeitos acumulativos.

Na figura 3.5 podemos ver um esquema de varredura-Z com essas modificações incluídas. Tal esquema é bastante próximo aos usados nos experimentos cujos resultados estão descritos no capítulo 4 desta tese. Nesta figura, $L1 - L5$ as lentes, D.F. é um divisor de feixes enquanto o *Det1* e *Det2* são os foto-deteciores usados para ambas as configurações $S \ll 1$ e $S = 1$ respectivamente.

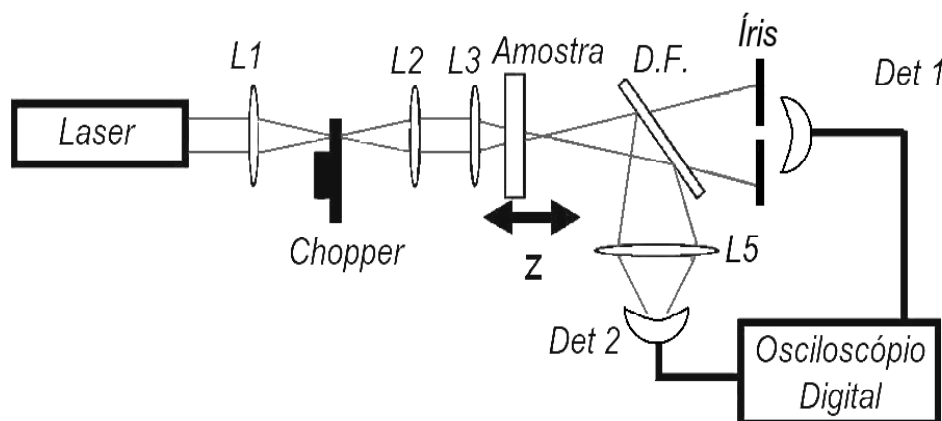


Figura 3.5 Varredura-Z para lasers com alta taxa de repetição como usado nos nossos experimentos.

Uma curva típica de transmitância vs. tempo obtida no osciloscópio, para uma região longe do foco, pode ser visualizada na figura 3.6. É importante comentar que no esquema mostrado na figura 3.5 o *chopper* é colocado entre o telescópio formado pelas lentes $L1$ e $L2$, isto é feito no intuito de diminuir o tempo que a borda da abertura do *chopper* demora para desobstruir o feixe totalmente, entretanto isto resulta em efeitos de difração (do laser na abertura). Os efeitos de difração causam um aumento repentínuo no sinal detectado que podem ser facilmente notados no gráfico da figura 3.6. Na análise dos dados adquiridos os efeitos de subida do sinal, e os efeitos de difração são devidamente desconsiderados.

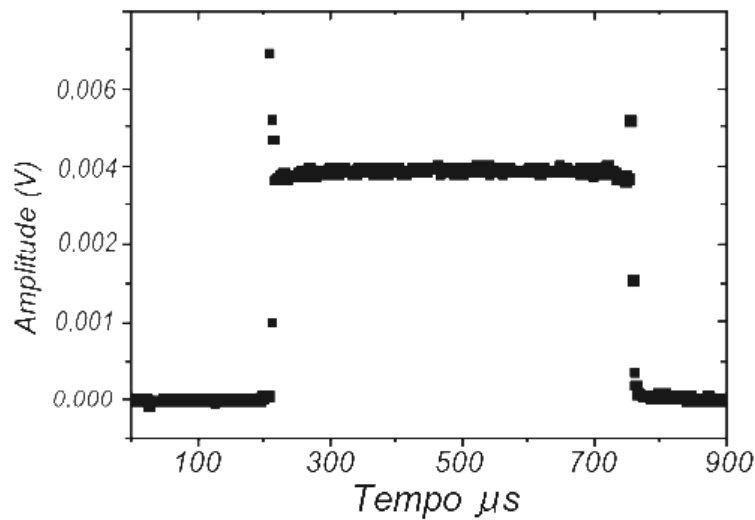


Figura 3.6 Curva típica adquirida no osciloscópio para a configuração mostrada na figura 3.5 em um experimento varredura-Z com laser de alta taxa de repetição.

Após serem obtidas as curvas para cada posição, toma-se as curvas onde ocorre o máximo e o mínimo de transmitância (normalmente essas curvas são simétricas em forma assim como também estão em posições simétricas em relação ao foco). Essas curvas são normalizadas em relação à curva obtida quando a amostra está longe do foco. O resultado é um gráfico como o mostrado na figura 3.7. Este gráfico foi obtido com a varredura de uma amostra de 1mm de CS_2 (Dissulfeto de carbono) com uma potência de $2GW/cm^2$. As setas vermelhas indicam uma variação de transmitância para um tempo em torno de $200 \mu s$ de exposição da amostra ao laser. As setas pretas por sua vez indicam a posição onde as linhas pretas encontram o eixo $t=0$. Essas linhas pretas são o ajuste teórico dos dados feitos de modo a obter uma extrapolação para $t=0$. A variação na transmitância indicada pelas setas pretas esta relacionada com o índice de refração não linear da mesma forma descrita para a varredura-Z convencional. Uma descrição mais detalhada da teoria na qual essa técnica está baseada pode ser encontrada no apêndice B.

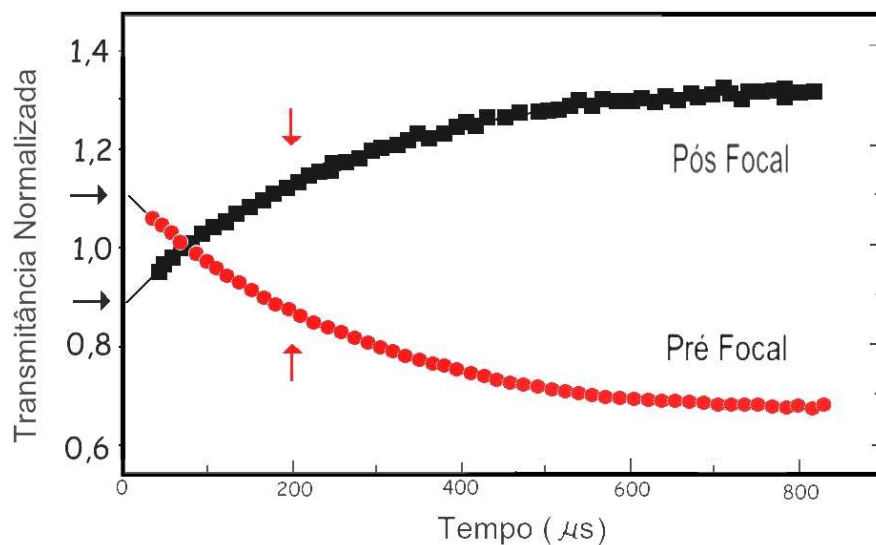


Figura 3.7 Curvas de máximo e mínimo da evolução temporal da transmitância normalizada para uma medida feita no CS_2 .

3.4 VARREDURA Z COM FEIXE ECLIPSADO.

Uma série de inovações e incrementos foram propostos para se melhorar a sensibilidade da técnica de varredura Z. Para experimentos usando feixes gaussianos, uma dessas bem sucedidas inovações foi proposta por Xia e colegas (autores do trabalho seminal de varredura Z) [51] e consistia em colocar um anteparo antes do detector de modo a eclipsar o feixe que saía da amostra. Este aparato permitiria detectar o montante de deformação sofrida pela borda do feixe, em detrimento da detecção da parte central do feixe, como é usualmente feito na varredura Z convencional. Na figura 3.8 podemos ver um esquema elucidativo mostrando a diferença básica entre os dois esquemas de detecção. Os pulsos da esquerda correspondem ao feixe passando na amostra quando esta ainda apresenta apenas comportamento linear (posição da amostra longe do Z_0), enquanto os pulsos da direita correspondem ao feixe que passa pela amostra perto do Z_0 e sofre a deformação causada pela não linearidade da amostra. Este esquema é pictórico, no entanto podemos ver que sensibilidade da detecção eclipsada é superior, haja visto a relação entre os montantes de sinais detectados.

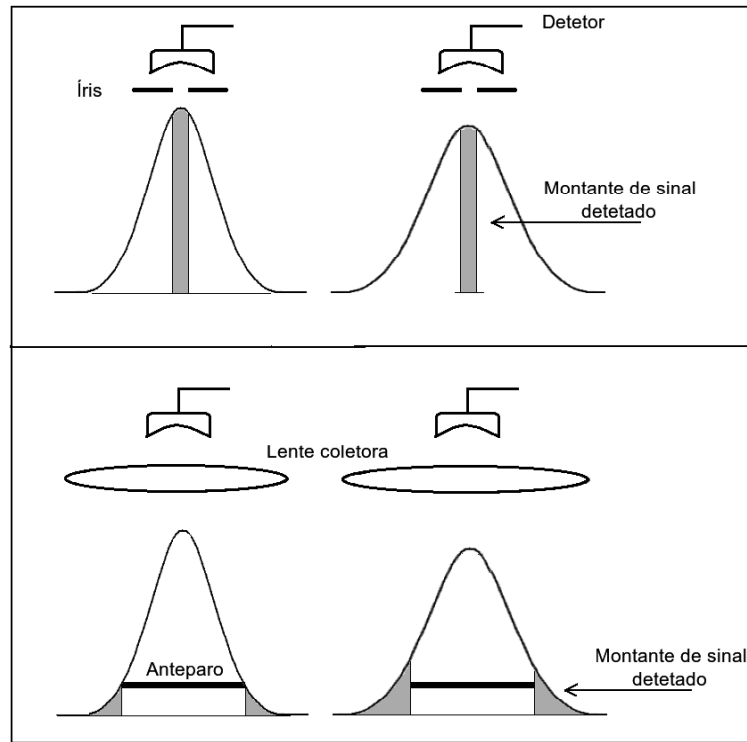


Figura 3.8 Comparação entre as sensibilidade dos esquemas de detecção da varredura Z. Convencional no alto, eclipsado acima.

Na prática, aumentos de até 10 vezes na sensibilidade da medida são obtidos usando o mesmo experimento. No nosso caso um aumento de 4 vezes na sensibilidade foi obtido usando uma amostra de CS_2 .

Optando por esse esquema de detecção ao invés do convencional, substituímos a íris, presente no esquema original, por um anteparo perfeitamente circular que bloqueia entre 98% e 99% do feixe. O resultado é um aparato experimental onde é possível tratar os efeitos térmicos inerentes à alta taxa de repetição do laser, e obter uma maior sensibilidade na medida. A figura 3.9 mostra a montagem que foi usado nos experimentos cujos resultados serão discutidos no capítulo seguinte. Este esquema foi montado originalmente no laboratório de Fotônica e Optoeletrônica do DF-UFPE [52].

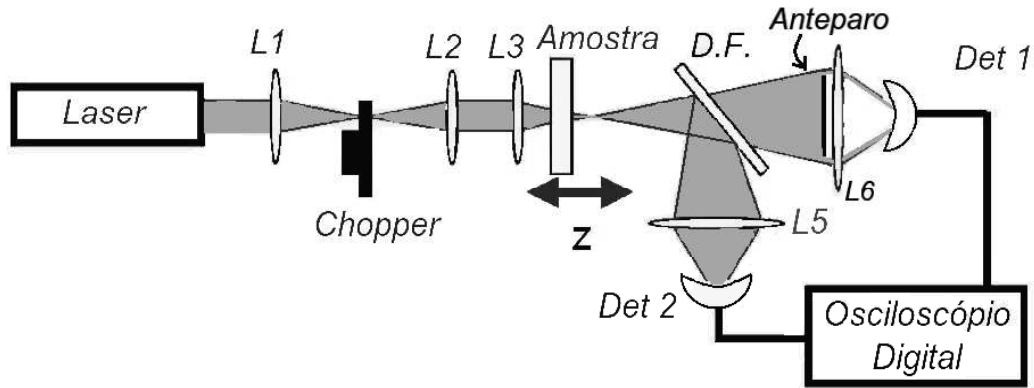


Figura 3.9 Montagem experimental da varredura Z como usado nos nossos experimentos

Uma pequena mudança na análise dos dados deve ser feita quando se muda a detecção do esquema convencional para o eclipsado. Xia propõe, usando argumentos empíricos, uma relação entre a fase deslocada $\Delta\Phi_0$ e a variação da transmitância da forma:

$$\Delta T_{PV} \approx 0,68(1 - S)^{-0,44} \Delta\Phi_0. \quad (3.3)$$

Onde S é a fração bloqueada do feixe.

CAPÍTULO 4

PROPRIEDADES ÓPTICAS NÃO LINEARES DE FILMES NANOESTRUTURADOS DE OURO

4.1 INTRODUÇÃO

As propriedades ópticas de compostos produzidos com partículas de metais nobres como ouro e prata em escalas de tamanho nanométrico, vêm despertando grande interesse no meio científico e industrial há algum tempo. Nessas condições, como já foi mencionado no capítulo introdutório, os compostos exibem uma banda de absorção característica devido a ressonância superficial de plasmon (RSP). No entanto a banda de absorção não é a única característica proveitosa dos materiais quando constituídos de partículas nanométricas. Muitos trabalhos têm explorado a capacidade dos metais nobres nanoestruturados de mudar a não linearidade óptica dos meios ao quais são inseridos, sejam na forma coloidal [53], [54], na forma de filmes depositados [55] [56] ou como dopante de vidros [57, 58]. Esta mudança está relacionada com o aumento do campo local que as nanopartículas induzem na vizinhança aos quais estão presentes.

O interesse está justamente na possibilidade de construir dispositivos fotônicos que usem o comportamento não linear desses materiais. Porém é necessário que tais materiais possuam comportamento não linear em comprimentos de onda longe da banda de absorção de plasmon, pois possibilitaria o desenvolvimento de dispositivos fotônicos para operação nas bandas comerciais de transmissão óptica de dados 800nm-1600nm bem como minimizaria as perdas ópticas por absorção linear.

A utilização de compostos coloidais contendo metais nanoestruturados têm obtido sucesso na área biológica onde são empregados em diferentes finalidades como por exemplo na marcação de células cancerígenas [59], no aumento da fluorescência óptica de proteínas [60], entre outras.

Porém a utilização de compostos coloidais no desenvolvimento de dispositivos fotônicos para uso na detecção, guiamento, processamento ou armazenamento de luz é bastante inviável. Para estes fins, a utilização de metais nanoestruturados como dopante de vidros ou na forma de filmes finos são muito mais convenientes. Este último tem um atrativo a mais pelo fato de ser mais facilmente preparado, pois requer uma tecnologia bem mais simples do que a necessária para a confecção de vidros. Outro fator positivo é a possibilidade de intercalar camadas de filmes depositados o que possibilita uma verdadeira engenharia em escala nanométrica.

Nesta secção serão apresentados os resultados da caracterização óptica não linear de compósitos nanoestruturados de ouro, depositados em substratos de vidro por “*sputtering*”. Dois conjuntos de amostras foram estudados: No primeiro conjunto, os filmes contêm apenas ouro em espessuras da ordem de poucos nanômetros. O segundo conjunto de filmes foi depositado ouro e sílica simultaneamente com espessuras de $1\mu\text{m}$. Primeiramente será apresentado os resultados para o filme com espessura nanométrica, em seguida serão apresentados os resultados para os filmes micrométricos. As medidas de não linearidade foram realizadas usando um laser pulsado que opera em 800nm com 150 fs de largura temporal de cada pulso e 78MHz de taxa de repetição, foi utilizada a técnica de varredura-Z para laser com alta taxa de repetição, na configuração de detecção com o feixe eclipsado, conforme a a montagem da figura 3.9 do capítulo 2.

4.2 FILMES NANOMÉTRICOS

4.2.1 Caracterização morfológica dos filmes nanométricos

O conjunto de amostras foi preparada pelo laboratório de Optoeletrônica da professora Isabel Carvalho do Departamento de Física da PUC-RJ. Também na PUC-RJ foi feita a caracterização por microscopia de força atômica, com isso podemos caracterizar o tamanho das partículas do filme bem com suas espessuras.

Os compositos nanoestruturados de ouro foram depositados sobre substratos de soda-lime (Roni Alzi) com tamanho $1,5\text{cm} \times 1,5\text{cm}$. Os substratos foram devidamente preparados e limpos através de banhos ultrassônicos intercalados de acetona, isopropanol e água destilada por 10 minutos cada. Ouro com pureza de 99,99 % foi depositado nesses substratos pela técnica de *sputtering* DC sob uma pressão de 600 mbar a uma taxa de deposição de 4,3 Angström/s. Após a deposição, pelo menos um exemplar de cada espessura citada foi submetido ao tratamento térmico de 600°C por 4 minutos. Deste modo foi obtido um conjunto de seis amostras (A1,A2; B1,B2; C1,C2) formado por três pares de amostra, cada par com uma delas sem tratamento térmico “1” e outra com tratamento térmico “2”.

A altura média das partículas, tanto as que foram depositadas originalmente quanto aquelas formadas após o tratamento térmico, foi medida através de imagens de microscopia de força atômica (MFA). A figura 4.1 mostra imagens de microscopia por força atômica das amostras A1 e A2, onde na parte (a) da figura temos a imagem da amostra assim com foi depositada enquanto na parte (b) está a amostra após ser submetida ao tratamento térmico.

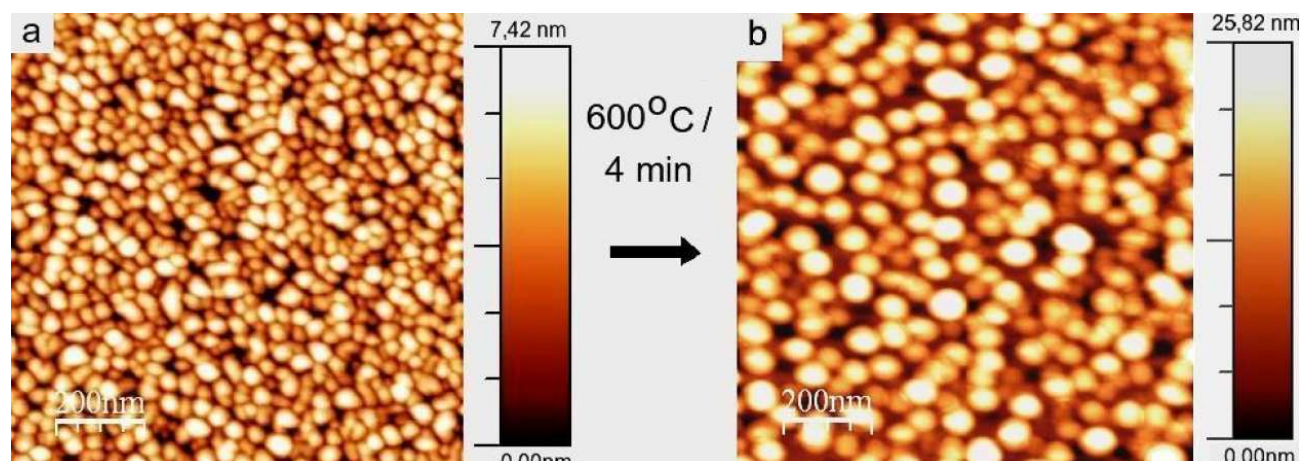


Figura 4.1 Imagem de MFA da amostras A1 (a) e A2 (b)

As imagens obtidas por MFA são úteis para determinar a altura média das partículas, porém o equipamento não tem resolução suficiente para determinar a geometria e o tamanho dessas partículas. Para determinar a geometria e o tamanho das partículas imagens de microscopia por varredura eletrônica (MVE) dessas amostras foram obtidas. Na figura 4.2 podemos ver uma comparação entre as morfologias encontradas para a amostra B1-B2 e C1-C2. Nota-se claramente a mudança na forma das partículas, com uma predominância de formatos esféricos após os filmes serem expostos ao tratamento térmico. Podemos ver também que o composto é formado por partículas isoladas e não um contínuo de material agregado. Essa característica de partículas isoladas e o fato de que as amostras apresentam um banda bem definida de absorção, como veremos a seguir, sugere que não se trata de um filme fino, como poderíamos supor ao realizar uma rápida inspeção visual, e sim trata-se de uma monocamada de partículas isoladas, separadas umas das outras pelo ar.

