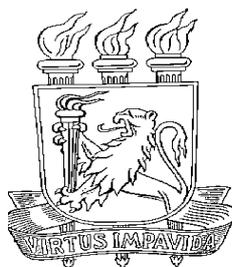


TESE DE DOUTORADO

**DINÂMICA ULTRA-RÁPIDA EM CdS, COMPOSTOS
ORGÂNICOS E EM FILMES FINOS DE NiFe/NiO**

Carlos André de Carvalho Bosco



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE FÍSICA**

Recife, 25 de abril de 2003

Universidade Federal de Pernambuco
Centro de Ciências Exatas e da Natureza
Departamento de Física

*Dinâmica Ultra-Rápida em CdS,
Compostos Orgânicos e em de filmes finos de
NiFe/NiO*

Carlos André de Carvalho Bosco

Tese apresentada ao Departamento de Física da Universidade Federal de Pernambuco, como parte dos pré-requisitos para a obtenção do título de Doutor em Ciências.

Orientador:
Prof. Lúcio Hora Acioli

À minha querida Simone,
e minha família.

Agradecimentos

Pela amizade e paciência, agradeço ao meu orientador Lúcio Acioli os vários anos de convivência e pesquisa. Agradeço a amizade e o carinho dos meus amigos Glauco, Nikifor, Edilson, Márcio, Mike, Claudio Florida, Tiago, Alberto Einstein, Vitor, Renato e Leonardo Viana que sempre animaram os meus dias. Agradeço ao amigo Daniel Felinto pela ótima convivência e a oportunidade de aprender muita física com ele. Aos professores Cid, Rios, Sandra, Anderson e Tabosa agradeço o apoio e a participação importantíssima para esta tese. Ao professor Antônio Azevedo que contribuiu muito para realização desta tese. Aos funcionários do departamento Linet, Ana, Paula, Biu, Ivo e a todos que me ajudaram a realizar este trabalho. Agradeço ao apoio financeiro da empresa Endoview (Recife) nesta reta final.

Agradeço ao CNPq pelo financiamento dos meus estudos no Departamento de Física da UFPE.

Resumo

Nesta tese investigamos diversos fenômenos ultra-rápidos através de técnicas que envolvem o uso de pulsos ultracurtos de luz. Para a realização dos nossos experimentos utilizamos um laser de Ti:safira. Através da técnica de excitação e sonda foi possível estudar a dinâmica eletrônica e magneto-óptica como também a geração e detecção de ondas ultra-sônicas em filmes finos de NiFe/NiO. Este filme é uma bicamada ferromagnética/antiferromagnética (ordem de dezenas de nm de espessura) que apresenta propriedades importantes para a indústria da gravação magnética. Na primeira parte da tese estudamos a dinâmica de resfriamento eletrônico no filme de NiFe concentrando nosso interesse no processo de transporte eletrônico do metal (NiFe) para um isolante (NiO) ou um semicondutor (Si). Através do efeito Kerr magneto-óptico resolvido no tempo observamos mudanças ultra-rápidas, na escala de picossegundos, na magnetização em filmes magnéticos. Nosso principal interesse foi tentar separar o que é efeito óptico do que é efeito magnético nas medidas realizadas nos filmes finos de NiFe/NiO. Em seguida, geramos e detectamos ondas ultra-sônicas utilizando pulsos ultra-rápidos de luz. Esta técnica foi utilizada tanto na determinação de propriedades ópticas como na determinação da espessura de filmes finos. Observamos mudanças significativas com o comprimento de onda do pulso utilizado para sonda a amostra (entre 400 a 800 nm). As curvas de dispersão para NiO e o silício foram obtidas através destas medidas. Também foi discutido aqui o tratamento teórico utilizado para simular nossos resultados experimentais. No final da tese apresentamos resultados experimentais de acoplamento de dois feixes de laser pulsados em compostos orgânicos transparentes (benzeno) e com absorção de dois fótons (coumarina e mesoiônico), a fim de compreender o papel da não-linearidade eletrônica e nuclear que modifica a interação dos pulsos. Também realizamos experimentos de acoplamento de dois feixes no cristal de CdS, que apresenta uma forte absorção de dois fótons no comprimento de onda do laser de Ti:safira. Investigamos como os efeitos de propagação não-linear contribuem no perfil temporal do pulso de sonda.