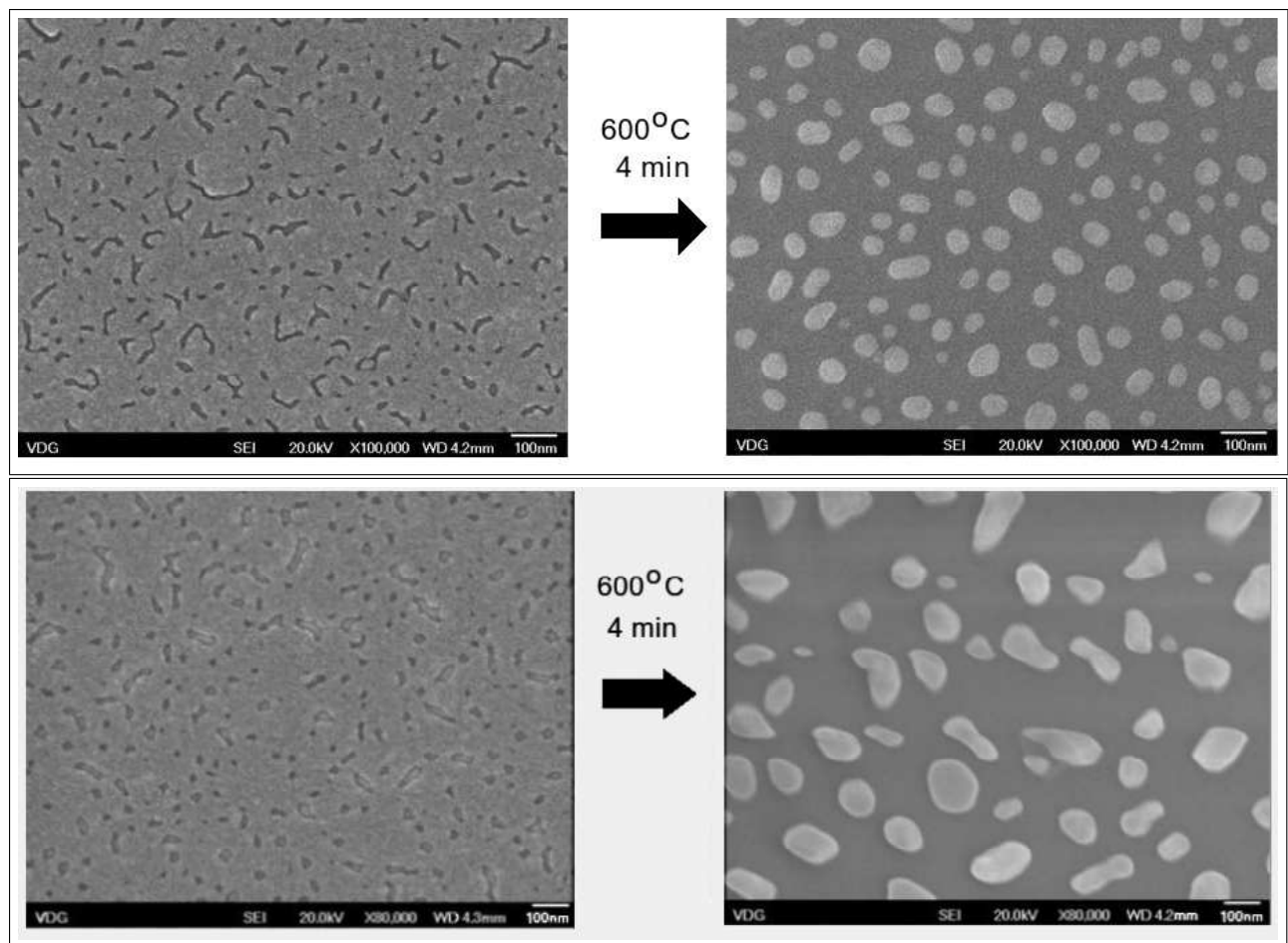


Figura 4.2 Imagens de MVE para as amostras na figura superior e C1-C2 na figura abaixo.

A partir de medidas de microscopia de força atômica foram estimadas a altura média das partículas em cada caso. Os resultados dessas estimativas estão resumidas na tabela 4.1.

Tabela 4.1 Altura média das partículas

	A	B	C
Sem Trat. Térmico (1)	$(7,2 \pm 1,5)nm$	$(18,1 \pm 1,8)nm$	$(19,1 \pm 2,1)nm$
Após Trat. Térmico (2)	$(17,67 \pm 3,9)nm$	$(24,1 \pm 2,5)nm$	$(46,6 \pm 4,8)nm$

4.2.2 Caracterização óptica

A caracterização óptica desses filmes inclui medidas do espectro de absorção linear, e medidas de não linearidade ópticas usando a técnica de varredura-Z com tratamento dos efeitos térmicos.

Medidas do espectro de absorção para os pares de amostra antes e depois do tratamento térmico são mostrados nas figuras 4.3, 4.4 para as amostras A1-A2 e B1-B2 respectivamente.

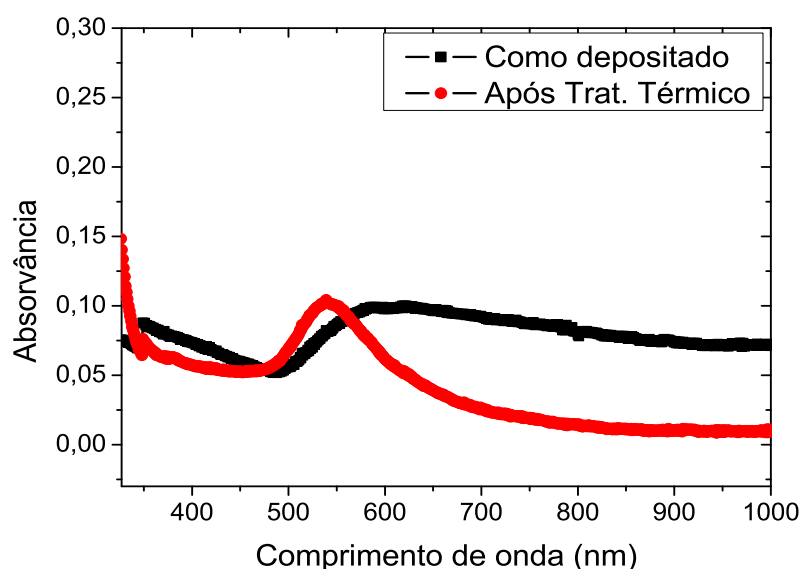


Figura 4.3 Espectro de absorção para as amostras A1-A2.

Podemos notar claramente que após o aquecimento houve a formação da banda de absorção característica para o ouro, este comportamento é descrito como *modificação térmica* (do inglês *thermal annealing*) ou seja tratamento térmico de materiais (vidros, metais) de modo a obter mudanças na sua microestrutura. No caso dos filmes de ouro a mudança de cor é visível passando de uma tonalidade de cinza, característico de quando o filme é depositado, para um rosa avermelhado, após passar pelo tratamento térmico.

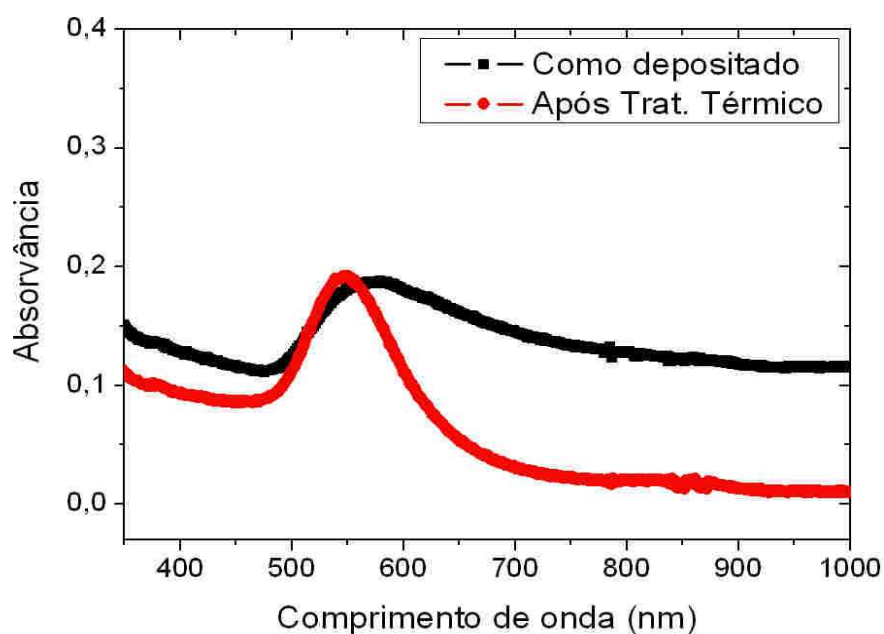


Figura 4.4 Espectro de absorção para o filme de B1-B2.

Por fim a figura 4.5 mostra o espectro de absorção a amostra C1-C2. Neste caso podemos ver a banda de absorção devido a ressonância superficial de plasmons inclusive na amostra antes do tratamento térmico. Porém essa banda é muito mais evidente após o tratamento térmico, devido ao fato que as partículas pequenas, encontradas no composto como foi depositado, agregam-se umas as outras formando agregados maiores que vão gradativamente adquirindo formatos mais esféricos. A coloração cinza da amostra e o fato delas apresentarem uma componente de absorção que tende a crescer no infravermelho sugere que a amostra esteja apresentando um forte espalhamento de luz. Compósitos de ouro puro sem nanoestruturas formadas apresentam absorção apenas na região abaixo de 500nm [61].

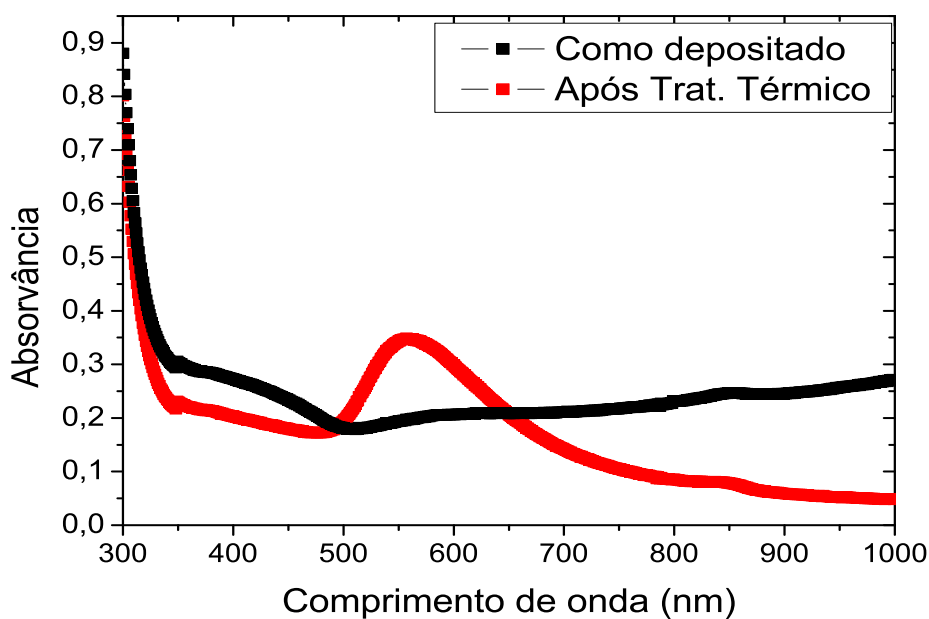


Figura 4.5 Espectro de absorção para as amostras C1-C2.

Para a caracterização óptica não linear usamos a técnica de Varredura Z com tratamento dos efeitos térmicos devido ao uso de uma fonte laser de alta taxa de repetição. O arranjo está descrito na figura 4.6.

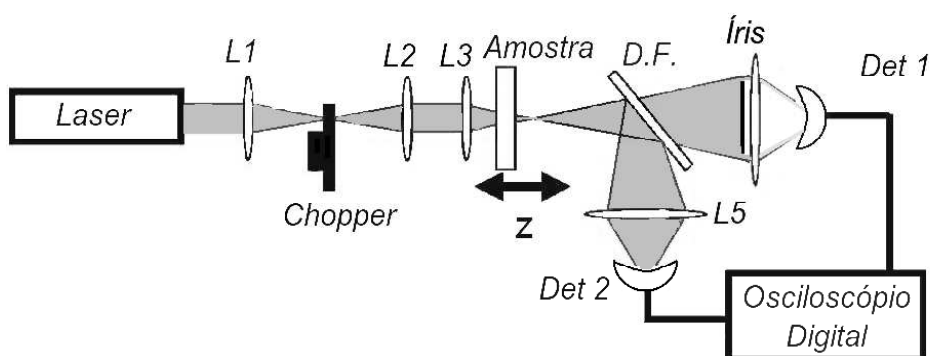


Figura 4.6 .

A fonte de excitação foi um laser de *Ti:Safira* em 800nm com largura temporal de

pulso de 150 femtosegundos que opera com uma taxa de repetição de 76MHz. As lentes $L1$ e $L2$ têm ambas distância focal de 75mm e formam um telescópio onde no centro onde está localizado o *chopper*, $L3$ é a lente focalizadora com distância focal de 100mm. A íris esta colocada a uma distância do foco tal que bloqueia 98% do feixe. Após as curvas serem otidas foi realizado o tratamento dos dados do experimento de modo a separar a componente rápida da não linearidade óptica ¹, que é relacionada a parcela da não linearidade óptica que tem origem eletrônica, das componentes que possuem uma respoa óptica não linear mais lenta², que estão relacionados sobretudo aos efeitos térmicos.

A intensidade atingida no foco da lente focalizadora usado na configuração do experimento foi de $15GW/cm^2$. Este valor é estimado após uma medida de calibragem utilizando uma cubeta de CS_2 com 1mm de caminho óptico. O valor de intensidade é um tanto alto, porém devido ao limitado montante de material analisado (filmes com nanometros) ele revelou-se uma intensidade necessária para induzir não linearidades nas amostras, de modo a ser possivel separar a contribuição não linear do substrato e do filme depositado. Algumas medidas foram repetidas em diversos pontos da amostras. Varreduras em ambos os sentidos (pré focal $\rightarrow$ pós focal e pós focal $\rightarrow$ pré focal) foram feitas de modo a garantir que o laser não esteja danificando a amostra.

As curvas apresentadas na figura 4.7 mostram a evolução temporal da transmitância para a medida feita no substrato. As duas curvas que aparecem para essa medida dizem respeito a posição da amostra em relação ao foco, chamadas de pico e vale. Essas duas posições são as regiões (em relação ao foco) onde a amostra apresenta o máximo (pico) e o mínimo (vale) valor de transmitância.

Devido ao fato de estarmos trabalhando com a configuração em que o feixe é eclipsado antes do foto detector, as curvas que aparecem na figura 4.7 são relativas a posição da amostra onde esta apresenta uma maior focalização (pico) e uma maior defocalização

¹da ordem de $10^{-15}s$

²da ordem de $10^{-9}s$

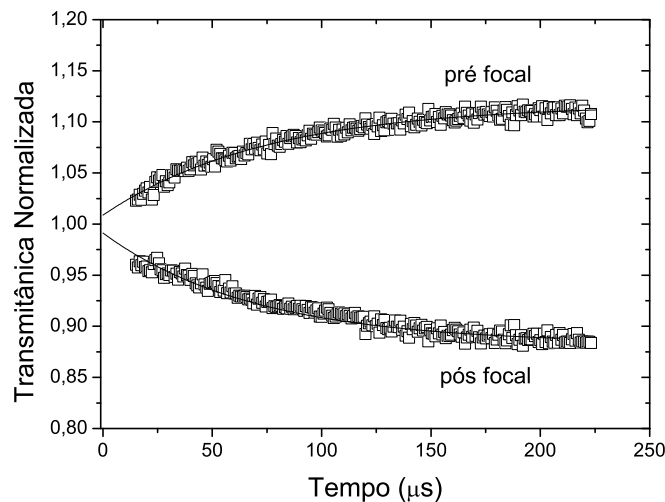


Figura 4.7 Curvas de transmitância em função do tempo obtidas com o substrato nas posições pré focal e pós focal. A linha corresponde ao ajuste teórico que permite extrapolar o valor para $t=0$.

(vale). A curva sólida é a curva de ajuste que permite extrapolar o valor das transmitâncias para o tempo $t = 0$ e com isso estimar o valor da contribuição eletrônica da não linearidade.

Obtemos a partir desse gráfico o valor de $\Delta T = 0,018$ para a diferença entre o pico e o vale da transmitância normalizada quando a curva é extrapolada ao $t = 0$, o que corresponde a um valor de $n_2 = +(2,87 \pm 0,01) \times 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{W}$ para o índice de refração não linear do substrato, considerando 1 mm de espessura do substrato. Este valor concordou com o valor de $n_2 = 3,0 \times 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{W}$ obtido por Ghaleh [62].

Amostras A1 e A2

A figura 4.8 mostra uma comparação entre as curvas de transmitância vs. tempo para a medida com a amostra A1 e o substrato.

Podemos notar pelo gráfico da figura 4.8 que a diferença no máximo e no mínimo

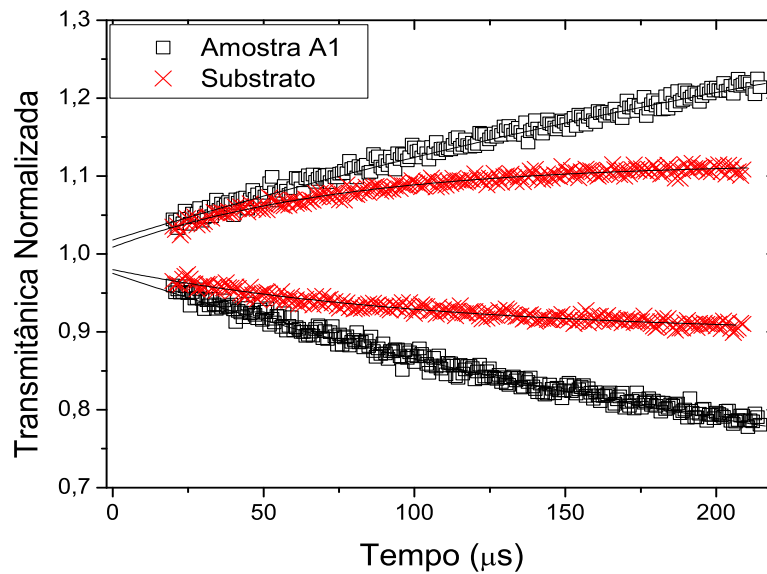


Figura 4.8 Curva de transmitância em função do tempo para a amostra A1 e o substrato.

da transmitância entre a amostra A1 e o substrato foi pequena, $\Delta T = 0,018$ contra $\Delta T = 0,0427$, resultando numa diferença de transmitância efetiva de $\Delta T = 0,024$ para esta amostra. A partir desse valor obtemos o valor do índice de refração não linear n_2 de $n_2 = +(4,41 \pm 0,01) \times 10^{-12} \text{cm}^2/\text{W}$. Todos os resultados que serão mostrados aqui são para a varredura da amostra no sentido pré focal $\rightarrow$ pós focal, ou seja a amostra sempre deslocando-se na mesma direção e sentido de propagação do feixe.

O resultado da medida para a amostra A2 é mostrado na figura 4.9. Uma comparação das curvas obtidas pela medidas feitas nas amostras A1 e A2 é mostrada na figura 4.10. As curvas obtidas a partir da medida com a amostra que foi tratada térmicamente (A2) mostra claramente uma mudança de comportamento em relação as curvas da amostra sem tratamento térmico (A1). Tais mudanças se referem a: (1) Uma menor variação do valor da transmitância em relação ao tempo, que se refere a não linearidade por efeitos térmicos acumulativos; (2) Cruzamento das curvas pré focal e pós focal, isto indica que

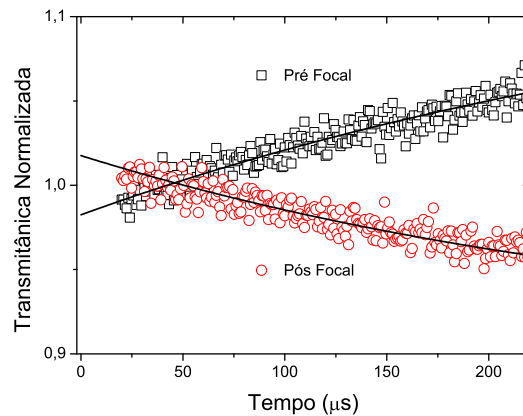


Figura 4.9 Curvas de transmitância para a medida com a amostra A2.

o sinal da não-linearidade da amostra A2 é oposto ao obtido da amostra A1.