Abstract

In this thesis we have used technique based on the use of ultrashort optical pulses to investigate diverse ultrafast phenomena. A femtosecond Ti:sapphire laser was employed for this end. Using variations of the pump-probe technique, it was possible to study electronic and magnetic dynamic as well as the generation and detection of acoustic phonons in thin NiFe/NiO films. These films are ferromagnetic/antiferromagnetic bilayers that present important properties for the industry of magnetic storage and processing. In the first part of this thesis we have studied the dynamics of electronic cooling in NiFe thin films, concentrating in the process of electronic transport from the metal (NiFe) to an insulator (NiO) and also to a semiconductor (Si). In the last years, another area that has been of great interest are the magneto-optical effects in a ultrafast regime. Through time-resolved magneto-optic Kerr effect we have observed ultrafast changes in the magnetization in magnetic films. Our main interest was to separate optical effects from purely magnetic effects in the measurements carried out on thin films of NiFe/NiO. We have also visited the problem of generation and detection of ultrasonic waves using ultrafast pulses of light. This technique has been largely used in the determination of optical and mechanical properties, as well as in the determination of the thickness of thin films. We observe significant changes with the wavelength of the probe pulse. The dispersion curves for NiO and silicon had been retrieved from these measurements. Also a theoretical treatment has been developed to simulate our experimental results. In the end of the thesis, we present experimental results on two-beam coupling of two pulsed laser beams in transparent (benzene) and two photon absorptive (mesoionic and coumarin) organic composites, aiming to understand the importance of the electronic and nuclear nonlinearities that mediate the interaction of the pulses. Also we carry out two-beam coupling experiments in a CdS crystal, which presents strong two-photon absorption at the wavelength of the Ti:sapphire laser. We also investigate the nonlinear propagation contribution to the modifications of the temporal profile of the probe pulse.

Sumário

Introdução	1
1 Geração de Pulsos Ultracurtos e a Técnica de Excitação-Sonda	4
1.1 Introdução	4
1.2 Travamento de Modos	6
1.3 Laser de Ti:safira	8
1.3.1 Meio de Ganho	9
1.3.2 Efeito Kerr Óptico	10
1.3.3 Dispersão da Velocidade de Grupo	12
1.3.4 Cavidade	14
1.4 Medição de um Pulso Ultracurto	15
1.5 A Técnica de Excitação-Sonda	17
1.5.1 Teoria	19
1.5.2 Excitação-Sonda em Metais	21
2 Fenômenos Ultra-Rápidos em Filmes Finos de NiFe/NiO - Parte I: Dinâmica Eletrônica e Magnética	27
2.1 Introdução	27
2.2 Filmes de NiFe/NiO	29
2.2.1 Método de Deposição	29
2.3 Termo-Modulação de Femtossegundos	31
2.3.1 Equação de Boltzmann e o Modelo de Duas Temperaturas	33
2.3.2 Dinâmica Eletrônica em NiFe	35
2.4 Efeito Kerr Magneto-Óptico Resolvido no Tempo (TRMOKE)	39
2.4.1 Efeito Kerr Magneto-Óptico (MOKE)	40
2.4.2 TRMOKE com Detecção Diferencial	44
2.4.3 TRMOKE com Dupla Modulação	47
3 Fenômenos Ultra-Rápidos em Filmes Finos de NiFe/NiO - Parte II: Geração de Pulsos Ultra-Sônicos	50
3.1 Introdução	50
3.2 Geração e Detecção do Pulso Acústico	53
3.2.1 Geração	53
3.2.2 Detecção	55
3.3 Experimento	60

3.4	Resultados experimentais	60
3.5	Simulações	68
4	Acoplamento de Dois Feixes	72
4.1	Introdução	72
4.2	Acoplamento de Dois Feixes em Líquidos	75
4.2.1	Laser Contínuo	75
4.2.2	Laser Pulsado	77
4.2.3	Experimento	83
4.2.4	Medidas de Acoplamento de Dois Feixes no Benzeno	86
4.2.5	Compostos Orgânicos com Absorção de Dois Fótons	87
4.3	Acoplamento de Dois Feixes no CdS	90
4.3.1	Teoria	91
4.3.2	Resultados Experimentais	95
	Conclusões e Perspectivas	103
A	Propriedades Acústicas dos Sólidos	108
A.1	Análise da Deformação nos Eixos da Célula de um Cristal	108
A.1.1	Componentes da Tensão	110
A.1.2	Constantes Elásticas	111
A.2	Equações de Movimento num Cristal Cúbico	112
A.3	Reflectividade Transiente em Presença de um Pulso Acústico	115
B	Controle da Varredura de Freqüência	118
B.1	Dispersão num Par de Grades	120