Nota se que há um determinado instante de tempo onde $\Delta T = 0$. Neste momento a não linearidade devido aos efeitos térmicos acumulativos anula a parcela de não-linearidade que é manifestada mais rapidamente. Esta competição entre os efeitos térmicos acumulativos e os efeitos induzidos mais rapidamente da não linearidade na amostra A2 é melhor visualizado nas curvas de varredura Z, figura 4.11, plotadas para diferentes valores de tempo. Neste gráfico podemos ver que a inclinação da curva para $t = 0$ (linha vermelha) quando esta corta o $Z=0$ é oposta a da curva $t = 200\mu s$ (verde), esta diferença nos revela que o sinal da não linearidade eletrônica do filme é negativa. De posse dessa informação e sabendo que a variação da transmitância para a medida desta amostra foi $\Delta T = 0,035$, obtemos $n_2 = -(4,27 \pm 0,01) \times 10^{-12} cm^2/W$ para o índice de refração não linear da amostra A2. A variação do ΔT devido ao substrato já está sendo considerada (esta consideração foi feita para todos os resultados restantes obtidos).

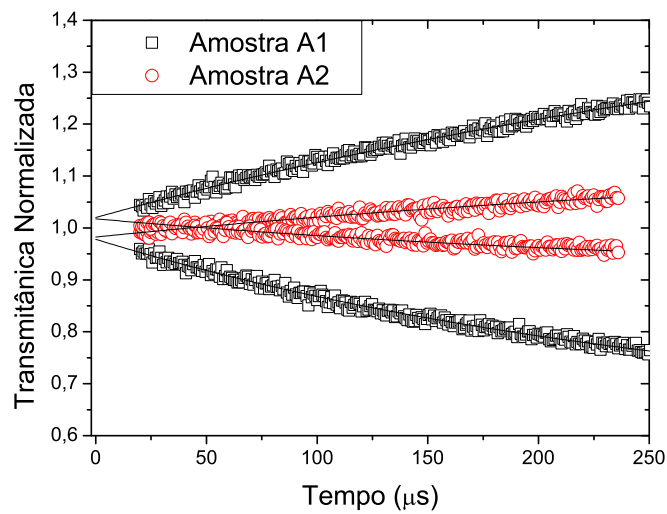


Figura 4.10 Comparação entre curvas das medidas para as amostras A1 e A2.

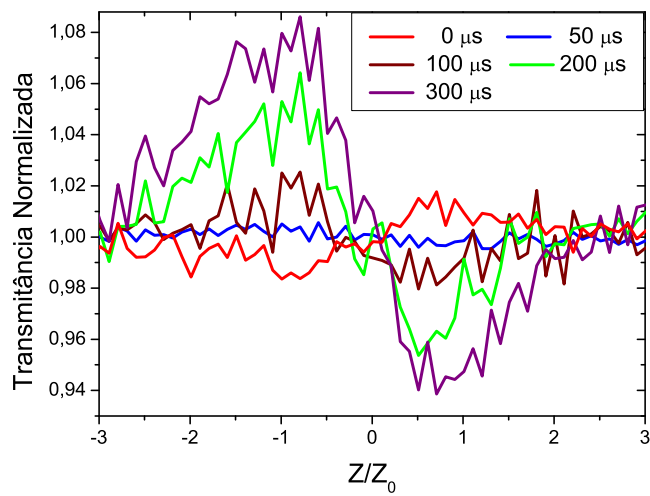


Figura 4.11 Curvas de varredura Z obtidas nas medidas com a amostra A2 plotada para diferentes valores de tempo.

Os resultados das medidas de absorção não linear para as amostras A1 e A2 são apresentados nos gráficos da figura 4.12. Novamente podemos ver uma mudança tanto

na magnitude quanto no sinal do ΔT para os filme com e sem tratamento térmico. O filme sem tratamento térmico mostrou uma índice de absorção não linear negativo com o valor de $\alpha_2 = -(7,58 \pm 0,01) \times 10^{-7} \text{cm}/W$, enquanto a amostra tratada termicamente apresentou um valor de $\alpha_2 = +(1,56 \pm 0,01) \times 10^{-7} \text{cm}/W$.

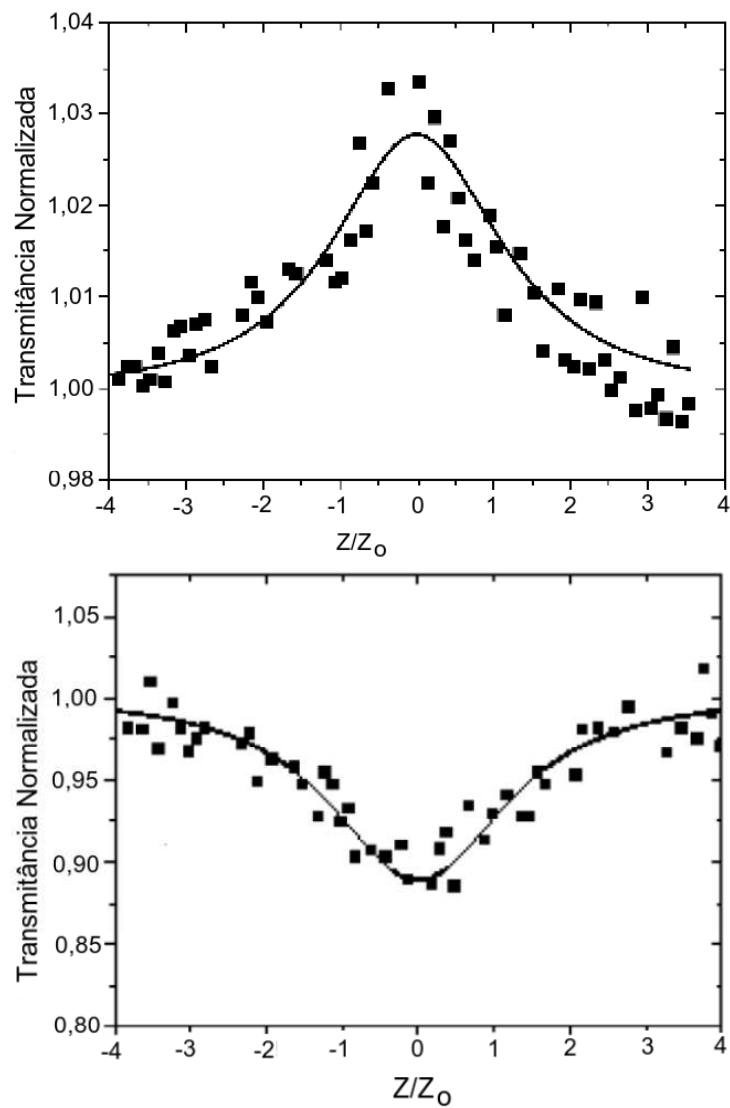


Figura 4.12 Absorção não linear para as amostras A1 no alto, A2 acima.

Amostras B1 e B2

As amostras B1 e B2 apresentaram comportamento semelhante ao conferido nas amostras A1 e A2. A figura 4.13 mostra a comparação entre as curvas de transmitância em função do tempo para a amostra B1 e o substrato. O comportamento foi semelhante ao visto para a amostra A1 com a diferença na magnitude da variação da transmitância. Para este caso o valor foi $\Delta T = 0,120$. Desta forma o valor do índice de refração não linear calculado para a amostra B1 foi $n_2 = +(1,02 \pm 0,01) \times 10^{-11} \text{cm}^2/\text{W}$.

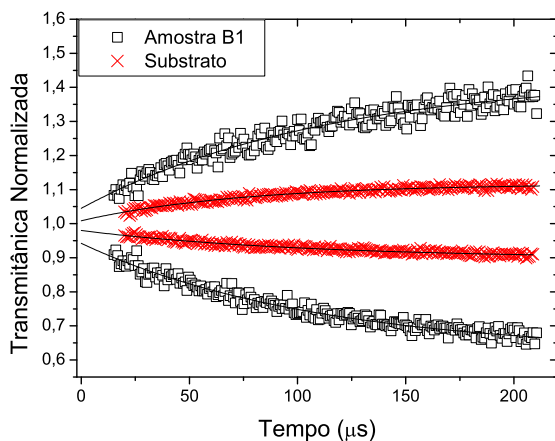


Figura 4.13 Curvas de transmitância para as amostras B1 e o substrato.

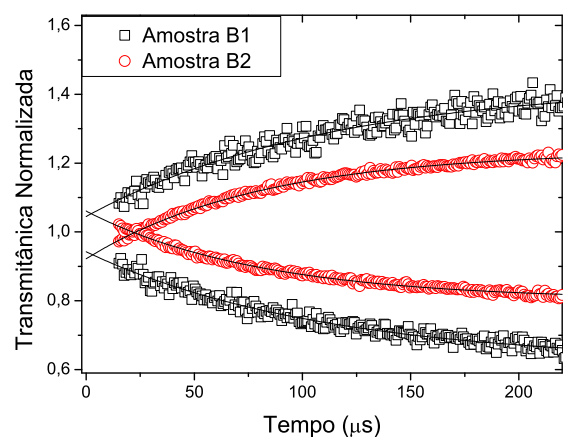


Figura 4.14 Curvas de transmitância para as amostras B1 e B2 .

Para a amostra tratada termicamente (B2) novamente ocorreu a inversão do sinal do índice de refração não linear como podemos ver na figura 4.14. O valor do n_2 calculado para essa medida foi de $n_2 = -(1,07 \pm 0,01) \times 10^{-11} \text{cm}^2/\text{W}$. A curva de varredura Z para as medidas com a amostra B2 é mostrada na figura 4.15.

As medidas para a determinação do índice de absorção não linear tiveram o mesmo comportamento das medidas para as amostras anteriores (A1 e A2) como podemos ver na figura 4.16 e 4.17. Os valores do α_2 para os dois casos foi: $\alpha_2 = -(1,98 \pm 0,01) \times 10^{-6} \text{cm}/\text{W}$ para o filme sem tratamento térmico e $\alpha_2 = +(3,81 \pm 0,01) \times 10^{-7} \text{cm}/\text{W}$

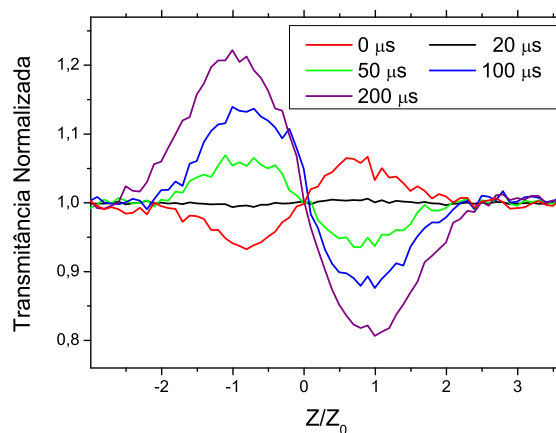


Figura 4.15 Curva de varredura-Z para o filme de 10nm tratado termicamente em vários instantes de tempo.

para o filme tratado termicamente.

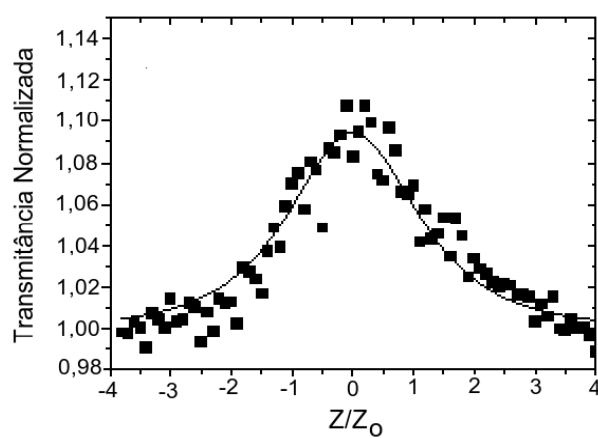


Figura 4.16 Absorção não linear para a amostra sem tratamento térmico B1.

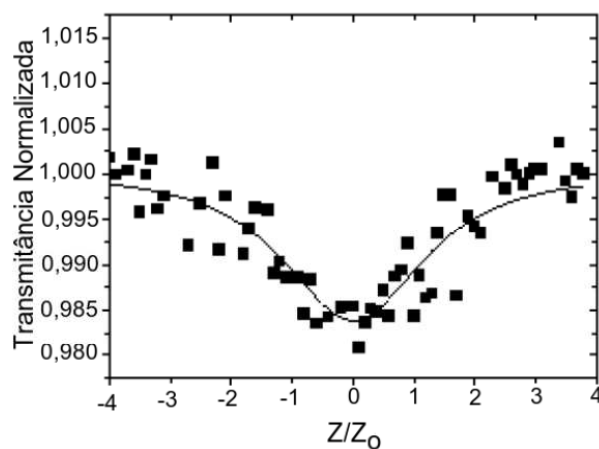


Figura 4.17 Absorção não linear para a amostra com tratamento térmico B2.

Amostras C1 e C2

As curvas obtidas para as amostras C1 e C2 foram semelhantes às encontradas para os demais conjuntos de amostras. O mesmo comportamento de inversão de sinal de ambos os índices, refração e absorção não linear foi constatado. A comparação entre as curvas obtidas para a amostra sem e com tratamento térmico (C1 e C2 respectivamente) estão na figura 4.18. O valor do índice de refração não linear obtido para a amostra C2 foi de $n_2 = -(1,26 \pm 0,01) \times 10^{-11} \text{cm}^2/\text{W}$, enquanto a amostra sem tratamento térmico apresentou uma não linearidade eletrônica refrativa da ordem de $n_2 = +(1,32 \pm 0,01) \times 10^{-11} \text{cm}^2/\text{W}$. Para finalizar, os valores do índice de absorção não linear foram $\alpha_2 = -(6,48 \pm 0,01) \times 10^{-7} \text{cm}/\text{W}$ para a amostra C1 e $\alpha_2 = +(1,16 \pm 0,01) \times 10^{-7} \text{cm}/\text{W}$ para a amostra C2.

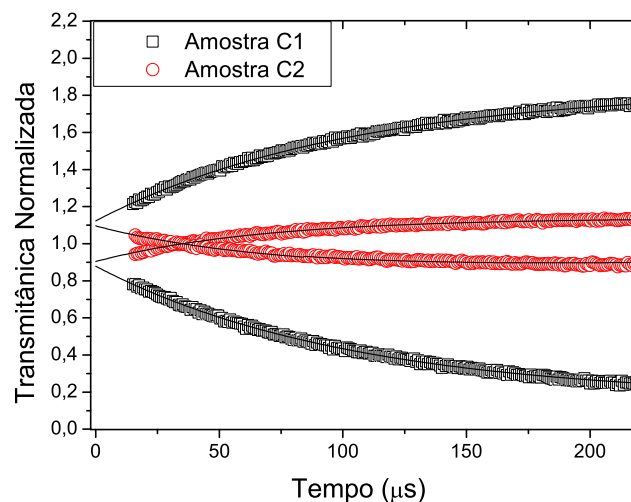


Figura 4.18 Curvas de evolução temporal da transmitância para as amostras C1 e C2.

Os valores dos índices de refração e absorção não linear medidos para os filmes nanométricos estão sintetizados na tabela 4.2

Tabela 4.2 Valores de n_2 e α_2 dos filmes nanométricos

	n_2 (cm^2/W)	α_2 (cm/W)
Amostra A1	$+4,41 \times 10^{-12}$	$-7,58 \times 10^{-7}$
Amostra A2	$-4,27 \times 10^{-12}$	$+1,56 \times 10^{-7}$
Amostra B1	$+1,02 \times 10^{-11}$	$-3,81 \times 10^{-7}$
Amostra B2	$-1,07 \times 10^{-11}$	$+1,98 \times 10^{-6}$
Amostra C1	$+1,32 \times 10^{-11}$	$-1,16 \times 10^{-7}$
Amostra C2	$-1,26 \times 10^{-11}$	$+6,48 \times 10^{-7}$

4.3 DISCUSSÃO E CONCLUSÕES.

A inversão de sinal do índice de refração não linear e do índice de absorção não linear ocorreu entre as amostras tratadas e não tratadas termicamente. Tal comportamento mostrou-se intrínseco do processo de *mudança térmica* dos compósitos ao ser submetido ao aquecimento e não uma comportamento anômalo de alguma amostra em especial ou região em particular. Primeiramente poderíamos supor que o aumento na altura média das partículas presentes nas amostras tratadas termicamente pudesse ser responsável pela mudança da não linearidade. No entanto, esse não é um argumento sustentável haja visto que a amostra C1, por exemplo, é formada por partículas com altura média próxima as alturas medidas para a amostra A2 que é tratada termicamente no entanto o sinal do índice de refração e absorção é inverso de uma amostra em relação a outra. De fato o aumento da altura média das partículas parece resultar em um aumento na magnitude da variação do ΔT e consequentemente um aumento no valor do n_2 mas não é o fator que explica a mudança de sinal da não linearidade.

Wang e colaboradores [63], reportam uma inversão no sinal do índice de refração e absorção de um filme nanométrico de ouro com o aumento da intensidade incidente. Segundo o autor, a medida que a intensidade do laser aumenta há uma mudança nos mecanismos de absorção da luz pelo material, ocasionando a mudança de sinal verificada. Mudança no sinal da componente de absorção óptica não linear é descrita por Piredda

e colaboradores em [64], onde o autor descreve uma mudança no sinal da absorção não linear em função da concentração do metal, para experimentos realizados com a fonte de excitação laser de ps operando na frequência de ressonância de plasmon do material. Nessas condições, segundo o autor, o mecanismo de “elétrons quentes” é o principal responsável pela origem da não linearidade. No nosso caso não há mudança na intensidade, no entanto, como as partículas pequenas foram agregadas formando aglomerados esféricos é correto afirmar que os coeficientes de preenchimento tenham sido drasticamente alterados. Entretanto, não temos argumentos para afirmar que esse fato isolado possa ser o responsável pela mudança nos mecanismos de absorção da luz que atuam no nosso experimento.

Os gráficos de absorção linear das amostras sem tratamento térmico mostram uma parcela significativa da absorção no comprimento de onda de excitação (800nm). Este comportamento é diferente do esperado para um composto formado por partículas nanométricas de ouro. Para compostos de ouro sem formação de nanoestruturas o esperado é uma banda de absorção existente apenas no ultravioleta ($>300\text{nm}$) por consequência o material apresenta uma grande transparência [61]. No nosso caso a amostra antes de ser tratada termicamente (e deste modo sem nanoestruturas formadas) apresenta uma coloração acinzentada, esta coloração pode estar relacionada ao processo de espalhamento da luz pelas pequenas e irregulares partículas que formam o material. Esse espalhamento pode ser também o responsável pela não linearidade obtida nas amostras que não foram tratadas termicamente.

Após o processo de tratamento térmico, as amostras passam a exibir uma banda de absorção característica da ressonância superficial de plasmons. Nota-se também uma diminuição drástica na absorção linear da luz para a região com comprimento de onda acima de 700nm. Como foi citado acima essa pode ser uma diminuição no processo de espalhamento da luz, pois agora as partículas são maiores e com formato regular.

Para essas amostras que foram tratadas termicamente houve um notável processo de

modificação morfológica, partículas nanométricas esferóides foram formadas a partir das partículas menores originalmente presentes. O confinamento de elétrons está acontecendo de fato, indicado pelo aparecimento da banda de ressonância de plasmons bem acentuada. Neste caso, como é de se esperar em medidas feitas com ouro, as transições interbanda praticamente inexistem quando excitamos a amostra em 800nm, pois os fótons não tem energia suficiente para excitar elétrons da banda de valência para a banda de condução. Deste modo o comportamento não linear é fruto dos processos que ocorrem internamente na banda de condução, ou seja quando os elétrons são expostos a pulsos lasers intensos. Segundo Rautian [65] essa componente apresenta valores positivos para absorção não linear, concordando com os resultados das nossas medidas.

Ainda é válido comentar que nosso tratamento teórico dos dados se limita a separar as partes ultra-rápidas da não linearidade da parte térmica (da ordem de ns), no entanto, pode haver uma não linearidade devido aos "elétrons quentes". Este mecanismo (fora da ressonância) pode apresentar uma resposta óptica para o ouro da ordem de 500 fs conforme trabalho do prof. L.H. Acioli e colaboradores [66]. Como nosso aparato não tem uma resolução menor que 500fs este processo pode estar contribuindo com o montante de resposta não linear e mesmo assim não teríamos como identificá-lo.

4.4 FILMES MICROMÉTRICOS.

A secção anterior tratou de compósitos de ouro formado de partículas de altura nanométricas depositados em substratos de Soda Lime. As medidas foram realizadas basicamente nas mesmas condições (potência do laser, arranjo experimental, pequenos intervalos de tempo entre uma medida e outra). O diferencial entre as amostras foram suas respectivas espessuras haja visto que o mesmo tratamento térmico fora dado para cada amostra. Como era de se esperar, a espessura das amostras mostrou se um parâmetro crucial na determinação dos valor dos índices de refração e absorção não linear dos filmes.