Introdução

Pulsos ultracurtos de luz são usados em várias áreas tanto na ciência como em aplicações tecnológicas. Através destes pulsos é possível observar fenômenos que ocorrem numa escala de tempo de femtossegundos ($1 \text{ fs} = 10^{-15} \text{ s}$), permitindo o estudo resolvido no tempo de processos ultra-rápidos na química, biologia e física. O monitoramento de reações químicas, o estudo de processos de relaxação, espectroscopia transiente, resolução da dinâmica molecular, física atômica e as investigações de interações luz e matéria são exemplos de aplicações dos lasers de femtossegundos [1]. Além disso, há um enorme potencial nas áreas de comunicações, eletrônica de alta velocidade e processamento de sinais. No domínio da frequência, o pente de frequências igualmente espaçados produzidos por um laser de femtossegundos pode ser usado como uma “régua” na medida de intervalos de frequência, sendo de fundamental importância para o futuro da metrologia óptica e a introdução de novos relógios atômicos [2].

Na maioria dos experimentos de espectroscopia ultra-rápida é usada a técnica de excitação e sonda. Nesta técnica, um feixe de pulsos curtos excita a amostra (moléculas ou átomos, por exemplo) e um segundo feixe de pulsos, atrasado temporalmente do primeiro por uma linha de atraso óptico, monitora as mudanças na absorção ou reflexão da luz pela amostra. Esta técnica permite medir propriedades dependentes do tempo com uma resolução que não pode ser obtida por aparelhos eletrônicos. Pulsos ultracurtos com altas potências de pico, também permitem estudar efeitos ópticos não-lineares tais como absorção de vários fótons, geração de harmônicos e de diferentes frequências. Enfim, uma gama enorme de aplicações podem ser desenvolvidas com o uso de pulsos ultracurtos de luz. Vários desses fenômenos serão tratados ao longo desta tese.

O objetivo do Capítulo 1 será o de ilustrar o potencial da técnica de excitação e sonda para o estudo da dinâmica eletrônica e magnética (Capítulo 2), assim como na geração e detecção de pulsos ultra-sônicos (Capítulo 3) em filmes finos de NiFe/NiO depositados

sobre Si. Iniciamos o Capítulo 1 com uma descrição resumida sobre a geração de um trem de pulsos num laser de Ti:safira; que, nos últimos anos, vem se apresentando como o mais eficiente laser para geração de pulsos de femtossegundos. Com a manipulação de pulsos ultracurtos de luz através da técnica de excitação e sonda foi possível monitorar em tempo real a dinâmica eletrônica em metais nobres. Um pulso excita um grupo de elétrons numa escala de tempo menor que a redistribuição de energia desses elétrons via interação elétron-elétron ou elétron-fônon. A relaxação desse sistema é monitorada por um pulso de sonda, que permite investigar a dependência deste resfriamento com as propriedades dos metais.

O filme de NiFe/NiO, por ser uma bicamada ferromagnética/antiferromagnética, apresenta um grande potencial para a fabricação de dispositivos de memória magnética de alta densidade. No início do capítulo 2 apresentaremos as principais características e o processo de fabricação desses filmes. Os filmes estudados por nós foram produzidos pelo grupo de Magnetismo e Materiais do DF/UFPE. Na seção 2.3 do mesmo capítulo, apresentamos uma série de medidas de termo-modulação de femtossegundos para estudar a dinâmica eletrônica no NiFe. Das nossas medidas experimentais veremos que a dinâmica eletrônica no NiFe depende fortemente da segunda camada (NiO ou Si). O tempo de resfriamento eletrônico no filme de NiFe sobre NiO é longo quando comparado com NiFe sobre Si. Acreditamos que este fato depende do transporte de elétrons através de um metal(NiFe)/isolante(NiO) e um metal(NiFe)/semicondutor(Si). No final do capítulo entraremos numa parte intrigante da física de materiais magnéticos, que é a dinâmica ultrarápida da magnetização. Através do efeito Kerr magneto-óptico resolvido no tempo é possível observar mudanças ultra-rápidas na magnetização em filmes magnéticos. Nosso interesse é tentar eliminar ou diminuir bastante as contribuições devido aos processos de termalização (efeito não-magnético) para observar apenas a dinâmica da magnetização.

No capítulo 3 apresentamos medidas de geração e detecção de pulsos acústicos em filmes de NiFe/NiO/Si. Neste tipo de medida é possível obter espessuras nanométricas e propriedades ópticas de filmes finos. O pulso acústico propaga-se na amostra modificando propriedades ópticas (índice de refração) que são monitoradas por um pulso de luz ultracurto. Nas nossas medidas experimentais observamos uma forte dependência do acoplamento foto-elástico com o comprimento de onda do pulso de sonda. Conhecendo a velocidade do som no filme de NiO e no substrato de Si, conseguimos construir uma curva de dispersão para cada um. Através do ajuste teórico dos batimentos observados

no filme de NiO abrimos a possibilidade de detectar a parte real e imaginária do índice de refração.