No entanto foi a partir dos resultados obtidos com as amostras termicamente tratadas que pudemos observar a distinção entre os diferentes mecanismos responsáveis pela indução da não linearidade nesse tipo de material.

Em grande parte dos trabalhos encontrados na literatura envolvendo filmes com nanoestruturas de metais nobres, em especial o ouro, os efeitos do tratamento térmico são visíveis pelo aparecimento da banda de absorção óptica, que por sua vez é característica da ressonância superficial de plasmons do elétrons. Esta banda de absorção óptica deve-se ao fato de que quando aquecido o metal tende a se rearranjar formando partículas maiores e com o formato mais definido, geralmente adquirindo um formato esférico, isso explica o aumento na pico da banda de absorção bem como seu estreitamento [42]. Uma maior interação com o substrato pode ser obtida quando as temperaturas de aquecimento são elevadas, ocasionando uma mudança na relação entre os índices de refração do material e do substrato, podendo muitas vezes levar a uma mudança no efeito do campo local sentido pelos elétrons.

No intuito de identificar o impacto do tratamento térmico na não linearidade em filmes de ouro, propusemos estudar o comportamento não linear de duas amostras identicamente pré-preparadas, submetidas a dois tratamentos térmicos distintos. A técnica utilizada foi novamente a varredura-Z eclipsada com tratamento dos efeitos térmicos inerentes ao uso de lasers com alta taxa de repetição (configuração experimental conforme figura 3.9).

4.4.1 Caracterização morfológica.

As amostras foram preparadas pelo grupo de vidros e compostos inorgânicos do Departamento de Química e Ciência dos Materiais da Politécnica de Torino-Itália liderado pela professora Monica Ferraris. Os filmes foram feitos pela técnica de RF-Co-*Sputtering*, com pressão de vácuo de 0,7 *pbar* e pressão de deposição de 5,5 μ *bar*. Nesta configuração é feito um alvo com ambos os materiais, ouro com 99% de pureza e sílica. Este alvo con-

siste em pequenos pedaços do metal (ouro) com 10mm de diâmetro colados no alvo de sílica com uma cola de prata condutora. O substrato e o alvo são colocados dentro de um magnetron, que consiste de duas placas capacitores e um gerador de RF. Uma atmosfera de argônio é feita entre as placas capacitores do equipamento. Após isso é ligado o campo de RF, as partículas de argônio se ionizam e ao serem atraídas pela placa condutora colidem com os alvos arrancando partículas muito pequenas dos materiais. Essas partículas arrancadas dos alvos vão gradativamente se depositando sobre o substrato, localizado sob a outra placa capacitadora. Uma representação gráfica desse processo é mostrado na figura 4.19.

Tempos de deposição de 6 horas são necessários para se obter filmes uniformes com 1 μm de espessura [67]. Os filmes preparados com essa técnica tem uma enorme vantagem no quesito resistência em comparação, por exemplo, aos filmes usados nas medidas da seção anterior, que eram bastante frágeis.

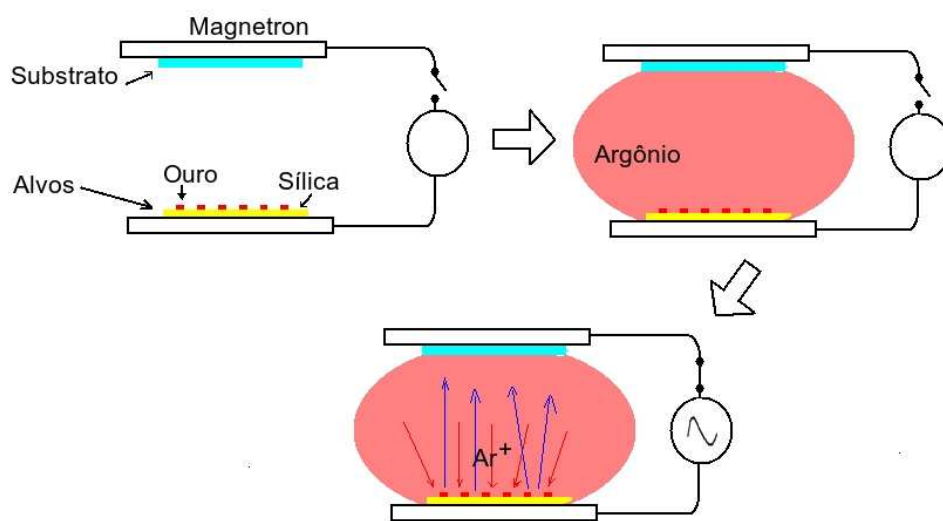


Figura 4.19 Esquema de deposição por RF-Co-sputtering dos filmes de ouro/ SiO_2 .

Após a deposição, os filmes foram submetidos ao tratamento térmico em um forno com pressão ambiente. Duas diferentes condições do tratamento térmico foram testadas. Amostra Au-1 foi submetida a uma temperatura de 900°C por 1 hora, enquanto a amostra

Au-2 foi submetida a uma temperatura de 650°C por 20 horas. Imagens de microscopia eletrônica de alta resolução (MEAR) foram feitas o que possibilitou estimar o tamanho e a forma dos agregados formados quando o filme é depositado bem como verificar a modificação desses após o filme ser aquecido. A figura 4.20 mostra uma imagem de MEAR da amostra Au-1, podemos ver não se trata de uma monocamada como tínhamos no caso dos compostos nanométricos, é possível ver as partículas de ouro em planos diferentes e permeadas pela SiO_2 . Para ambas as amostras a distribuição de tamanhos pode ser aproximada por uma curva gaussiana conforme figuras 4.21 e 4.22. A tabela 4.3 resume as características morfológicas das amostras. Houve uma grande predominância de partículas esféricas em ambas as situações

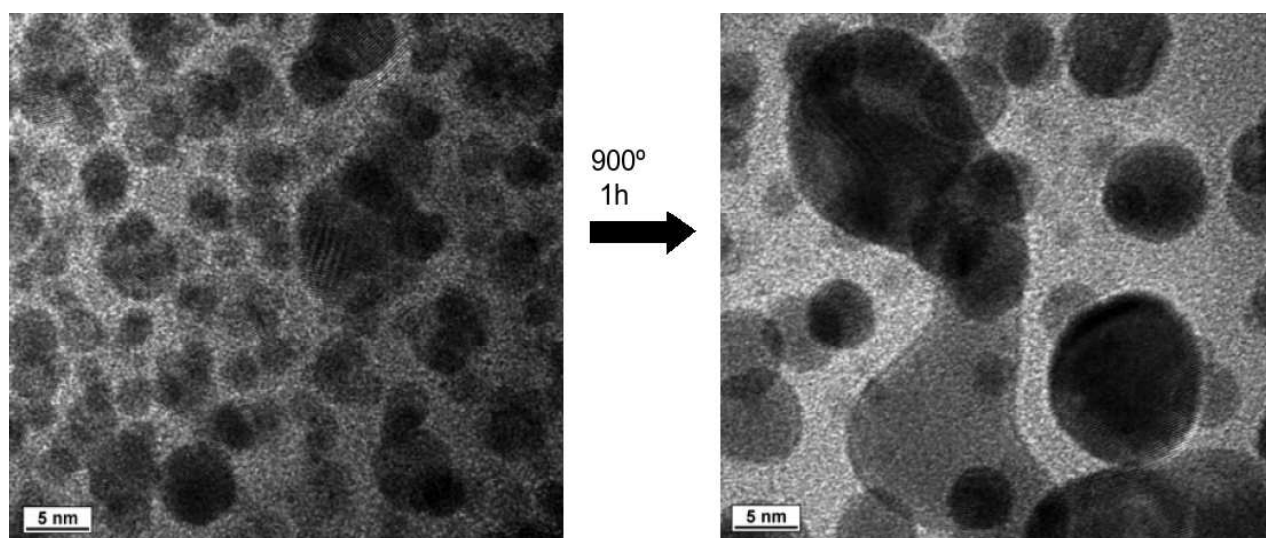


Figura 4.20 Imagem de microscopia de alta resolução para a amostra Au-1.

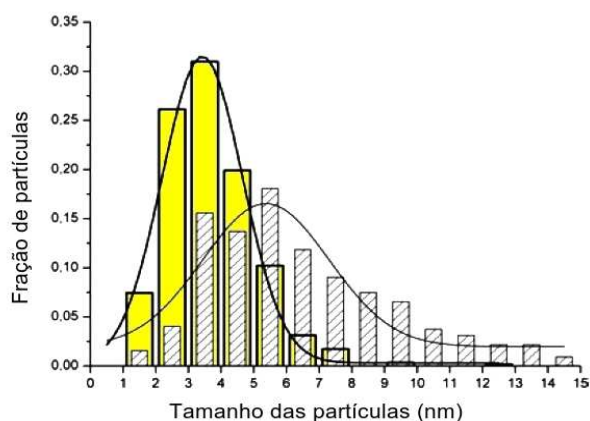


Figura 4.21 Distribuição de tamanho das partículas da amostra Au-1: Antes do tratamento térmico (barras amarelas), depois do tratamento térmico (barras rachuradas).

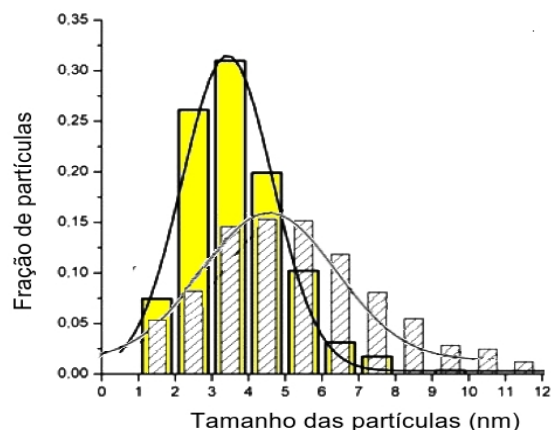


Figura 4.22 Distribuição de tamanho das partículas da amostra Au-2: Antes do tratamento térmico (barras amarelas), depois do tratamento térmico (barras rachuradas).

Tabela 4.3 Características morfológicas das amostras Au-1 e Au-2.

	Tamanho predominante (nm)	Variância ¹	Tamanho máximo (nm)
Au-1	5,4 nm	4,55 nm	14 nm
Au-2	4,8 nm	4,7 nm	11 nm

A figura 4.23 mostra o espectro de absorção óptica para as amostras e o subestrato a qual foram depositadas. Nota-se claramente a banda de absorção característica do ouro devido à ressonância de plasmons da superfície.

Podemos notar diretamente uma diferença em ambos os espectros. Para o par Au-1 e Au-2 há uma discrepância tanto no tamanho do pico da banda de absorção quando na largura da mesma. Esta diferença pode estar diretamente relacionada ao tamanho predominante das nanopartículas (altura do pico de absorção), bem como divergências na distribuição do formato geométrico predominante nas nano partículas (largura da banda de absorção). Wei [42] sugere que para aumento no tamanho de partículas pequenas (um variação de 3 $\rightarrow$ 5 nm, por exemplo) resultam em um estreitamento da banda de absorção

¹Esta variância é a largura a meia altura da gaussiana que ajusta a distribuição de tamanhos.

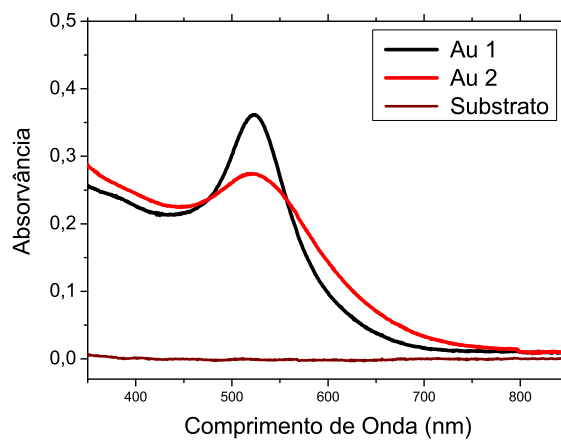


Figura 4.23 Espectro de absorção óptica para o par de amostra Au-1 e Au-2.

óptica sem mudar a frequência de ressonância (posição do pico).

4.4.2 Caracterização óptica não-linear

As medidas de caracterização óptica não-linear foram novamente realizadas com a técnica de varredura-Z com o feixe eclipsado e com tratamento dos efeitos térmicos acumulativos da taxa de repetição. O laser foi o mesmo usado nas medidas descritas na secção anterior. As medidas foram feitas com diferentes valores de intensidade. A calibração do sistema foi feita usando uma cubeta de 1mm de caminho óptico contendo dissulfeto de carbono (CS_2). O CS_2 é utilizado para calibração pelo fato de ter uma absorção linear baixa para o espectro de comprimentos de onda do visível até o infravermelho próximo e ser bem caracterizado como material de alta não-linearidade. No regime de femtosegundos o CS_2 apresenta um valor do índice de refração não linear de $n_2 = +3,0 \times 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{W}$ [68]. A figura 4.24 mostra a evolução no tempo nas posições pré focal e pós focal, de onde podemos retirar o valor pico-vale da transmitância para a medida de calibração no CS_2 . O valor de ΔT obtido foi de $\Delta T = +0,224$. Esta va-

riação corresponde a um valor de intensidade do laser no foco da lente focalizadora de $2,5 \text{ GW/cm}^2$.

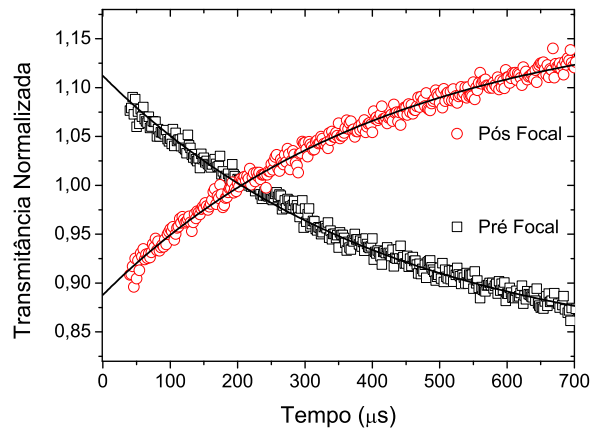


Figura 4.24 Evolução temporal da transmitância óptica normalizada para a medida do CS_2 para a intensidade de $2,5 \text{ GW/cm}^2$.

O substrato por sua vez não apresentou efeitos térmicos acumulativos devido a alta taxa de repetição do laser, por isso para qualquer tempo foi registrado o mesmo valor da transmitância óptica normalizada $\Delta T = 0,018$. A figura 4.25 mostra a curva de varredura-Z para o substrato de vidro na medida com intensidade de $3,8 \text{ GW/cm}^2$.

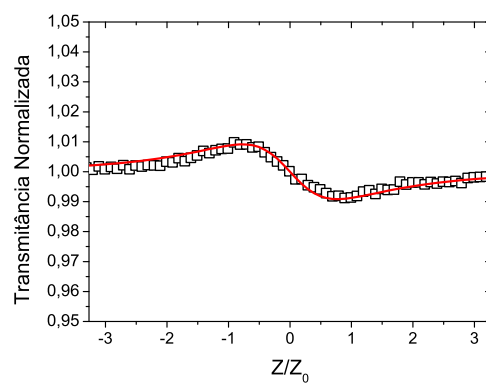


Figura 4.25 Curva de varredura-Z para o substrato de vidro utilizado nas medidas, a linha vermelha é o ajuste teórico da curva.

A evolução temporal da transmitância óptica normalizada nas posições pré e pós focal para as amostras Au-1 e Au-2 na medida feita com intensidade óptica de $2,5 \text{ GW/cm}^2$ pode ser conferida nas figuras 4.26 e 4.27 respectivamente.

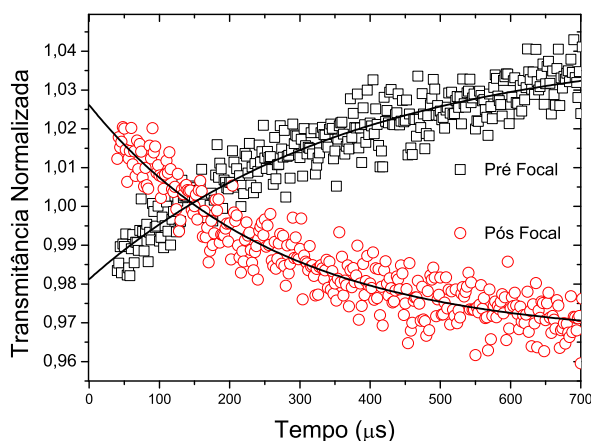


Figura 4.26 Evolução temporal da transmitância normalizada para a amostra Au-1.

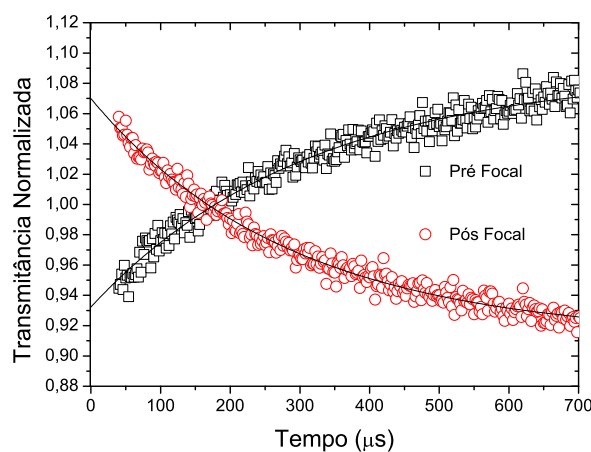


Figura 4.27 Evolução temporal da transmitância normalizada para a amostra Au-2.

Na figura 4.28 podemos ver a variação das transmitâncias normalizadas para as amostras Au-1 e Au-2 para os diferentes valores de intensidade em comparação com a variação da transmitância para a calibração com CS_2 . Obtemos a partir dessas cur-

vas os valores de: $n_2 = -(2,8 \pm 0,8) \times 10^{-11} \text{cm}^2/\text{W}$ para a amostra Au-1 bem como $n_2 = -(1,14 \pm 0,02) \times 10^{-9} \text{cm}^2/\text{W}$ para a amostra Au-2.

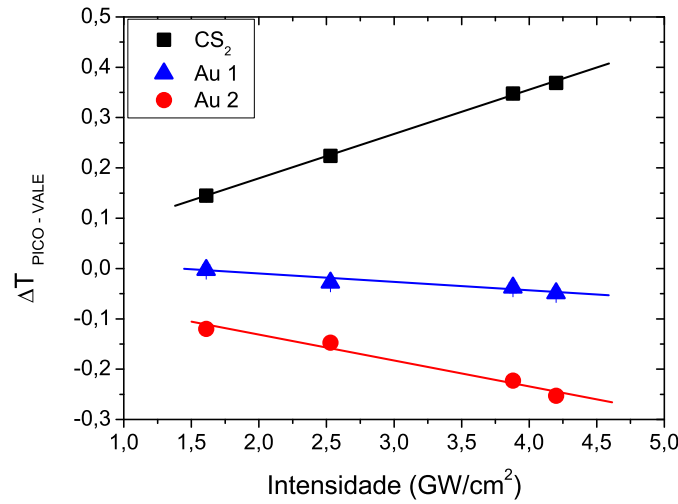


Figura 4.28 Comparação entre o $\Delta T_{PICO-VALE}$ para as amostras Au-1 , Au-2 e o CS_2 .

Um resumo dos valores para esse conjunto de amostras pode ser visto na tabela 4.4

Tabela 4.4 Valores de n_2 e α_2 para as amostras Au-1 e Au-2

	n_2	α_2
Au-1	$-(2,8 \pm 0,8) \times 10^{-11} \text{cm}^2/\text{W}$	$(2,3 \pm 0,5) \times 10^{-8} \text{cm}/\text{W}$
Au-2	$-(1,14 \pm 0,02) \times 10^{-9} \text{cm}^2/\text{W}$	$(1,7 \pm 0,5) \times 10^{-7} \text{cm}/\text{W}$

4.4.3 Conclusões

Inicialmente pudemos notar que o resultado para ambas as amostras concordou como o que havia sido obtido na secção para os filmes nanométricos, ou seja, valores altos e negativos para o índice de refração não linear, quando o filme é submetido ao tratamento térmico. Percebe-se uma sensibilidade ao tratamento térmico no caso desses filmes com

espessura micrométrica, haja visto que um aumento de duas ordens de grandeza foi observado nos valores de n_2 da amostra Au-2 em relação à amostra Au-1.

Tamanhos maiores de partículas foram obtidos com a temperatura de 900°C mesmo com menos tempo de aquecimento. Por sua vez o filme aquecido por 20h apresentou uma uniformidade maior quanto a distribuição de tamanhos. Drachev [69] sugere uma dependência da não linearidade em função do tamanho das nanopartículas, no caso de colóides de prata. No entanto é interessante notar que a relação não é monotônica, pois ocorre um mínimo nos valores da não linearidade para as partículas de prata com tamanho próximo de 4 nm.

Hache [45] reporta dependências com o tamanho das partículas apenas na contribuição intrabanda da não linearidade, devido ao confinamento quântico do elétrons da banda de condução. No entanto não há uma idéia clara sobre a dependência do tamanho das partículas e a não linearidade para partículas menores que 20nm. Sabemos que alterações no fator de campo local das partículas são a razão principal de alteração nos valores da não-linearidade de materiais nanoestruturados [47]. Portanto é plausível sugerir que a amostra Au-2 (que teve um maior tempo de tratamento térmico) tenha sofrido um maior aumento no fator de campo local o que explicaria os valores de n_2 mais elevados.

CAPÍTULO 5

SISTEMAS HÍBRIDOS MICROONDAS-FOTÔNICA

5.1 MOTIVAÇÃO

Este capítulo diz respeito ao trabalho referente à primeira parte do programa de doutorado. Tal esforço foi realizado na tentativa de se iniciar no grupo um precedente ao estudo, e uma posterior contribuição, na área chamada Microondas-Fotônica (MoF) do inglês *Microwave Photonics* (MWP). Esta área compreende o estudo das tecnologias que usam de dispositivos fotônicos para gerar, manipular e transmitir sinais elétricos com frequências entre 10 kHz - 300 GHz. Tais dispositivos são usados em transmissão, distribuição e geração de sinais elétricos com frequências na faixa citada. Nossa contribuição restringiu-se à aplicação da MoF em comunicação óptica, mais precisamente ao uso de um amplificador óptico Raman discreto na transmissão de um sinal analógico em um sistema do tipo Rádio Frequência-sobre-fibra óptica (RsF). Este estudo resultou no trabalho [70], no qual esse capítulo será baseado.

5.2 INTRODUÇÃO

A tecnologia de RF é conhecida desde muito tempo e tornou-se especialmente importante nas últimas duas décadas por ser a base de todos os sistemas de informação que utilizamos. Antigamente a distribuição de sinais de RF era feita totalmente através de cabos elétricos e guias de onda. No entanto estes meios de transmissão tornam-se obsoletos e, primeiramente, em telecomunicações foram substituídos por fibras ópticas.

Hoje em dia todos os sistemas de telecomunicações utilizam dispositivos que digitalizam o sinal de RF, modulam este sinal em uma portadora óptica e transmitem este sinal óptico modulado através de fibras ópticas. Deste modo as perdas na transmissão foram drasticamente reduzidas. Com a substituição dos cabos metálicos de transmissão de RF por fibras ópticas, novos dispositivos tiveram que ser adicionados aos sistemas de distribuição de RF. Dispositivos como moduladores eletro-ópticos, fotodetectores, amplificadores ópticos e outros dispositivos fotônicos em geral, não eram necessários nos sistemas de transmissão de RF convencionais mas tornaram-se de extrema importância quando as fibras ópticas tomaram o lugar dos cabos metálicos. A parte que trata do estudo, criação e desenvolvimento de dispositivos para operar em sistemas de RF-sobre-fibra é chamada de tecnologia de RF-fotônica (do inglês *RF Photonics Technology*).

Basicamente há três tipos de aplicações básicas onde sistemas que utilizam RsF são atrativos.

- (1) Em sistemas comerciais de comunicação, os resultados obtidos primeiramente foram com transmissão de TV a cabo (CATV) [71], posteriormente transmissão em banda larga [72, 73].
- (2) Aplicações que necessitem de altas frequências. A transmissão de sinais de alta frequências em cabos metálicos sempre foi um grande problema devido a altíssima perda que elas sofriam, sendo limitadas a distâncias curtas. Com a tecnologia de RF-fotônica foi possível gerar e distribuir sinais de alta frequência utilizando apenas componentes ópticos [74].
- (3) Processamento do sinal de RF usando técnicas fotônicas [75].

Neste capítulo abordaremos apenas o terceiro item, que trata da manipulação de sinais de RF utilizando técnicas fotônicas. Mais precisamente iremos amplificar o sinal óptico em um amplificador Raman a fibra e com isso obtemos uma amplificação do sinal de RF que está modulado. O uso de dispositivos ópticos de amplificação introduziram melhorias significativas na performance de sistemas RsF [76]. Os amplificadores ópticos

mais usados comercialmente, como os amplificadores a fibra dopada de érbio (AFDE) e os amplificadores ópticos de semicondutor (AOS), foram testados e apresentaram incrementos significativos na performance desse tipo de sistema [77, 78, 79]. Partimos dessa premissa para explorar o impacto nas figuras de mérito de um sistema modelo de RsF após a inclusão de um amplificador Raman (AR) à fibra no meio de transmissão. Estudo semelhante pode ser visto em [80] porém sem as medições da figura de mérito que relaciona o ruído e as distorções.

5.2.1 Figuras de mérito

O impacto na performance do sistema foi medido através da análise de três figuras de mérito básicas para este tipo de sistema. Ganho (G), Figura de Ruído (FR) e o Intervalo dinâmico livre de espúrios. Esta última figura de mérito diz respeito ao fato da modulação da luz pelo sinal de RF e sua posterior detecção serem feitas analogicamente. Com isso algumas considerações sobre o ruído e distorções desse sinal devem ser feitas, haja visto que estas distorções aliadas ao ruído são os principais limitantes da performance de um sistema de transmissão de dados.

O ganho (ou perda) é um parâmetro importante em qualquer sistema de comunicação. No entanto, em sistemas de RsF ele é um parâmetro ainda mais crucial visto que a eficiência de conversão do sinal de RF em sinal óptico nos dispositivos de modulação são menores que 10 % tipicamente, remetendo dessa forma a um perda de 20dB nos dispositivos de converção do sinal elétrico em sinal óptico. O ganho em sistemas de RsF é medido pela relação entre a potência de entrada de RF no modulador p_I e a potência RF p_S obtida na saída do fotodetector ou seja,

$$g_t = \frac{p_I}{p_S} \quad (5.1)$$

Em uma escala de dB esta relação torna se $G_t = 10 \log_{10} \frac{p_I}{p_S}$.

O ruído é outro parâmetro crucial em sistemas de RsF, pois ele determinará quão limitado é um sistema. Esta limitação provém do fato de que, quanto menos potente é o sinal de entrada de RF, menos distorção ele vai sofrer. Em virtude disso o ruído pode determinar a menor magnitude do sinal utilizável no sistema. Para quantificar o ruído no sistema usamos a figura de mérito chamada Figura de Ruído (FR) que em escala de dB é dada por,

$$FR = 10 \log_{10} \frac{s_{Ent}/n_{Ent}}{s_{Sai}/n_{Sai}} \quad (5.2)$$

Na equação o termo s_{Ent}/n_{Ent} significa a relação sinal-ruído do sinal de RF na entrada do modulador, enquanto s_{Sai}/n_{Sai} é a relação sinal-ruído na saída do fotodetector.

O terceiro limitante do sistema, especialmente importante em aplicação analógicas, são as distorções que o sinal de RF sofre no sistema. Estas distorções tem origem tanto na não linearidade da função de transferência dos dispositivos de modulação, como também no funcionamento não linear do fotodetector e distorções menores devido a propagação na fibra. Se, no entanto, estivermos usando baixas potências ópticas de modo a garantir o funcionamento linear do fotodetector então as distorções são basicamente devidas ao dispositivo de modulação e a fibra.

A figura de mérito relativa às distorções é conhecida na literatura como SFDR (do inglês *Spurious-Free Dynamic Range*) ou Intervalo dinâmico livre de espúrios. O valor do SFDR é obtido a partir de uma medida de “dois tons”. Tal medida é feita injetando um sinal de RF no modulador com duas frequências fundamentais f_1 e f_2 com uma pequena diferença entre elas, tal que podemos considerar $f_2 = f_1 + \Delta f$, e a mesma magnitude em ambas. Quando um sinal de RF de frequência f é injeta em uma sistema de RsF as distorções induzem um desdobramento em harmônicos fundamentais da frequência de entrada, tal que na saída poderíamos ver, com um analisador de espectro, além do sinal de frequência f um sinal relativo ao segundo harmônico com frequência $2f$ e outro (se houver potência suficiente) relativo ao terceiro harmônico em $3f$. No entanto, ao injetar um sinal

de RF com duas frequências f_1 e f_2 tal que $f_1 \approx f_2 + \Delta f$ as distorções criadas dentro dos dispositivos serão não somente os harmônicos fundamentais de cada frequência como também modulações cruzadas. Entre a gama de frequências criadas pelas distorções, podemos destacar aquelas relativas à modulação cruzada de segunda ordem $f_1 + f_2, f_1 - f_2, f_2 - f_1$, e em maior importância as frequências relativas à modulação cruzada de terceira ordem (MC3) $2f_1 - f_2$ e $2f_2 - f_1$. As frequências que são distorções harmônicas, $2f$ e $3f$ e as frequências relativas as modulações cruzadas de segunda ordem, não são importantes em um sistema de RsF porque podem ser eliminadas usando filtros eletrônicos passa baixa (para eliminar as frequências $f_1 + f_2, 2f_1$ e $2f_2$) e passa alta (para eliminar as frequências $f_1 - f_2$ e $f_2 - f_1$). Para as frequências MC3 não possível a eliminação através de filtros espectrais pois são muito proximas da frequência fundamental, $2f_2 - f_1 \approx f_2$. Neste caso as distorções MC3 desempenham um papel limitante na capacidade de um sistema de RsF. A figura 5.1(A) mostra uma esquematização das distorções geradas em uma conexão opto-eletrônica.

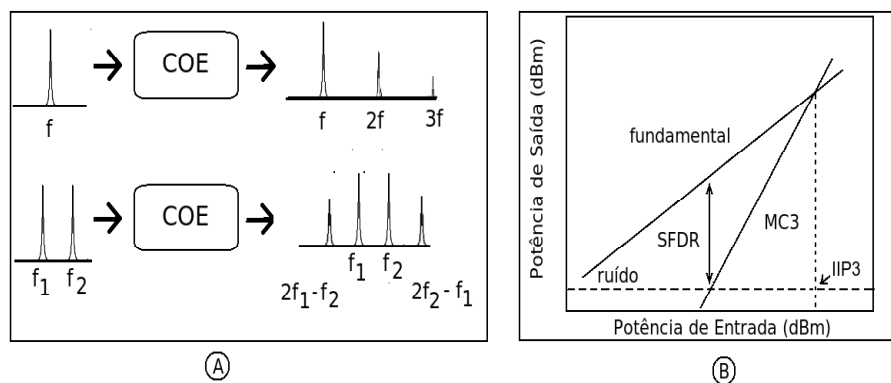


Figura 5.1 (A) Comportamento de um sinal de RF ao passar por uma COE em uma medida de um tom e dois tons, (B) Representação gráfica de uma medida de SFDR

O fator agravante na existência das distorções de terceira ordem é que, diferentemente da frequência fundamental cuja potência de saída que cresce monotonicamente com a potência de entrada, a potência de saída do sinal distorcido aumenta por uma fator de três para cada aumento da potência de entrada. Temos então uma relação de crescimento

do sinal distorcido em relação ao crescimento do sinal fundamental de três para um, ou seja, para uma certa potência de entrada o sinal fundamental e o sinal da MC3 terão o mesmo valor. Esse valor da potência de entrada é chamado IIP3, como pode ser visto no gráfico da figura 5.1. A partir desse valor o SFDR pode ser escrito como;

$$SFDR = \frac{2}{3} [IIP3 - \frac{N_S}{g} - 10 \log(B)] \quad (5.3)$$

onde N_S é o ruído de saída do sistema, g é o ganho líquido e B a largura de banda ao qual a medida foi realizada [81]. Na figura 5.1 é mostrada uma representação gráfica da medida de SFDR.

Este parâmetro torna-se relevante em aplicações analógicas do tipo multi serviço, pois neste tipo de aplicação várias frequências próximas umas das outras estarão sendo transmitidas no sistema, sendo necessário que o receptor consiga distinguir as frequências fundamentais dos sinais com frequência de modulação cruzada. Para aplicações ao ar livre é necessário SFDR em torno dos $80 \text{ dB.Hz}^{2/3}$, enquanto que para ambientes fechados esse valor é de no mínimo $70 \text{ dB.Hz}^{2/3}$ [82].

5.3 EXPERIMENTO

Nosso experimento consistiu em comparar a performance entre dois meios de transmissão óptica de um modelo simples de RF-sobre-fibra. Nesse modelo um sinal de RF proveniente de um gerador de frequências, modula em intensidade um sinal óptico contínuo através de um modulador Mach-Zehnder. Este sinal óptico contendo a modulação de RF é transmitido através do meio da fibra e posteriormente detectado por um fotodetector e analisado em um analisador de espectro elétrico. Os dois meios de transmissão foram : Fibra óptica SMF de 100m, para o experimento com transmissão direta. Amplificador Raman (com 500m de fibra especial) + fibra óptica SMF de 100m para o experimento

com transmissão amplificada. O ganho e a figura de ruído, citadas anteriormente, foram medidos para ambas as configurações (com detecção direta e com amplificação óptica) para as frequências de modulação elétrica 1,2,3,4,5,6,7,8 e 9 GHz . Os valores de SFDR, que exigem uma medida de dois “tons”, foram obtido com medidas para os pares de frequência 2,000-2,001 GHz ; 3,000-3,001 GHz ; 4,000-4,001 GHz ; 5,000-5,001 GHz ; 6,000-6,001 GHz ; 7,000-7,001 GHz ; 8,000-8,001 GHz e 9,000-9,001 GHz . O amplificador Raman usado foi montado no próprio laboratório. Algumas informações acerca desse método são encontradas abaixo.

5.3.1 Amplificador Raman a fibra

Quando a amplificação Raman foi descoberta em 1962, o efeito Raman já era bastante conhecido e popular. A popularização foi possível pelo fato de que através deste efeito foi possível (e mais fácil) o estudo de modos vibracionais de materiais como sólidos, líquidos e gases. Essa facilidade é propiciada pelo princípio de espalhamento no qual se baseia o efeito Raman [83].

O efeito (que leva o nome de seu descobridor, o indiano C.V. Raman) é observado quando um fóton incide em um material e é espalhado por átomos da rede cristalina. Neste espalhamento o fóton perde uma pequena fração de energia, esta fração é absorvida pela rede na forma de um fônon. Quanticamente podemos descrever esse processo como um processo de aniquilação de um fóton mais energético que dá origem a outro fóton menos energético. Outra situação, no entanto, pode ocorrer haja visto que não podemos tratar o meio como um agente puramente passivo no processo Raman. Há casos em que o fóton incidente absorve um fônon da rede cristalina, neste caso há a aniquilação de ambos e a formação de um fóton mais energético. A esses dois diferentes processos dá-se o nome de Stokes (em que o fônon é criado) e anti-Stokes (em que o fônon é absorvido). A figura 5.2 exemplifica quanticamente esses dois fenômenos.

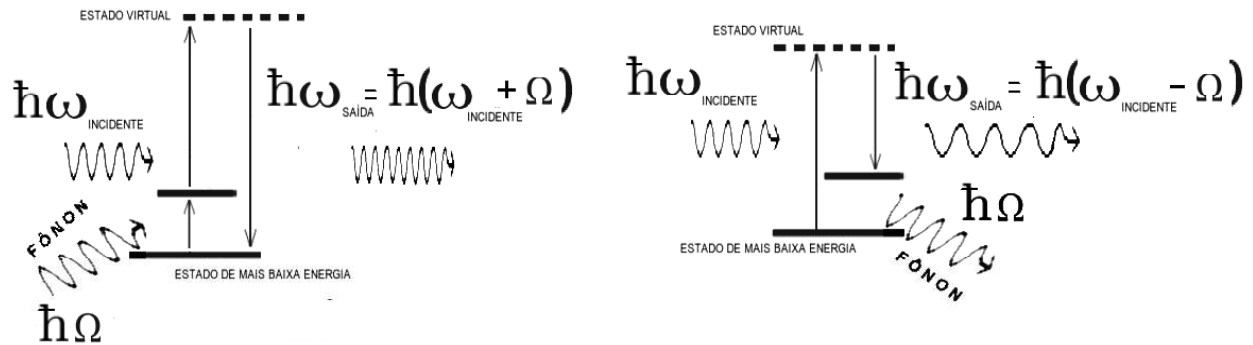


Figura 5.2 Espalhamento Raman anti-Stokes (a esquerda), Stokes (a direita).

Em 1962 pesquisadores descobriram que era possível estimular a criação de fótons Stokes em um espalhamento Raman se um fóton de mesma energia que o fóton Stokes fosse inserido junto com o fóton de incidência (mais energético). A figura 5.3 exemplifica este processo que ficou conhecido como espalhamento Raman estimulado. Muito interessante foi esse resultado, pois foi possível a troca de energia entre um laser intenso e um laser fraco de comprimento de onda diferente, amplificando este último.

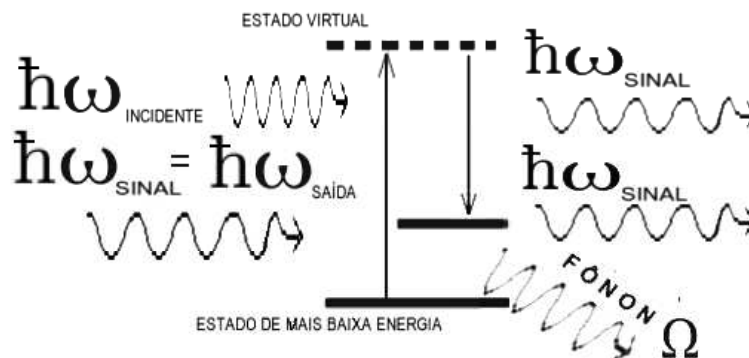


Figura 5.3 Espalhamento Raman Estimulado.

As figuras exibidas acima são explicativas, porém limitadas, pois mostram apenas um determinado fônon sendo gerado ou absorvido. Na prática uma rede cristalina contém uma infinidade de modos vibracionais que podem ser acessados pelos fótons incidentes. Se tivermos uma fonte capaz de fornecer uma quantidade muito grande de fótons (um laser

de bombeio bastante potente) então muitos modos vibracionais poderão ser acessados simultâneamente, e isso resultaria em um contínuo de fótons menos energéticos que podem ser gerados a partir destes espalhamentos. Porém nem todos os modos vibracionais respondem da mesma maneira a uma excitação. A figura 5.4 adaptada da referência [83] mostra o coeficiente de ganho Raman em função do deslocamento em frequência, quando um laser de bombeio com comprimento de onda de 1000 nm incide em uma amostra de sílica fundida. Mesmo que o gráfico pareça estranho, ele nos diz simplesmente o quanto um laser cujo deslocamento em frequência ($\Delta\nu$) seja X THz em relação ao laser de bombeio de 1000nm obtém de ganho em um processo de espalhamento Raman estimulado.

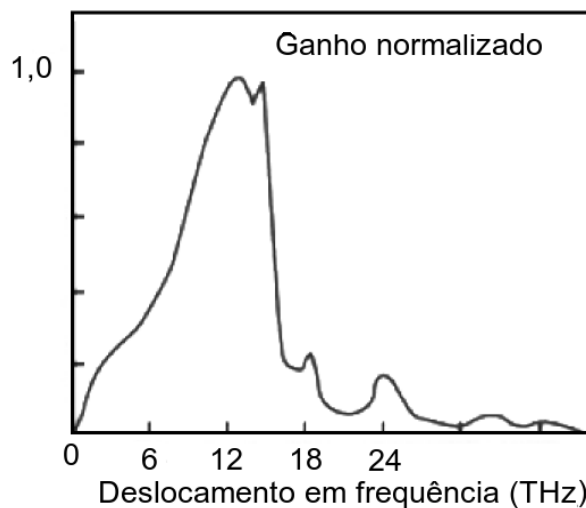


Figura 5.4 Ganho Raman em função do deslocamento em frequência em relação ao laser forte.

Podemos notar que para a sílica fundida o ganho máximo é obtido quando o sinal a ser amplificado é deslocado 13 THz em frequência do sinal de bombeio, isso significa que, se o laser de bombeio tem o comprimento de onda de 1000 nm, o ganho terá será máximo em 1100 nm, ou seja 100nm deslocado para o infra-vermelho.