No quarto e último capítulo da tese aplicaremos a técnica de acoplamento de dois feixes (TBC - *two-beam coupling*) para estudar propriedades não-lineares de compostos orgânicos e num cristal de CdS. Este tipo de medida é essencial para se conhecer separadamente as contribuições eletrônicas e nucleares para o índice de refração não-linear n_2 . Através do controle temporal das diferentes componentes de frequência dentro da envoltória do pulso, observaremos nas nossas medidas experimentais a contribuição nuclear para a não-linearidade óptica em compostos orgânicos. No caso do CdS, tanto as contribuições da não-linearidade eletrônica como a nuclear não serão importantes nas medidas de TBC, pois grande parte do sinal detectado será devido ao efeito de absorção de dois fótons. Veremos, no entanto, que a não-linearidade n_2 afeta o perfil temporal do pulso, levando à possibilidade do pulso sofrer um auto-encurtamento.

Capítulo 1

Geração de Pulsos Ultracurtos e a Técnica de Excitação-Sonda

O principal objetivo deste capítulo é fazer uma descrição resumida sobre a geração de pulsos ultracurtos de luz, suas características e como eles podem ser manipulados para o estudo de diversos fenômenos que serão tratados ao longo da tese¹. Particularmente, será dada atenção à geração de um trem de pulsos via travamento de modos passivo num laser de Ti:safira, que vem se apresentando como o laser de femtosegundos mais utilizado nos últimos anos. Depois de caracterizada a principal ferramenta de nossas medidas, descreveremos a técnica que será amplamente utilizada nesta tese - a técnica de excitação-sonda (*pump-probe*). Com ela é possível estudar, por exemplo, a dinâmica eletrônica em metais. Para ilustrar isso, será apresentado um exemplo de experimento de excitação-sonda no ouro.

1.1 Introdução

A técnica de travamento de modos tem sido amplamente utilizada para geração de pulsos de luz ultracurtos, sendo que o primeiro laser operando desta forma foi um laser de He-Ne, em 1964 [5]. Pulsos com duração de alguns nanossegundos foram gerados usando um modulador de perdas intracavidade e a forma de obtê-los ficou conhecida por travamento ativo de modos (*active mode-locking*). Desde então, inúmeras técnicas foram introduzidas para redução temporal do pulso de luz, sendo que o travamento passivo de modos a que resulta em pulsos mais curtos e estáveis. Neste caso um mecanismo

¹Maiores detalhes podem ser encontrados na minha tese de mestrado [3] e nas notas de aula da referência [4].

não-linear, intrínseco ao laser, é responsável pelo acoplamento dos modos.

Nossa principal ferramenta de trabalho é um laser de Ti:safira que gera pulsos de dezenas de femtossegundos ($1 \text{ fs} = 10^{-15} \text{ s}$), e cujos modos são travados passivamente. Nos últimos anos, este tem sido o laser de femtossegundos de maior popularidade, devido a sua fácil operação, estabilidade, alta sintonizabilidade e baixo custo. A última geração desses lasers disponível comercialmente é capaz de gerar pulsos com durações menores que 10 fs [6]. Na seção 1.3 vamos comentar as principais características desse laser.

No estudo dos fenômenos ultra-rápidos é essencial fazer uso de uma técnica óptica que possa resolver temporalmente estes processos. A técnica mais utilizada para este fim tem sido a *excitação-sonda*. Nela um pulso de maior energia perturba a amostra de interesse e um outro pulso, fraco, temporalmente atrasado, monitora o efeito da perturbação. Na seção 1.5 vamos tratar em mais detalhes esta técnica, dando um exemplo de sua aplicação. Neste exemplo será observada a dinâmica eletrônica num filme de ouro, onde os principais mecanismos responsáveis pelo processo de relaxação são as colisões elétron-elétron e elétron-fônon.

1.2 Travamento de Modos

O travamento de modos numa cavidade laser é a principal técnica usada na geração de pulsos de luz ultracurtos. Há duas maneiras, muito utilizadas, de se obter a geração de pulsos de luz ultracurto: travamento de modos ativo ou passivo. No primeiro caso, a radiação na cavidade laser é modulada por um sinal proveniente de uma fonte externa, síncrono com a circulação do pulso dentro da cavidade. No segundo caso, a própria radiação modula sua amplitude através da ação de algum efeito não-linear intrínseco da cavidade, que torna as perdas menores para valores mais altos da intensidade circulante. Esta modulação é automaticamente sincronizada na frequência de uma volta na cavidade e não requer um agente externo. Esses dois mecanismos estão ilustrados esquematicamente na Fig. 1.1.

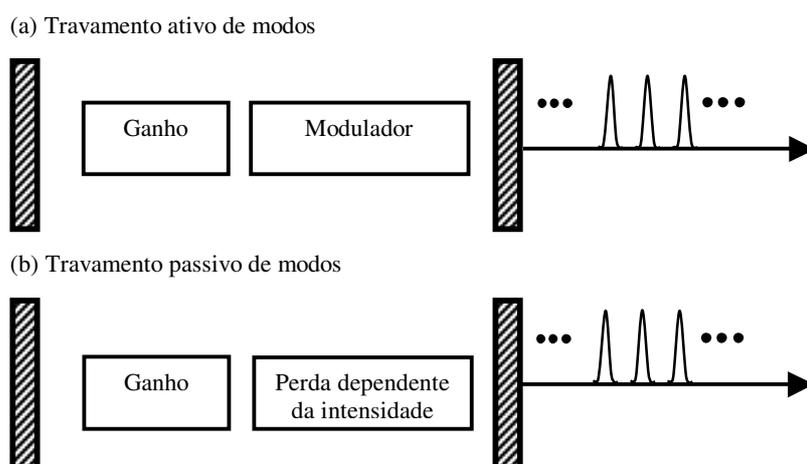


Figura 1.1: Esquema dos travamentos de modos ativo e passivo.

Para compreender o resultado do travamento de modos, consideramos o caso de um laser cuja cavidade tem comprimento L ; nele é possível a oscilação de vários modos longitudinais do campo eletromagnético (ver Fig. 1.2(a)), sendo a separação em frequência destes modos dada por

$$\nu_n - \nu_{n-1} = \frac{c}{2L} \equiv \nu_c \quad (1.1)$$

onde c é a velocidade da luz, n é o índice relativo ao n -ésimo modo da cavidade e ν_c é a taxa de repetição do laser. Nem todos estes modos oscilam realmente, pois a condição de oscilação depende do tipo de cavidade laser, dos elementos intracavidade que limitam o número de modos e, principalmente, da largura da curva de ganho do meio laser. Podemos

estimar o número máximo N de modos permitidos, conhecendo a largura de linha do meio laser, $\Delta\nu_g$, já que $N \approx \Delta\nu_g/\nu_c$. Na Fig. 1.2(c) podemos observar que o número de modos permitidos dentro da envoltória é justamente limitada pela largura de ganho do laser. Num laser de femtossegundos N é da ordem de $10^5 - 10^6$.

Para entender o que ocorre no domínio temporal, lembramos que o campo elétrico na saída do laser é dado pela soma de todos os campos permitidos pela cavidade:

$$E(t) = \sum_n E_n \exp \{i [2\pi(\nu_n t + \phi_n)]\} \quad (1.2)$$

onde ν_n é uma frequência de referência arbitrária igual a $nc/2L$ e n é um número inteiro. ϕ_n é a fase do n -ésimo modo. Dizemos que o travamento de modos ocorre quando as amplitudes e as fases dos vários modos que podem oscilar na cavidade mantém uma relação fixa entre si, resultando na geração de um trem de pulsos. Quanto maior o número de modos travados menor será a largura temporal do pulso. Para comprovar esta

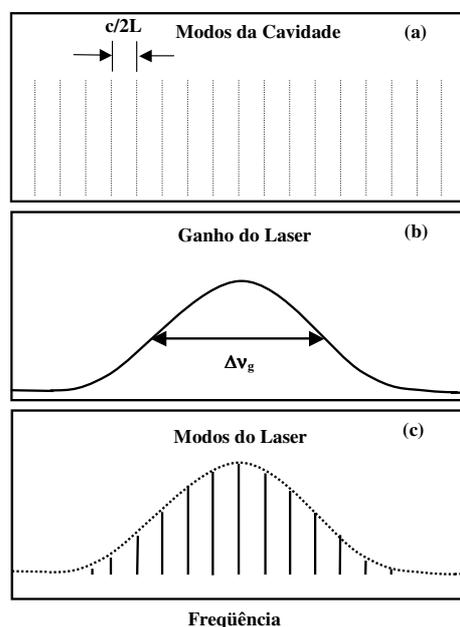


Figura 1.2: Diagrama dos modos (a) numa cavidade vazia, (b) a largura de ganho do meio laser e (c) o espectro resultante devido a limitação imposta pela largura $\Delta\nu_g$.