O processo Raman é tipicamente um processo pouco eficiente, algo em torno de 10^{-6} da potência incidente sobre o processo de espalhamento. Se o laser de bombeio incidir em um meio com caminho óptico curto o montante espalhado será bem pequeno, no entanto

se o caminho óptico for longo os fótons deste laser terão uma probabilidade muito maior de serem espalhados pela rede cristalina. Este fato se mostrou de enorme utilidade quando fibras ópticas com baixas atenuações começaram a ser fabricadas, pois longos caminhos ópticos poderiam então ser obtidos, e desta forma um ganho líquido maior. Um sistema com um laser forte para bombeio e um grande comprimento de fibra óptica, pode ser considerado como um amplificador Raman. A relação entre as potência de entrada e saída de um laser fraco que passa por um amplificador Raman, pode ser escrita como [84]:

$$P_S(z) = P_S(0)e^{((g_R/A_{ef})P_P z_{ef} - \alpha_S z)}, \quad (5.4)$$

onde $P_S(z)$ e $P_S(0)$ são as potências do laser fraco de saída e entrada, P_P é a potência de bombeio, z_{ef} é o comprimento efetivo da fibra e (g_R/A_{ef}) é a eficiência do ganho Raman. Podemos notar que a eficiência é inversamente proporcional a A_{ef} que é a área do núcleo da fibra, deste modo uma melhora na performance desses amplificadores pode ser obtida minimizando esse parâmetro. Fibras com dispersão compensada exibem núcleos bem menores que as fibras normais monomodo, em geral $20\text{-}30 \mu m^2$ contra $70\text{-}80 \mu m^2$ dessas últimas. Utilizando essas fibras é possível conseguir eficiência de ganho até 6 vezes maior para comprimentos de onda em torno de 1500nm .

Embora tenha sido comprovada sua eficácia em amplificação óptica desde os anos 70, somente nos fins dos anos 80 os amplificadores Raman começaram a ser mais seriamente estudados. No entanto foi no final dos anos 90 e início dos anos 2000 que os amplificadores Raman ganharam o mercado de telecomunicações, principalmente em virtude da popularização de sistemas de transmissão de dados em longas ($300\text{km}\text{-}800\text{km}$) e muito longas distâncias ($> 800\text{km}$).

O amplificador Raman usado em nossos experimentos foi montado no próprio laboratório. Ele é composto de um Laser Raman (Keopsys model OI RFL 1426 20 FA)

operando em 1426nm contínuo e com capacidade de até 2W de potência, esse laser bombeia um rolo com 0,5 km de fibra óptica com compensação da dispersão de grupo (DCF FiberLogix, U.K.), dois circuladores ópticos em cada ponta do rolo de fibra completam o amplificador. Um desenho esquemático pode ser visto na figura 5.5. O pico de ganho nesta montagem está localizado em torno de 1526nm, um sinal injetado num intervalo de 1515nm-1525nm pode conseguir até 15dB de ganho óptico. Uma curva de caracterização do ganho do amplificador com o laser de bombeio operando à 650 *mW* pode ser visto em 5.6.

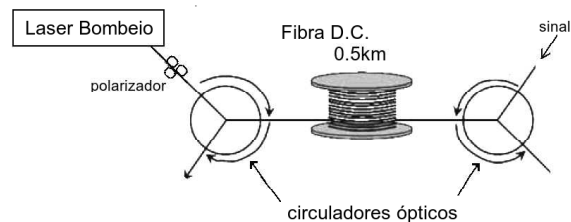


Figura 5.5 Esquema da montagem do amplificador Raman usado em nosso experimento.

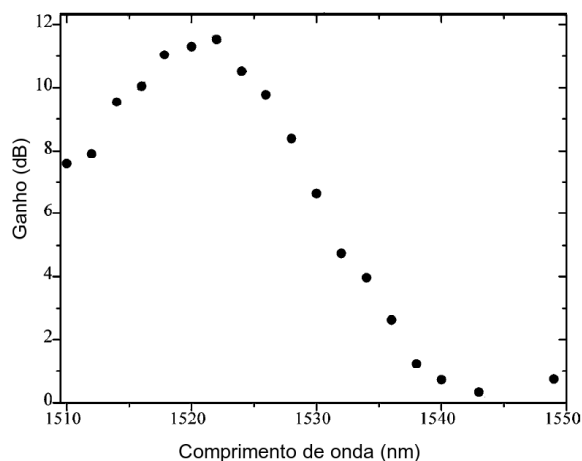


Figura 5.6 Espectro de ganho do AR com o laser de bombeio em 1426 nm operando a 650 *mW* com 0,5km de comprimento da fibra.

5.3.2 Montagem experimental

O aparato experimental para uma medida de “dois tons” está esquematizado na figura 5.7, o esquema mostrado é de um medida sem amplificação. O esquema para a medida da figura de ruído e do ganho difere deste apenas pela ausência de um dos geradores de RF. Nosso aparato experimental consiste de dois geradores de RF (Synthesized Signal Generator MG3692B da ANRITSU e Agilent Analog Signal Generator E8663B). Cada

gerador ejeta uma onda senoidal em um intervalo de 2 a 9 GHz separadas de 1MHz, este sinal é combinado e injetado num modulador elétrico óptico Mach-Zehnder de niobato de lítio (JDSU X5 10Gb/s). Esse modulador é alimentado ópticamente por um laser de diodo (Agilent Tunable Laser 8164A) com 4dBm de potência óptica em 1530nm. O sinal óptico modulado percorre 100m de fibra óptica mono modo (SMF28) até ser detectado por um fotodetector rápido (New Focus model 1411) com 20GHz de largura de banda. Esse sinal é então analisado num analisador de espectro elétrico (Agilent E4446A power spectrum analyzer).

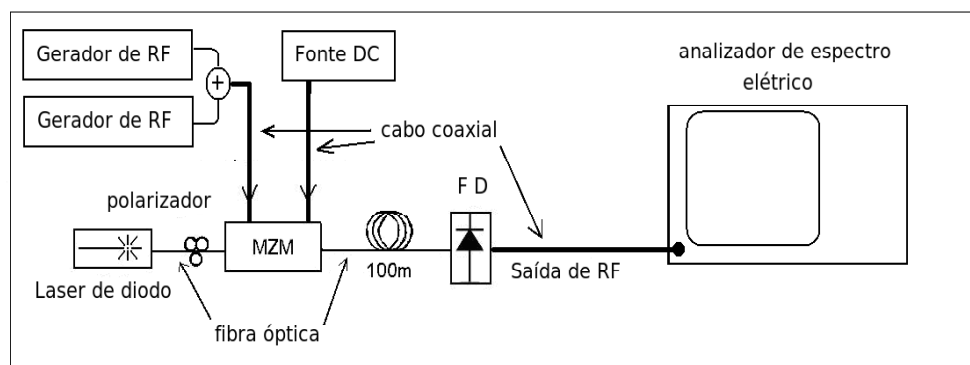


Figura 5.7 Montagem experimental de uma medida de dois tons sem amplificação, MZM é o modulador eletro óptico Mach-Zehnder e FD é o fotodetector

Na figura 5.8 é mostrado o esquema com o AR incluso. Um filtro óptico com largura de banda de 1 nm e taxa de extinção de 40dB é colocado após o circulador de saída para separar o sinal amplificado do ruído provocado pelo laser de bombeio e pela emissão espontânea.

Nossas medidas de performance (principalmente o SFDR) foram limitadas devido ao fotodetector rápido usado para converter o sinal óptico em elétrico. Nosso fotodetector opera linearmente com potências de até 5dBm. Como a potência de saída do modulador era de 1dBm¹, foi possível amplificar o sinal de saída do Mach-Zehnder apenas com 4dB de

¹Foi tentado utilizar uma potência óptica menor no modulador, porém os resultados foram muito piores

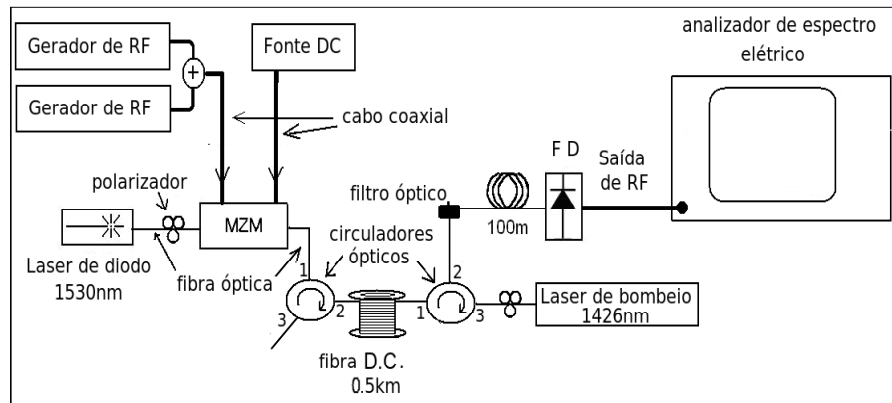


Figura 5.8 Montagem experimental de uma medida de dois tons com amplificação Raman

ganho no amplificador. Se pudessemos amplificar esse sinal com ganhos ópticos maiores, certamente obteríamos resultados mais expressivos. Contudo as medidas foram úteis para comparar o sistema com e sem amplificação óptica, e mostrar o impacto positivo de um AR no meio de transmissão.

As medidas de ganho de RF se mostraram menos sensíveis à potência óptica de entrada no modulador Mach-Zehnder e desta foram feitas com uma potência óptica de entrada menor. Como a potência óptica de saída do modulador era menor, a amplificação desse sinal pode ser feito com dois parâmetros diferentes do amplificador Raman: ganho óptico de 4dB e ganho óptico de 7dB. As medidas de ganho de ambos os esquemas (sem amplificação e com amplificação) foram realizadas com o aparato experimental mostrado nas figuras 5.7 e 5.8 usando apenas um gerador. Ganhos relativos no sinal de RF de 15dB e 9dB para as medidas feitas com o AR operando com 7dB e 4dB de ganho óptico em relação ao sistema sem amplificação óptica foram obtidos.

Um gráfico com o impacto da presença do AR no meio de transmissão em comparação com um sistema sem amplificação óptica é mostrado na figura 5.9. Neste gráfico estão mostrados as diversas medidas de ganho líquido no sinal de RF obtidos nas medidas com o conjunto de frequência 1,2,3,4,5,6,7,8 e 9GHz. Podemos ver que os valores da ganho líquido do sinal de RF são quase todos negativos, isso se deve ao fato dos dispositivos

do sistema, principalmente o modulador Mach-Zehnder, apresentarem uma alta perda de potência óptica.

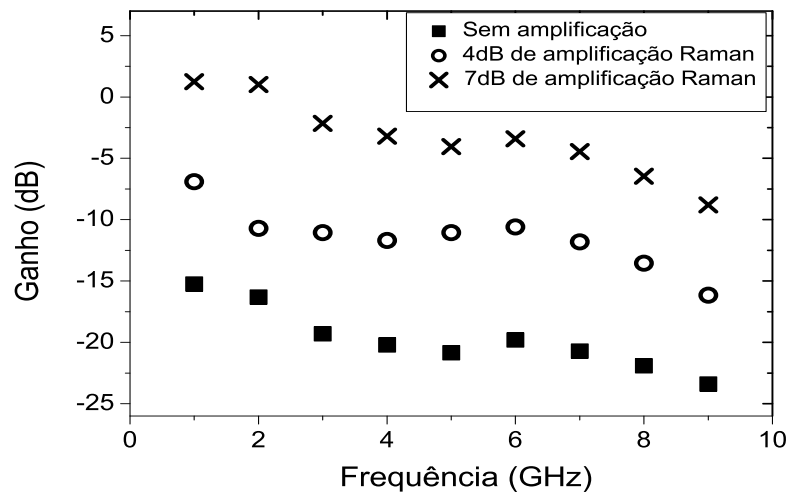


Figura 5.9 Ganho do sinal de RF para o intervalo de frequências 1-9GHz para ambas as montagens: Sem amplificação e com o AR operando com 4 e 7 dB de ganho óptico

Os resultados para a figura de ruído no sistema amplificado e sem amplificação estão comparados na figura 5.10. Podemos ver que o sinal de RF na montagem com o ARF operando com 4dB de ganho óptico obteve melhoras de até 18dB em relação ao sistema sem amplificação. Tal resultado é efeito do pequeno ruído introduzido no sistema com a inclusão do ARF, em contrapartida com o significativo ganho que podemos obter com ele. Devido a limitação na potência máxima do detector não pudemos estender essa medida para ganhos maiores, porém tendo em vista os resultados obtido nas medidas do ganho de RF melhoras na relação sinal-ruído são esperadas se o amplificador operar com ganhos ópticos mais elevados.

Nas medidas de SFDR tivemos alguns resultados animadores. Considerando que a medida de SFDR tem uma clara dependência com o ganho e o sinal-ruído do sistema e que a inclusão de um AR teve um impacto positivo em ambos os parâmetros, era de se

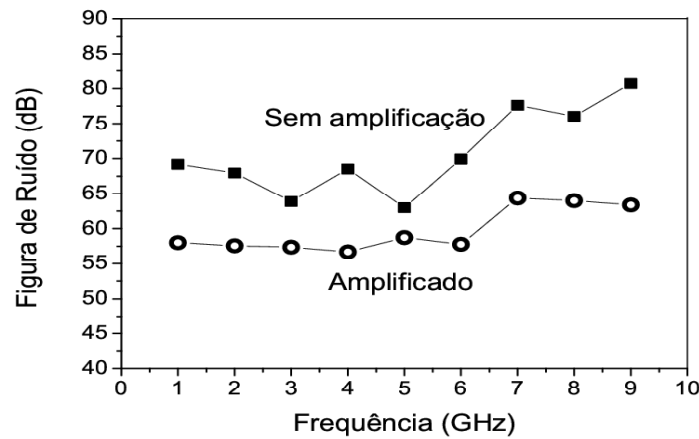


Figura 5.10 Comparação entre as figura de ruído do sistema amplificado em 4dB de ganho óptico e sem amplificação

esperar uma melhora nos valores do SFDR após a inclusão do AR.

A figura 5.11 mostra uma comparação entre duas medidas de SFDR feitas com e sem inclusão do AR. Esta medida foi feita com os geradores de frequência operando na faixa de 3 *GHz* com 1 *MHz* de separação entre os dois tons.

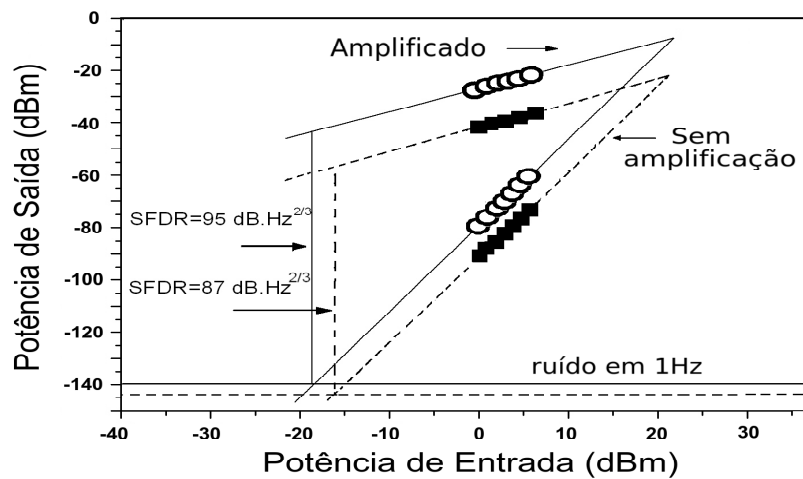


Figura 5.11 Medida de SFDR em 3 GHz com e sem amplificação óptica.

Podemos notar que a relação entre o incremento do ruído e o incremento do sinal fundamental teve um balanço positivo, haja visto que o ruído teve um incremento de 4

dBm enquanto o sinal fundamental aumentou 13 dBm, propiciando um aumento de 8 dBm no valor do SFDR para essa frequência.

Na figura 5.12 podemos ver os valores do SFDR medidos na medida de “dois tons” para os pares de frequências 2,000-2,001 GHz; 3,000-3,001 GHz; 4,000-4,001 GHz; 5,000-5,001 GHz; 6,000-6,001 GHz; 7,000-7,001 GHz; 8,000-8,001 GHz e 9,000-9,001 GHz. Os valores do SFDR não foram os mesmos para todas os pares de frequências como podemos ver na figura 5.12, isso pode ser explicado devido à diferença nas perdas apresentadas pelos dispositivos do sistema. O modulador Mach-Zehnder, por exemplo, apresenta uma diminuição na resposta, ou seja perda na capacidade de modulação, com o aumento da frequência a ser modulada.

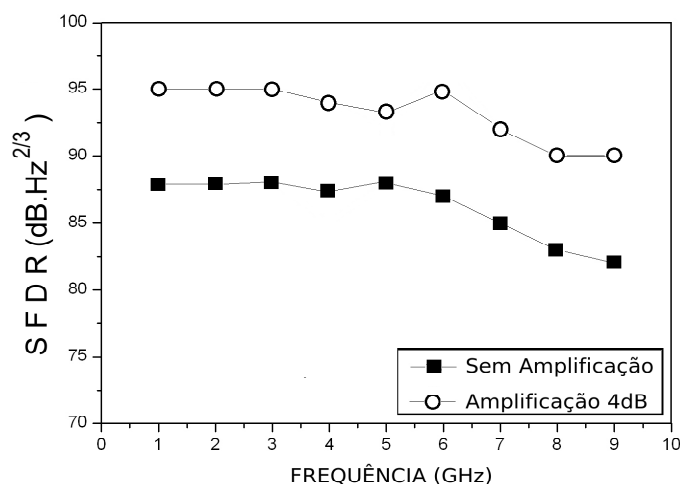


Figura 5.12 Comparação entre os valores do SFDR para frequências de 2-9 GHz com e sem amplificação óptica.

As perdas, tanto no modulador quando nos demais dispositivos é crucial na performance de sistemas de RsF. A figura 5.13 mostra a dependência do SFDR e função das perdas apresentadas no sistema. Essa medida foi feita colocando progressivamente atenuadores ópticos na entrada do fotodetector, deste modo obtemos vários valores de perda total no sistema. O primeiro ponto do gráfico corresponde a perda intrínseca do sistema (modulador Mach-Zehnder+fibra+fotodetector) enquanto os demais pontos são feitos com

utilizando o esquema (modulador Mach-Zehnder+fibra+atenuador óptico+fotodetector). Os atenuadores ópticos usados foram de 5dB, 10dB, 15dB e 20dB. Trocando um atenuador por outro, obtemos as perdas indicadas no gráfico 5.13, e seus respectivos valores do SFDR.

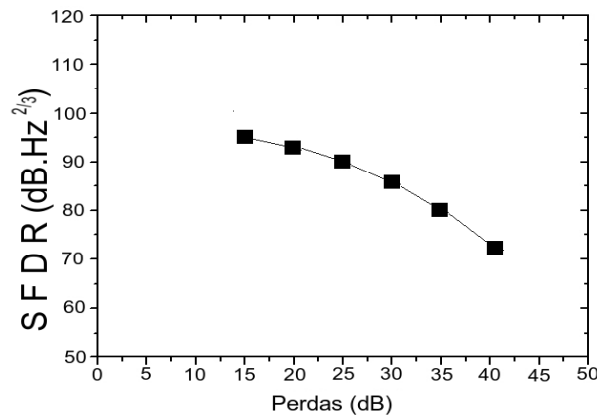


Figura 5.13 Valores de SFDR em função das perdas na COE para uma frequência de 2 GHz.

Esta dependência dos valores de SFDR com as perdas na COE, está de acordo com o comportamento dos sistemas RsF revisados na literatura [85]. Este comportamento dos sistemas de RsF torna ainda mais importante o uso de amplificadores ópticos no meio de transmissão, dado que cada subdivisão no meio de transmissão óptico adiciona uma perda a mais no sistema. Em sistemas que alimentam uma grande quantidade de acessos remotos, e conseqüentemente apresentam grandes perdas do sinal óptico o uso de amplificadores ópticos torna-se indispensável.

5.4 CONCLUSÕES

Como dito no decorrer do texto, devido a limitação imposta pela capacidade do fotodetector de operar linearmente com potências altas frustrou nossas expectativas de obter valores comparáveis aos dos sistemas mais estudados.

Para os valores obtidos no ganho, o melhor resultado foi obtido para a frequência

de 1GHz, apresentando um aumento de 15dB de ganho em relação ao sistema sem amplificação óptica. Este resultado mostrou-se em concordância com os valores encontrados nas referências [86] e melhor que os encontrados em [87]. Para frequências maiores os resultados ficaram de acordo com a literatura [86].