afirmação, suponha que as fases sejam constantes e identicamente nulas e que, além disto, as amplitudes para os N modos sejam constantes e iguais a E_0 . Tem-se que o campo

resultante na saída do laser é igual a

$$E(t) = \sum_{-(N-1)/2}^{(N-1)/2} E_0 \exp [i(\omega_0 - n\Delta\omega)t] = E_0 e^{i\omega_0 t} \left[\frac{\sin(N\Delta\omega t/2)}{\sin(\Delta\omega t/2)} \right] \quad (1.3)$$

Da expressão acima podemos obter a intensidade, que é proporcional a $|E(t)|^2$, logo

$$I(t) = I_0 \left[\frac{\sin(N\Delta\omega t/2)}{\sin(\Delta\omega t/2)} \right]^2. \quad (1.4)$$

Com isto o feixe emitido pelo laser é formado por um trem de pulsos com período $T_R = 2\pi/\Delta\omega = 2L/c$. A largura temporal de cada pulso é de aproximadamente $\tau_p = T_R/N$, e substituindo a expressão de T_R e de $N \approx \Delta\nu_g/\nu_c$, obtemos que a largura temporal do pulso é aproximadamente igual ao inverso da largura espectral do laser,

$$\tau_p \approx \frac{1}{\Delta\nu_g}. \quad (1.5)$$

O efeito do número de modos N sobre a largura temporal do pulso e de sua intensidade está ilustrado na Fig. 1.3. Para $N = 10$ modos, observa-se um pulso ainda largo acompanhado de um série de N pequenas oscilações. Aumentando o número de modos para $N = 100$, a largura temporal diminui por um fator de 10 e o pico da intensidade aumenta por um fator de 100, além disso no intervalo entre os pulsos as outras oscilações tem uma amplitude 100 vezes menor.

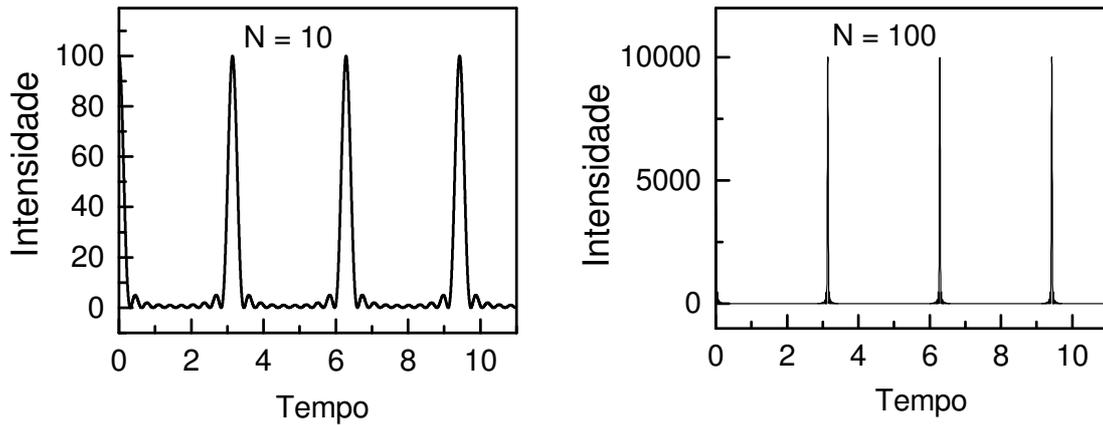


Figura 1.3: Ilustração sobre como o número de modos N afeta tanto a largura temporal como a intensidade do pulso formado.

1.3 Laser de Ti:safira

Os principais requisitos para o funcionamento de um laser de femtossegundos com modos travados passivamente são: um meio de ganho de grande largura de banda, um modu-

lador de fase e/ou amplitude, um dispositivo que compense a varredura de frequência gerada pelos vários elementos dispersivos da cavidade, e além disso o controle do ganho/perda é feito pela intensidade do próprio pulso. O cristal de Ti:safira acumula, sozinho, três das funções citadas acima; ele é o meio de ganho de banda larga, o modulador da fase que joga um papel importante na modulação das perdas.

Conforme será discutido na seção 1.3, dois elementos são cruciais para o sucesso do laser de Ti:safira em particular: o efeito Kerr óptico e a alta-sintonizabilidade do meio laser (690 até 1100 nm). O efeito Kerr é responsável por dois fenômenos importantes para a geração de pulsos ultracurtos: a automodulação de fase, que leva à geração de novas frequências no espectro do pulso e o efeito de autofocalização que, em conjunto com uma fenda, atua como um absorvedor saturável instantâneo. Contudo, para o encurtamento do pulso, é necessário compensar a dispersão de velocidade de grupo (GVD - *group velocity dispersion*). Como a dispersão intracavidade é dominada pela própria dispersão do meio Ti:safira, sendo ela positiva dentro do intervalo de sintonização, é comum utilizar um par de prismas dentro da cavidade para compensar a dispersão positiva produzida no cristal.