A figura de ruído foi onde o sistema teve um desempenho muito inferior em relação àqueles revisados na literatura, valores como 57 dB foram nossos melhores resultados, para o sistema com amplificação operando a 1GHz. Valores de 12 dB [86] e 17 dB [88] são reportados na literatura. Mostrando que nosso sistema está muito distante de ser bom nesse quesito. Porém o AR apresentou uma melhora de até 20dB na figura de ruído em relação ao sistema não amplificado em 9 GHz por exemplo.

Como o SFDR está intrinsecamente relacionado à figura de ruído do sistema, não obtemos valores competitivos. Não obstante, valores de $95 \text{ dB} \cdot \text{Hz}^{2/3}$ foram obtidos para as frequências de 1, 2 e 3GHz, apresentando uma melhora de até 8 dB em relação ao sistema sem amplificação, enquanto valores de $90 \text{ dB} \cdot \text{Hz}^{2/3}$ foram obtido para a frequência de 9 GHz apresentando uma melhoria de 7 dB. Se estivermos considerando uma aplicação como por exemplo de redes sem fio onde um SFDR de no mínimo $80 \text{ dB} \cdot \text{Hz}^{2/3}$ é necessário, podemos indicar o uso do AR para esse tipo de aplicação.

Em sistemas de alta performance que necessitem de um ganho óptico razoavelmente alto, o AR pode ser uma alternativa, haja visto sua flexibilidade em relação a banda de amplificação. Diferentemente de amplificadores a fibra dopada de érbio e amplificadores de semicondutor, o AR pode operar em bandas menos exploradas como a banda de 1300 nm e 810 nm simultaneamente à banda de 1550 nm (comercialmente mais comum), necessitando apenas dos devidos lasers de bombeios.

CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Nesta tese, estudamos dois temas que tem em comum a indução da não-linearidade dos materiais com o uso de lasers intensos. Para cada parte da tese podemos tirar algumas conclusões.

- Os compósitos nanométricos de ouro exibiram índices de refração bastante altos se considerarmos a pouquíssima quantidade de material (lembrando que o compósito tinha apenas uma monocamada de ouro). Valores como $\approx 10^{-11} \text{cm}^2/W$ para esses compósitos com partículas de altura nanométrica significa um valor de não linearidade eletrônica de 10^9 vezes maior que a não linearidade do CS_2 . Os valores de absorção não linear foram igualmente grandes com valores $\approx -10^{-7} \text{cm}/W$, e $\approx +10^{-7} \text{cm}/W$ respectivamente para os compósitos antes e depois do tratamento térmico. Aplicações tipo chaveamento óptico em comprimentos de onda no infravermelho e sensoriamento devem ser obtidos nessas amostras devido aos altos valores de n_2 . O resultado mais significativo para esses filmes foi a inversão do sinal da não linearidade, para ambos refração e absorção, constatada nos compósitos nanométricos em função do tratamento térmico. Argumentos sugerindo que essa inversão foi ocasionada pela mudança nos mecanismo de absorção da luz pelo ouro, devido ao confinamento do material em estruturas nanométricas foram sugeridas com base em trabalhos anteriores disponíveis na literatura. Experimentos medindo não linearidades e principalmente relaxações com esses filmes em comprimentos de ondas específicos podem ser realizados no intuito de elucidar algumas dúvidas ainda

pendentes sobre essa mudança de comportamento.

- Os filmes micrométricos representam uma continuação dos estudos começados com os filmes nanométricos. Nosso objetivo era estudar a relação do efeito de diferentes rotinas de tratamento térmico na não linearidade desses filmes. Os filmes expostos ao tratamento térmico com temperatura de $650^{\circ}C$ por 20h tiveram valores melhores do que aqueles expostos a temperatura de $900^{\circ}C$ por apenas 1h. Amostras com tratamentos térmicos mais precisos e variados podem ser tentados o que facilitaria o entendimento de formação dos agregados e a relação destes com a não linearidade.
- A amplificação Raman por sua vez, mostrou se uma técnica apta de operar em sistemas de distribuição em fibra de sinais de luz modulados com RF. Valores de até $1dB$ de ganho ($17dB$ em relação ao sistema sem amplificação) foram encontrados. As figuras de ruídos foram melhoradas em até $15dB$ em relação ao sistema original. Essa melhora na figura de ruído teve reflexos também no incremento dos valores de SFDR encontrados. Valores para esse parâmetro de $\approx 100dB/Hz^{3/2}$ significaram uma melhora de $8dB$ em relação ao sistema original sem amplificação. Limitantes experimentais, como a capacidade do fotodetector, contribuíram para que os baixos resultados obtidos.

APÊNDICE A

MODELO DE MAXWELL-GARNETT

Apresentaremos aqui uma abordagem do modelo de Maxwell-Garnett como feita em [64], concebida para filmes metálicos depositados sobre substratos dielétricos. Os autores propõem uma geometria diferente daquela encontrada na figura 2.1 onde ao invés de esferas metálicas encontra-se cilindros infinitamente longos paralelos entre si e perpendiculares ao campo aplicado, conforme figura A.1.

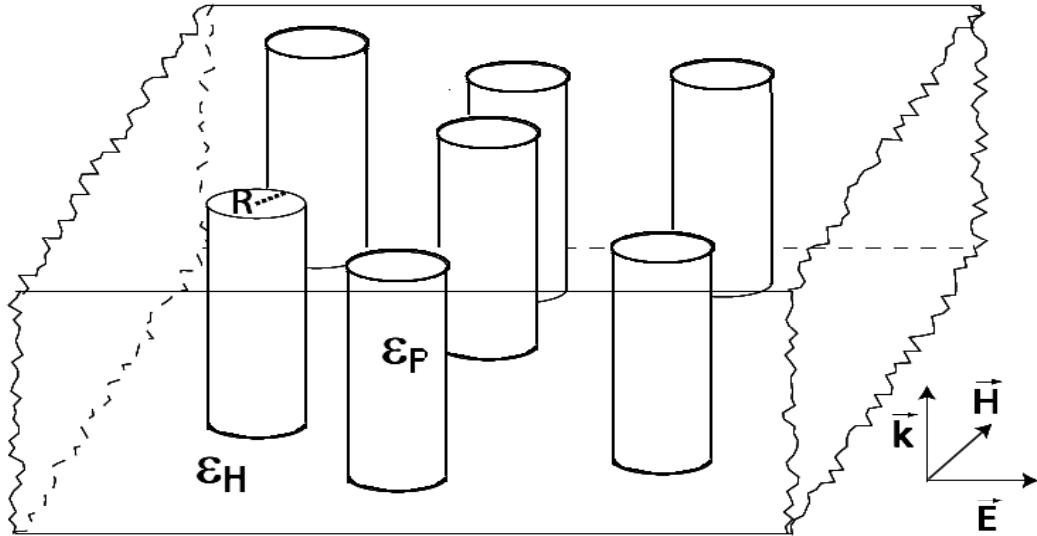


Figura A.1 Compósito proposto por Maxwell-Garnett.

Nestas condições um cilindro de raio R e constante dielétrica ϵ_p imerso em um meio hospedeiro de constante dielétrica ϵ_H sob a influência de um campo E , possui uma pola-

rização dada por,

$$\mathbf{P}_{cil} = \varepsilon_H \frac{R^2}{2} \frac{\varepsilon_p - \varepsilon_h}{\varepsilon_p + \varepsilon_H} \mathbf{E} = \alpha_{cil} \mathbf{E}. \quad (\text{A.1})$$

A densidade de polarização total será a soma da polarização das duas componentes logo,

$$\mathbf{P} = \mathbf{P}_H + N\mathbf{P}_p = \chi \mathbf{E} + N\alpha_{cil} \mathbf{E}_{loc}, \quad (\text{A.2})$$

onde agora aparece o campo local $\mathbf{E}_{loc}$. Este é o campo a qual cada cilindro está sujeito pois cada partícula gera um campo próprio que é contrário ao campo aplicado (ver figura 2.5). Podendo ser calculado se retirarmos as partículas e no local inserir um cilindro vazio, e deixar todo o restante sem mudanças. Deste modo o campo local pode ser escrito por,

$$\mathbf{E}_{loc} = \mathbf{E} + \frac{2\pi\mathbf{P}_H}{\varepsilon_H}, \quad (\text{A.3})$$

substituindo essa expressão em A.2 obtemos a susceptibilidade para um meio composto,

$$\chi = \chi_H + \frac{N\alpha_{cil}}{1 - \frac{2\pi N\alpha_{cil}}{\varepsilon_H}}. \quad (\text{A.4})$$

Esta expressão reescrita com as constantes dielétricas, nos dá a relação de Maxwell-Garnett,

$$\frac{\varepsilon - \varepsilon_H}{\varepsilon + \varepsilon_H} = f \frac{\varepsilon_p - \varepsilon_H}{\varepsilon_p + \varepsilon_H}, \quad (\text{A.5})$$

onde f é o fator de preenchimento.

O campo dentro do cilindro levando em consideração a constante dielétrica "efetiva" é dada por,

$$\vec{E}_p = \underbrace{\frac{\varepsilon + \varepsilon_H}{\varepsilon_p + \varepsilon_H}}_{\eta} \vec{E}. \quad (\text{A.6})$$

onde η é novamente o fator de campo local.

Para obtermos uma expressão para a componente não lineares efetiva do composto,

podemos supor que apenas a partícula exibe não linearidade, dado isso, a partir da equação A.5 temos,

$$\frac{\partial}{\partial \varepsilon} \left(\frac{\varepsilon - \varepsilon_H}{\varepsilon + \varepsilon_H} \right) \Delta \varepsilon = f \frac{\partial}{\partial \varepsilon_p} \left(\frac{\varepsilon_p - \varepsilon_H}{\varepsilon_p + \varepsilon_H} \right) \Delta \varepsilon_p. \quad (\text{A.7})$$

derivando os dois lados e realizando as devidas substituições obtem se,

$$\Delta \varepsilon = f \eta^2 \Delta \varepsilon_p, \quad (\text{A.8})$$

se considerarmos $\Delta \varepsilon_p$ como uma correção da constante dielétrica, podemos associá-la a não linearidade Kerr da partícula, assim

$$\Delta \varepsilon_p = 4\pi \chi_p^{(3)} |E_p|^2 = 4\pi \chi_p^{(3)} |\eta^2| |E|^2 \quad (\text{A.9})$$

e substituindo em A.8 (considerando igualmente que $\Delta \varepsilon = 4\pi \chi^{(3)} |E|^2$) temos,

$$\chi^{(3)} = f \eta^2 |\eta^2| \chi_p^{(3)}. \quad (\text{A.10})$$

onde podemos notar uma dependência de um fator 4 da susceptibilidade com o fator de campo local.

APÊNDICE B

TEORIA DA TÉCNICA DE VARREDURA-Z USANDO LASERS COM ALTA TAVA DE REPETIÇÃO.

Para estudar a influência da temperatura na variação da transmitância algumas considerações devem ser respeitadas para o modelo tais como:

- A amostra deve ter uma espessura menor que o parâmetro de Rayleigh, ou seja $L \ll z_0$ e $L \ll z_0/\Delta\Phi$ onde $\Delta\Phi$ é a variação de fase.
- A seção transversal do feixe deve ser menor que a amostra .
- Potência do laser deve ser baixa a ponto de efeitos com convecção térmica serem desprezíveis em relação à condução térmica.
- Homogeneidade de modo a garantir que a variação do índice de refração em função da temperatura dn/dT seja constante ao longo da amostra. Como também para satisfazer a lei de Beer.

Primeiro calculamos a distribuição de temperatura gerada pelo laser na amostra, devido a absorção de luz pelo meio. A densidade de energia devido a absorção de q fótons por um meio irradiado por um laser com taxa de repetição f pode ser escrita como:

$$E(z, r) = qh\nu N\sigma f \int_0^\tau I^q(z, r, t) dt, \quad (\text{B.1})$$

com $h\nu$ sendo a energia do fóton (J), N é a densidade dos centros de absorção (cm^{-3}), σ é a seção transversal de absorção multi fotônica ($\text{cm}^{2q}\text{s}^{q-1}$), $I(z, r, t)$ é a distribuição do

fluxo de fótons de cada pulso, por fim f é a taxa de repetição do laser, e τ a duração do pulso. Considerando que o laser opera apenas no modo TEM₀₀ a distribuição de fótons $I(z, r, t)$ obedece a relação:

$$I(z, r, t) = \left[\frac{2P(t)}{\pi w^2(z)} \right] \exp \left(\frac{-2r^2}{w^2(z)} \right), \quad (\text{B.2})$$

sendo $P(t)$ a potência do pulso e $w(z)$ a cintura do feixe em z . Dado isso, podemos supor que o calor gerado num infinitésimo $r + dr$ na unidade temporal é;

$$E(z, r)2\pi r dr = qh\nu N\sigma f \left[\frac{2}{\pi w^2(z)} \right]^q \exp \left(\frac{-2qr^2}{w^2(z)} \right) \underbrace{\left[\int_0^\tau P^q(t) dt \right]}_{H(q)} 2\pi r dr. \quad (\text{B.3})$$

Usando essa expressão como a fonte de calor do sistema, podemos calcular o gradiente de temperatura deste a partir da equação de condução de calor. Considerando o meio semi infinito de modo que o fluxo de calor é na direção radial a equação de condução tem a forma:

$$\frac{\partial \Delta T^*(r, t)}{\partial t} = \kappa \frac{\partial^2 \Delta T^*(r, t)}{\partial r^2} + \frac{E(r)}{\varrho C}, \quad (\text{B.4})$$

onde ϱ , C e κ são respectivamente, a densidade a capacidade calorífica e a condutividade térmica do meio e ΔT^* é o gradiente de temperatura. Para resolver esta equação fixamos as condições de contorno em,

$$\Delta T^*(\infty, t) = 0, \quad \text{para } t > 0$$

$$\Delta T^*(t, 0) = 0, \quad \text{para } r < \infty$$

Com essas condições de contorno o problema é resolvido usando funções de Green, tal que a solução pode ser expressa como :

$$\Delta T^*(r, z, t) = qh\nu N\sigma f \left[\frac{2}{\pi w^2(z)} \right]^{q-1} \left[\frac{H(q)}{4\pi\kappa q} \right] \left(Ei \left[\frac{-2qr^2}{w^2(z)} \right] - Ei \left[\frac{-2qr^2}{w^2(z)} \frac{1}{1 + 2qt/t_q} \right] \right). \quad (\text{B.5})$$

Onde Ei é chamada função integral-exponencial, $t_c = w^2/4D$ é o tempo característico da difusão com $D = \kappa/\rho C$ sendo o coeficiente de difusão. Este ΔT^* implicará numa variação do índice de refração dependente da temperatura de modo que teremos,

$$n = n_0 + \frac{dn}{dT} \Delta T^*. \quad (\text{B.6})$$

Consideramos que nosso laser emite pulsos com um campo gaussiano de amplitude G_{ent} . Este campo ao passar pela amostra sofre uma variação de fase devido ao gradiente de temperatura de modo que na saída da amostra tal campo é:

$$G_{sai}(r, z, t) = G_{ent}(r, z, t) \exp \left(-ik \frac{dn}{dT} \Delta T^*(r, z, t) L \right), \quad (\text{B.7})$$

onde L é o comprimento da amostra.

Devemos então determinar como esse campo propaga no eixo ($r = 0$) até o detector localizado em $z = d$, pois desta forma podemos determinar o sinal da lente térmica (em $t = 0$) e à partir daí plotar uma curva com o t fixo em função da posição (z) da amostra, de modo a encontrar um Zscan dependente do tempo, onde na diferença pico-vale estarão presentes as contribuições termo-ópticas da não linearidade. O campo no eixo a uma distância d pode ser expresso por:

$$F(0, z, t) = \frac{2\pi}{i\lambda(d-z)} J_0(0) \int_0^\infty r' G_{sai}(z, r', t) \exp \left[\frac{i\pi r'^2}{\lambda(d-z)} \right] dr', \quad (\text{B.8})$$

onde J_0 é a função de Bessel de ordem zero, e λ o comprimento de onda da luz.

Valendo se dos fatos que; o detector (d) está localizado numa condição de campo distante (região de Fraunhofer), e a não linearidade térmica é pequena. Podemos aproximar a exponencial de 3.7 pelos primeiros termos de uma série de potências, de modo que a solução para o campo é ;

$$F(0, z, t) = C^{const} \times$$

$$\left[1 - i \frac{\overbrace{kL \frac{qh\nu H(q) N \sigma f}{2\pi\kappa} \frac{dn}{dT} \left(\frac{2}{\pi w_0^2} \right)^{q-1}}^{v(q)}}{2q(1 + \xi^2)^{q-1}} \ln \frac{(1 + i\xi)(1 + 2qt/t_c) + 2q}{1 + 2q + i\xi} \right], \quad (\text{B.9})$$

onde $\xi = z/z_0$. Com esta relação para o campo podemos calcular o sinal normalizado, desconsiderando termos com $v^2(q)$ pois o sinal será proporcional a $F^2(z, r, t)$. Temos ;

$$\frac{I(\xi, t)}{I(\xi, 0)} = 1 + \frac{v(q)}{q} \frac{1}{(1 + \xi^2)^{q-1}} \tan^{-1} \left[\frac{2q\xi}{[(2q + 1)^2 + \xi^2]^{\frac{t_c(\xi)}{2qt}} + 2q + 1 + \xi^2} \right]. \quad (\text{B.10})$$

Esta expressão mostra o comportamento do sinal no eixo de propagação do feixe. Podemos notar que a expressão depende de três parâmetros, o número de fótons q , o tempo e a posição relativa da amostra. Definindo z_0 como a posição em que a amostra se encontra exatamente no foco, encontraremos valores de v para as posições pré focal e pós focal onde a intensidade do sinal é máxima ou mínima, tais posições são onde será calculado o ΔT_{P-V} , aqui o ΔT_{P-V} representa a diferença de transmissão do sinal entre o máximo e o mínimo de transmissão obtido na varredura.

$$\Delta T = \frac{I(\xi_{MAX}, t) - I(\xi_{MIN}, t)}{I(\xi_0, t)}, \quad (\text{B.11})$$

onde $I(\xi_0, t)$ é a transmissão quando a amostra está exatamente no foco. Quando de posse dos dados experimentais (ou seja as curvas onde os valores de v acusam a máxima e a mínima intensidade) podemos ajustar a equação B.10 de modo a obtermos os valores de ΔT_{P-V} quando $t = 0$. Por fim este valor está relacionado a contribuição não térmica da não linearidade.

APÊNDICE C

TRABALHOS PUBLICADOS E SUBMETIDOS

Artigos em revistas.

- D. V. da Silva e A. S. L. Gomes, "Performance of analog optical links employing fiber Raman amplifiers", *Optics Communications*, vol 282, no. 15, pag 3085-3088, 2009.
- E. C. Romani, D. V. da Silva, P. G. Caldas, P. M. P. Gouvêa, M. Fokine, R. Prioli, S. Paciornik, A. M. B. Braga, A. S. L. Gomes e I. C. S. Carvalho, "Femtosecond intensity dependent refractive index of gold nanoparticles on soda-lime glass". Em preparação.
- D. V. da Silva, F. E. P. dos Santos e A. S. L. Gomes "Large femtosecond optical nonlinearity in nanostructured $1\mu\text{m}$ gold films.". Em preparação.
- D. V. da Silva, F. Eroni P. dos Santos, A. S. L. Gomes, M. Ferraris , S. Perero "Thermally Managed Measurement of Nonlinear Refractive Index of Silver Nanocluster /Silica Thin films", submetido para *Optics Letters*. (Este trabalho não está relacionado na tese)

Artigos em congressos.