1.3.1 Meio de Ganho

Na Fig. 1.4 é apresentada a estrutura de níveis e os espectros de absorção e emissão do íon do átomo de titânio Ti^{+3} , que é o dopante do cristal de safira. Como podemos observar, o cristal possui uma largura de banda de cerca de 200 nm (à meia altura), de onde resulta a grande sintonizabilidade deste laser, sendo possível sintonizar o comprimento de onda entre 690 até 1100 nm, aproximadamente. A estrutura eletrônica do íon Ti^{+3} tem uma camada fechada mais um elétron livre na camada 3d, cujos níveis tem suas degenerescências levantadas pelo campo cristalino do hospedeiro, Al_2O_3 (safira). O estado excitado 2E é duplamente degenerado, com uma energia que é da ordem de 19000 cm^{-1} e no estado 2T_2 , há o estado fundamental e mais dois outros estados separados por energias de 38 cm^{-1} e 107 cm^{-1} . O ganho no meio é produzido com a excitação do nível 2E usando um laser de $\lambda \approx 500\text{ nm}$. A emissão laser ocorre entre o estado 2E e o estado de mais alta energia em 2T_2 (o estado de 107 cm^{-1}). É importante resfriar ($\approx 17\text{ }^\circ\text{C}$) o cristal para evitar popular termicamente o nível inferior da transição 2T_2 .

Na seção 1.3.2, descrevemos o mecanismo que leva à geração de pulsos curtos no laser de Ti:safira.

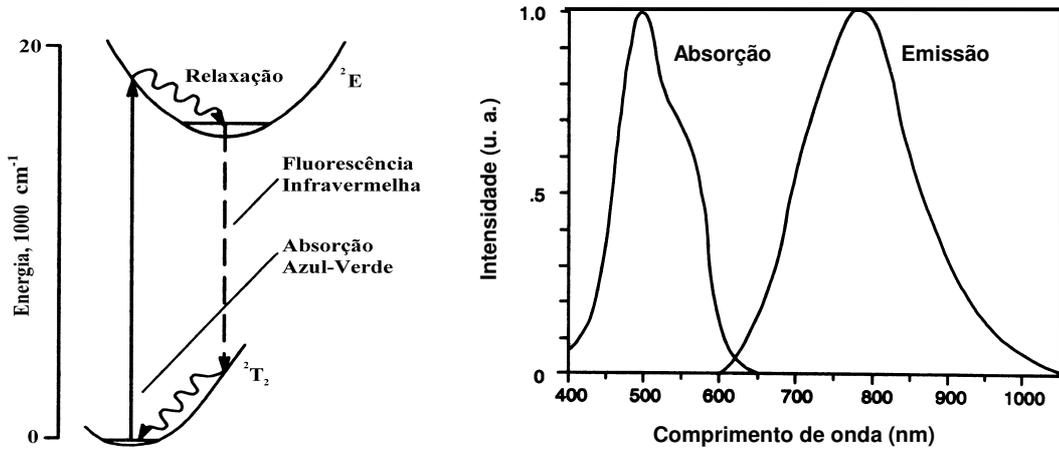


Figura 1.4: Estruturas de níveis e os espectros de absorção e emissão para o cristal de Ti:safira.

1.3.2 Efeito Kerr Óptico

O fato do índice de refração do meio de ganho ser dependente da intensidade (não-linearidade Kerr) produz dois fenômenos importantes para o laser de Ti:safira de femtossegundos - a automodulação de fase e a autofocalização [7, 1]. O efeito Kerr, além de gerar novas frequências, induz modificações nos modos transversais da cavidade, fazendo com que a perda dependa da intensidade do feixe, que é o mecanismo responsável pelo travamento de modos. Antes de tratar este mecanismo é necessário entender o efeito Kerr.

Quando um campo elétrico estacionário é aplicado num meio dielétrico transparente, a força associada a este campo produz uma distorção nas nuvens de elétrons no meio. Em primeira ordem, a polarização induzida é linear com o campo; mas quando o campo aplicado é suficientemente forte, a resposta da polarização passa a ser não-linear, conforme descrito pela Eq.(1.6):

$$P = \chi^{(1)}\epsilon_0 E + \chi^{(2)}E^2 + \chi^{(3)}E^3 \dots \quad (1.6)$$

onde $\chi^{(1)}$ é a susceptibilidade linear, $\chi^{(2)}$ e $\chi^{(3)}$ representam as não-linearidades de ordem superior do cristal. Para pulsos de luz a Eq.(1.6) vale quando a resposta das distribuições de cargas no meio é muito mais rápida que a duração do pulso. Para o cristal de Ti:safira, que possui uma estrutura centrossimétrica, $\chi^{(2)}$ é nulo. O deslocamento elétrico total pode então ser relacionado com o campo aplicado da seguinte forma:

$$D = \epsilon_0 \left[1 + \chi^{(1)} \right] E + \chi^{(3)} E^3 = \epsilon_0 \left[1 + \chi^{(1)} + \frac{\chi^{(3)}}{\epsilon_0} E^2 \right] E \quad (1.7)$$