- D. V. da Silva e A. S.L. Gomes. Impacto de amplificadores ópticos em sistemas híbridos microondas-fotônica. XXXI Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 2008, Águas de Lindóia, SP. Livro de Resumos XXXI Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 2008.
- E. C. Romani, P. M. P. Gouvêa, I. C. S. Carvalho, A. M. B. Braga, D. V. da Silva e A. S. L. Gomes. MORPHOLOGICAL AND OPTICAL CHARACTERIZATION OF GOLD NANOPARTICLES ON BULK GLASS SUBSTRATES. XXXIII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 2008, Águas de Lindóia, SP. Livro de Resumos XXXIII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 2010.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] RULLIERE, C. (Ed.). *Femtosecond laser pulses: Principles and experiments*. Springer, 2nd edition, 2004.
- [2] PETROV, V.; GHOTBI, M.; KOKABEE, O.; E.-MARTIN, A.; NOACK, F.; GAY-DARDZHIEV, A.; NIKOLOV, I.; TZANKOV, P.; BUCHVAROV, I.; MIYATA, K.; MAJCHROWSKI, A.; KITYK, I. V.; ROTERMUND, F.; MICHALSKI, E.; ZADEH, M. E. Femtosecond nonlinear frequency conversion based on bibo6. *Laser and Photonics*, v. 4, n. 1, p. 53–98, 2010.
- [3] DIASPRO, A.; CHIRICO, G.; COLLINI, M. Two-photonfluorescence excitation and related techniques inbiological microscopy. *Quarterly Reviews of Biophysics*, v. 38, n. 2, p. 97–166, 2005.
- [4] DMITRIEV, V. G.; GURZADYAN, G. G.; NIKOGOSYAN, D. N. *Handbook of nonlinear optical crystals*. Optical Sciences. Springer, 2nd edition, 1999.
- [5] AGRAWAL, G. P. *Applications of nonlinear fiber optics*. Optics and Photonics. Academic Press, 2001.
- [6] MIZRAHI, V.; DELONG, K.; STEGEMAN, G.; M.A.SAIFI; ANDREJCO, M. Two-photons absorption as a limitation for all-optical switching. *Optics Letters*, v. 14, n. 20, p. 1140–1142, 1989.

- [7] TRILLO, S.; WABNITZ, S.; FINLAYSON, N.; BANYAI, W. C.; SEATON, C. T.; STEGEMAN, G. I.; STOLEN, R. H. Picosecond nonlinear polarization switching with a fiber filter . *Applied Physics Letters*, Woodbury, v. 53, n. 837-839, p. 837, 1988.
- [8] ZHANG, J.; HERNANDEZ, G.; ZHU, Y. All-optical switching at ultralow light level. *Optics Letters*, v. 32, p. 1317–1319, 2007.
- [9] AITCHISON, J. S.; VILLENEUVE, A.; STEGEMAN, G. I. All-optical switching in two cascaded nonlinear directional coupler. *Optics Letters*, v. 20, p. 698–700, 1995.
- [10] GÓMEZ, L. A.; DE ARAÚJO, C. B.; D. N. MESSIAS, L. M.; ZÍLIO, S. C.; MESSADDEQ, M. N. Y. Nonresonant third-order nonlinearity of antimony glasses at telecom wavelengths. *Journal of Applied Physics*, Woodbury, v. 100, p. 116105, 2006.
- [11] MARGULIS, V.; SIZIKOVAA, T. Theoretical study of third-order nonlinear optical response of semiconductor carbon nanotubes. *Physica B: Condensed Matter*, v. 245, n. 2, p. 173–189, 1998.
- [12] NALWA, H. S.; MIYAT, S. (Eds.). *Nonlinear optics of organic molecules and polymers*. CRC Press, 1997.
- [13] SOLJACIC, M.; JOANNOPOULOS, J. D. Enhancement of nonlinear effects using photonic crystals. *Nature Materials*, v. 3, n. 2, p. 173–189, 2004.
- [14] GU, B.; WANG, Y.; WANG, J.; JI, W. Femtosecond third-order optical nonlinearity of bifeo₃. *Optics Express*, v. 17, p. 10970–10975, 2009.
- [15] ZHANG, Z.; HE, W.; GU, C.; SHEN, W. Determination of third- and fifth-order nonlinear refractive indices in thin films. *Applied Physics Letters*, Woodbury, v. 91, p. 221901, 2007.

- [16] SHEN, H.; CHENG, B.; LU, G.; NING, T.; GUAN, D.; ZHOU, Y.; CHEN, Z. Enhancement of optical nonlinearity in periodic gold nanoparticle arrays. *Nanotechnology*, v. 17, p. 4274–427, 2006.
- [17] EDWARDS, P. P.; THOMAS, J. M. Gold in a metallic divided state—from faraday to present-day nanoscience. *Angewandte Chemie (International ed. in English)*, v. 46, p. 5480–5486, 2007.
- [18] ZHDANOV, A.; ANDS. RAO, M. P. K.; FEDYANIN, A.; GHENUCHE, P.; QUIDANT, R.; PETROV, D. Detection of plasmon-enhanced luminescence fields from an optically manipulated pair of partially metal covered dielectric spheres. *Optics Letters*, v. 33, n. 23, p. 2749–2751, 2008.
- [19] WENZEL, M. T.; HÄRTLING, T.; OLK, P.; KEHR, S. C.; GRAFSTRÖM, S.; WINNERL, S.; HELM, M.; ; ENG, L. M. Gold nanoparticle tips for optical field confinement in infrared scattering near-field optical microscopy. *Optics Express*, v. 16, p. 12302–12312, 2008.
- [20] WANG, J.; BLAU, W. J. Inorganic and hybrid nanostructures for optical limiting. *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.*, v. 11, n. 2, p. 024001, 2009.
- [21] NOVOTNY, L.; HECHT, B. *Principles of nano-optics*. Cambridge University Press, 2006.
- [22] SMITH, D. D.; YOON, Y.; BOYD, R. W.; CAMPBELL, J. K.; BAKER, L. A.; CROOKS, R. M.; GEORGE, M. Z-scan measurement of the nonlinear absorption of a thin gold film. *Journal of Applied Physics*, Woodbury, v. 86, n. 11, p. 6200–6205, 1999.
- [23] HAYASHI, I.; PANISH, M.; FOY, P.; S.SUMSKI. Junction lasers which operate continuously at room temperature. *Appl. Phys. Lett.*, v. 17, n. 3, p. 109–111, 1970.

- [24] T.H.MAIMAN. Stimulated optical radiation in ruby. *Nature*, London, v. 187, p. 493–494, 1960.
- [25] KAPRON, F.; KECK, D.; MAURER, R. Radiation losses in glass optical waveguides. *Appl. Phys. Lett.*, v. 17, n. 10, p. 423–425, 1970.
- [26] MEARS, R.; I.M.JAUNCEY; PAYNE, D. Low-noise erbium doped fibre amplifier opetating at 1,54 micrometer. *Electron. Lett.*, v. 23, n. 19, p. 1026–1028, 1987.
- [27] III, C. H. C. *Analog optical links: Theory and practice*. Cambridge, 2004.
- [28] CHANG, W. (Ed.). *Rf photonics technology in optical fiber links*. Cambridge, 2001.
- [29] MYNBAEV, D. K.; SCHEINER, L. L. *Fiber optics communications technology*. Prince Hall, 2001.
- [30] COX, C. H.; ACKERMAN, E. I. Microwave photonics: Past, present and future. *Comunicação Pessoal*, 2008.
- [31] COTTER, D.; MANNING, R. J.; BLOW, K. J.; ELLIS, A. D.; KELLY, A. E.; NESSET, D.; PHILLIPS, I. D.; PUSTIE, A. J.; ROGERS, D. C. Ultrafast (femtosecond) laser refractive surgery. *Current Opinion in Ophthalmology*, v. 286, p. 256–249, 2002.
- [32] COTTER, D.; MANNING, R. J.; BLOW, K. J.; ELLIS, A. D.; KELLY, A. E.; NESSET, D.; PHILLIPS, I. D.; PUSTIE, A. J.; ROGERS, D. C. Nonlinear optics for high-speed digital information processing. *Science*, Washington, v. 286, p. 1523–1527, 1999.
- [33] TAEED, V. G.; BAKER, N. J.; FU, L.; FINSTERBUSCH, K.; LAMONT, M. R. E.; MOSS, D. J.; NGUYEN, H. C.; EGGLETON, B. J.; CHOI, D. Y.; MADDEN, S.; LUTHER-DAVIES, B. Ultrafast all-optical chalcogenide glass photonic circuits. *Optics Express*, v. 15, p. 9205–922, 2007.

- [34] LYON, L. A.; MUSICK, M. D.; NATAN, M. J. Colloidal au-enhanced surface plasmon resonance immunosensing. *Optics Express*, v. 70, p. 5177–5183, 1998.
- [35] DADUNASHVILI, S. Sensors based on nanomaterial of biological origin. In: . c2002. p. 147–150.
- [36] BOYD, R. W. *Nonlinear optics*. Academic Press 3º edição, 2008.
- [37] MIN, C.; WANG, P.; CHEN, C.; DENG, Y.; LU, Y.; MING, H.; NING, T.; ZHOU-AND, Y.; YANG, G. All-optical switching in subwavelength metallic grating structure containing nonlinear optical materials. *Opt. Lett.*, v. 33, p. 869–871, 2008.
- [38] ZHANG, C.; ZHOU, H. P.; LIAO, L.; FENG, W.; SUN, W.; LI, Z. X.; XU, C.; FANG, C.; SUN, L.; ZHANG, Y.; AND C.H. YAN. Luminescence modulation of ordered upconversion nanopatterns by a photochromic diarylethene: rewritable optical storage with nondestructive readout. *Adv. Mater.*, v. Published online, 2009.
- [39] FARADAY, M. Experimental relations of gold (and other metals) to light. *Philos. Trans. R. Soc. London*, v. 147, p. 145–181, 1857.
- [40] MAXWELL-GARNETT, J. Colours in metal glasses and metal films. *Philos. Trans. R. Soc. London Sect.A*, v. 8, p. 145–181, 1904.
- [41] SIPE, J. E.; BOYD, R. Nonlinear susceptibility of composite optical materials in the maxwell garnett model. *Physical Review A*, Woodbury, v. 46, p. 1614–1629, 1992.
- [42] WEI, A. *Nanoparticles: buildin block to nanotechnology*. Springer, 2004. Cap. 5: Plasmonic nanomaterials.
- [43] KALELE, S. A.; TIWARI, N. R.; GOSAVI, S. W.; KULKARNI, S. K. Plasmon-assisted photonics at the nanoscale. *Journal of Nanophotonics*, v. 1, n. 012501, p. 1327 – 1328, 2007.

- [44] RICARD, D.; ROUSSIGNOL, P.; FLYTZANIS, C. Surface-mediated enhancement of optical phase conjugation in metal colloids. *Optics Letters*, v. 10, p. 511–513, 1985.
- [45] HACHE, F.; RICARD, D.; FLYTZANIS, C. Optical nonlinearities of small metal particles: surface-mediated resonance and quantum size effects. *Journal of the Optical Society of America B*, v. 3, n. 12, p. 1647–1655, 1986.
- [46] PERNER, M.; BOST, P.; LEMMER, U.; VON PLESSEN, G.; FELDMANN, J.; BECKER, U.; MENNIG, M.; SCHMITT, M.; SCHMIDT, H. Optically induced damping of the surface plasmon resonance in gold colloids. *Physical Review Letters*, Woodbury, v. 78, n. 11, p. 2192–2195, 1997.
- [47] PALPANT, B. *Non-linear optical proprieties of matter*. Springer, 2006. Cap. 15: Third-order nonlinear response of metal nanoparticles.
- [48] S.-BAHAE, M.; SAID, A. A.; WEI, T.-H.; HAGAN, D. J.; STRYLAND, E. W. V. Sensitive measurement of optical nonlinearities using a single beam. *Journal of Quantum Electronics*, 1990.
- [49] S.-BAHAE, M.; STRYLAND, E. W. V. Z-scan measurements of optical nonlinearities. *Characterization Techniques and Tabulations for Organic Nonlinear Materials*, 1998.
- [50] GOLUB, G. H.; HEATH, M. T.; WAHBA, G. Generalized cross-validation as a method for choosing a good ridgeparameter. *Technometrics*, v. 21, p. 215–223, 1979.
- [51] XIA, T.; HAGAN, D. J.; SHEIK-BAHAE, M.; STRYLAND, E. W. V. Eclipsing z-scan measurement of $\lambda/10000$ wave-front distortion. *Optics Letters*, v. 19, n. 5, p. 317–319, 1994.

- [52] GOMES, A. S. L.; FILHO, E. L.; DE ARAÚJO, C. B.; RATIVA, D.; DE ARAÚJO, R. E. Thermally managed eclipse z-scan. *Optics Express*, v. 15, p. 1712–1717, 2007.
- [53] GÓMEZ, L.; DE ARAÚJO, C.; BRITO-SILVA, A.; GALEMBECK, A. Solvent effect on the nonlinear optical response of silver nanoparticles. *Applied Physics B: Lasers and Optics*, v. 92, n. 1, p. 61–66, 2008.
- [54] GANEEV, R.; BABAA, M.; RYASNYANSKY, A.; SUZUKI, M.; KURODA, H. Characterization of optical and nonlinear optical properties of silver nanoparticles prepared by laser ablation in various liquids. *Optics Communications*, v. 24, n. 4-6, p. 436–448, 2004.
- [55] WANG, P.; LU, Y.; TANG, L.; ZHANG, J.; MING, H.; JIA, X.; HOB, F.; CHANG, H.; LIN, H.; TSAI, D. Surface-enhanced optical nonlinearity of gold film. *Optics Communications*, v. 229, p. 425–429, 2004.
- [56] HAMANAKA, Y.; FUKUTA, K.; NAKAMURA, A. Enhancement of third-order nonlinear optical susceptibilities in silica-capped Au nanoparticle films with very high concentrations. *Applied Physics Letters*, v. 84, n. 94, p. 4938–4940, 2004.
- [57] KADONO, K.; SAKAGUCHI, T.; ANDO, M.; MATSUOKA, M. M.; FUKUMI, T.; TANAKA, H. Optical non-linear property of Au colloid-doped glass and the laser irradiation stability. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, v. 4, n. 1, p. 59, 1993.
- [58] ZHAO, Z.; JIA, T.; LIN, J.; WANG, Z.; SUN, Z. Femtosecond non-resonant optical nonlinearity of silver chloride nanocrystal doped niobic tellurite glass. *Journal Physics D: Applied Physics*, v. 42, n. 4, p. 045107, 2009.
- [59] JAIN, P. K.; EL-SAYED, I. H.; EL-SAYED, M. A. Au nanoparticles target cancer. *Nanotoday*, v. 2, n. 1, p. 18–29, 2007.

- [60] RATIVA, D.; GOMES, A. S. L.; WACHSMANN-HOGIU, S.; FARKAS, D. L.; DE ARAUJO, R. E. Nonlinear excitation of tryptophan emission enhanced by silver nanoparticles. *Journal of Fluorescence.*, v. 18, n. 6, p. 1151–1155, 2008.
- [61] LOEBICH, O. The optical proprieties of gold. <http://www.goldbulletin.org>.
- [62] J.-GHALEH, K.; MANSOUR, N.; NAMDAR, A. Nonlinear optical properties of soda-lime glass at 800-nm femtosecond irradiatio. *Laser Physics*, v. 15, n. 12, p. 1714–1717, 2005.
- [63] WANG, K.; LONG, H.; FU, M.; YANG, G.; LU, P. Intensity-dependent reversal of nonlinearity sign in a gold nanoparticle array. *Optics Letters*, v. 35, n. 10, p. 1560–1562, 2010.
- [64] PIREDDA, G.; SMITH, D. D.; WENDLING, B.; BOYD, R. W. Nonlinear optical properties of a gold-silica composite with high gold fill fraction and the sign change of its nonlinear absorption coefficient. *Journal of the Optical Society of America B*, v. 25, p. 945, 2008.
- [65] RAUTIAN, S. G. Nonlinear saturation spectroscopy of the degenerate electron gas in spherical metallic particles. *Journal of Experimental and Theoretical Physics*, v. 85, n. 3, p. 451–461, 2008.
- [66] SUN, C.-K.; VALLÉE, F.; ACIOLI, L. H.; IPPEN, E. P.; FUJIMOTO, J. G. Femtosecond-tunable measurement of electron thermalization in gold. *Physical Review B*, v. 50, p. 15337–15348, 1994.
- [67] CHIARETTA, D.; MILANESE, D.; MENKE, Y.; FERRARIS, M.; PIRRI, F. Structural and optical characterization of rf-sputtered metal cluster doped silica thin films. *Journal of Non-Crystalline Solids*, Amsterdam, v. 352, p. 2548–2555, 2008.

- [68] GANEEV, R.; RYASNYANSKY, A.; BABA, M.; SUZUKI, M.; ISHIZAWA, N.; TURU, M.; SAKAKIBARA, S.; KURODA, H. Nonlinear refraction in cs₂. *Applied Physics B*, Berlin, v. 78, p. 433 – 438, 2004.
- [69] DRACHEV, V. P.; BUIN, A. K.; NAKOTTE, H.; SHALAEV, V. M. Size dependent of $\chi^{(3)}$ for conduction electrons in ag nanoparticles. *Nano Letters*, v. 4, n. 8, p. 1535–1539, 2004.
- [70] DA SILVA, D. V.; GOMES, A. S. L. Performance of analog optical links employing fiber raman amplifiers. *Optics Communications*, Amsterdam, v. 282, n. 15, p. 3085 – 3088, 2009.
- [71] DARCIE, T.; BODEEP, G. Lightwave subcarrier catv transmission systems. *IEEE Trans. Microwave Theory Tech.*, , n. 38, p. 534–533, 1990.
- [72] OLSHANSKY, R.; LANZISERA, V. A.; HILL, P. Subcarrier multiplex lightwave system for broad band distribution. *J. Lightwave Technology*, , n. 7, p. 1329–1342, 1989.
- [73] COX, C.; ROUSSELL, H.; RAM, R.; HELKEY, R. Broadband, directly modulated analog fiber optic link with positive intrinsic gain and reduced noise figure. *Proc. IEEE Int. Microw. Photon. Top. Meeting, Princeton, NJ*, p. 157–160, 1998.
- [74] RIDEOUT, H.; LIU, R.; SEREGELYIA, J.; PAQUETA, S.; KASHYAP, R. Microwave signal generation using an erbium-doped external cavity laser. In: . c2008. v. 7099. p. 70990O.
- [75] YAO, J. Microwave photonics applications of fiber bragg gratings. In: . c2007. p. BThB1.
- [76] SABIDO, D. J. M.; KAZOVSKY, L. G. Dynamic range of optically amplified rf optical link. *IEEE Trans. Microw. Theory Tech.*, v. 49, n. 2, p. 1950–1955, 2001.

- [77] KAZOVSKY, L. G.; YANG, F. S.; LU, C. L. The performance and limitations of optically amplified analog links. *Proc. of the Optical Fiber Conference – OFC*, *Invited Paper, TuAA5*, 1997.
- [78] URICK, V. J.; ROGGE, M. S.; BUCHOLTZ, F.; WILLIAMS, K. J. Wideband (0.045–6.25ghz) 40km analogue fibre-optic link with ultra-high (>40db)all-photonic gain. *Electronic Lett.*, v. 42, n. 9, p. 552–553, 2006.
- [79] URICK, V. J.; ROGGE, M. S.; BUCHOLTZ, F.; WILLIAMS, K. J. The performance of analog photonic links employing highly compressed erbium-doped fiber amplifiers. *IEEE Trans. Microw. Theory Tech.*, v. 54, p. 3141–3145, 2006.
- [80] LI, Z.; NIRMALATHAS, A.; BAKAUL, M.; WEN, Y. J.; CHENG, L.; CHEN, J.; LU, C.; ADITYA, S. Performance of wdm fiber-radio network using distributed raman amplifier. *IEEE Photonics Technology Letters*, v. 18, n. 4, p. 553–555, 2006.
- [81] CARLSSON, C.; LARSSON, A.; ALPING, A. Rf transmission over multimode fibers using vcsels—comparing standard and high-bandwidth multimode fibers. *IEEE Journal of Lightwave Technology*, v. 22, n. 7, p. 1694–1670, 2004.
- [82] POWELL, A. *Radio over fiber technologies for mobile communications networks*. Artech House, Inc, 2002.
- [83] ISLAM, M. N. (Ed.). *Raman amplifiers for telecommunications 1: Physical principles*. Springer-Verlag New York, Inc., 2004.
- [84] AGRAWAL, G. *Nonlinear fiber optics*. Academic Press, 1989.
- [85] MARPAUNG, D.; ROELOFFZEN, C.; VAN, W. E. Dynamic range enhancement in analog optical links with a balanced modulation and detection scheme. In: . c2006.

- [86] ACKERMAN, E.; BETTS, G.; BURNS, W.; PRINCE, J.; REGAN, M.; ROUSSELL, H.; COX, C. Low noise figure, wide bandwidth analog optical link. p. 325 – 328, 2004.
- [87] PRINCE, J.; ROUSSELL, H.; ACKERMAN, E.; KNOWLTON, R. Low-cost, high-performance optoelectronic components for antenna remoting. *Optics Quantum Electron*, v. 30, p. 1051 – 1063, 1998.
- [88] WILLIAMS, K.; NICHOLS, L.; ; ESMA, R. Externally-modulated 3 ghz fiber-optic link utilizing high current and balanced detectio. *Electronic Letters*, v. 33, p. 1327 – 1328, 1997.