Com isto a constante dielétrica efetiva do material com a aplicação do campo é dada por

$$\epsilon_{total} = \epsilon_1 + \epsilon_2 \langle \vec{E} \cdot \vec{E} \rangle \quad (1.8)$$

onde $\epsilon_1 = 1 + \chi^{(1)}$ e $\epsilon_2 = \chi^{(3)}$. Fisicamente, a não-linearidade dada pela equação acima se manifesta no material como um índice de refração dependente da intensidade:

$$n_{total} = \sqrt{\epsilon_{total}} \approx n_0 + n_2 \langle \vec{E} \cdot \vec{E} \rangle \quad (1.9)$$

onde $n_2 = \text{Re}[\chi^{(3)}]/2n_0$ é o índice de refração não-linear. Esse efeito é muito freqüente quando se trata de pulsos ultracurtos, onde a intensidade de pico atinge valores muito altos, mesmo quando a energia do pulso é pequena. Um pulso com 100 fs, por exemplo, e energia de 1nJ tem uma potência de pico de 10kW e se focalizado por uma lente com distância focal de 10 cm é possível obter intensidades da ordem de 1GW/cm².

Automodulação de Fase

A automodulação de fase óptica (SPM - *self-phase modulation*) é um dos fenômenos decorrentes da dependência do índice de refração com a intensidade. Considere que um pulso com um perfil de intensidade $I(t)$ propaga-se através de num meio não-linear de comprimento L . Além de acumular uma fase linear ϕ_0 , a luz também terá uma fase não-linear que é proporcional à intensidade do pulso. Se a dispersão pudesse ser desprezada, a fase total seria:

$$\phi = \phi_0 + \Delta\phi = -n \frac{2\pi}{\lambda} L = -[n_0 + n_2 I(t)] \frac{2\pi}{\lambda} L \quad (1.10)$$

Como o pulso tem um perfil de intensidade que varia no tempo, a fase, através da SPM, também terá uma dependência temporal. Isso corresponde a um deslocamento de freqüência dado por

$$\delta\omega(t) = \frac{d\phi}{dt} = -n_2 \frac{2\pi}{\lambda} L \frac{dI(t)}{dt} \quad (1.11)$$

Isto significa que novas freqüências são criadas no espectro do pulso durante a propagação, resultando também na geração de varredura de freqüência do pulso. No caso da safira, que é meio hospedeiro do nosso laser, a não-linearidade é de $n_2 = 8 \times 10^{-16}$ cm²/W. Para 1 cm de safira com uma intensidade intracavidade de 20 GW/cm² em 800 nm de comprimento de onda, teremos $\delta\omega \approx 1.35 \times 10^{13}$ Hz, equivalendo a uma largura de banda de $\delta\lambda \approx 4.6$ nm.

Na seção 1.3.3 veremos que a dispersão de velocidade de grupo também gera varredura de freqüência; mas ao contrário da SPM, o espectro do pulso permanece inalterado.

Autofocalização (*Kerr lens mode-locking*)

Além de o feixe sofrer uma variação temporal na sua fase, o fato do índice ser dependente da intensidade induz também uma variação espacial do feixe. A alta intensidade no centro do feixe provoca um aumento no índice de refração se comparado com a parte externa do feixe, ou seja, a própria luz do feixe induz um efeito tipo lente no meio óptico, isso no caso de $n_2 > 0$.

Na Fig. 1.5 está ilustrado o fenômeno da autofocalização. Na linha sólida, onde o feixe é mais intenso ocorre o fenômeno da autofocalização, mas para um feixe pouco intenso, não há modificação no índice de refração; logo o feixe será “absorvido” pela fenda (linha pontilhada). Esse fenômeno tem um tempo de resposta igual ao da não-linearidade eletrônica, isto é, da ordem de 10^{-15} s. Este aparato produz um efeito semelhante ao mecanismo de um absorvedor saturável rápido. Ou seja, as flutuações que tiverem maior intensidade serão menos absorvidas que as de menor intensidade, favorecendo a operação pulsada. Conseqüentemente, após várias voltas na cavidade, obtem-se um trem de pulsos.

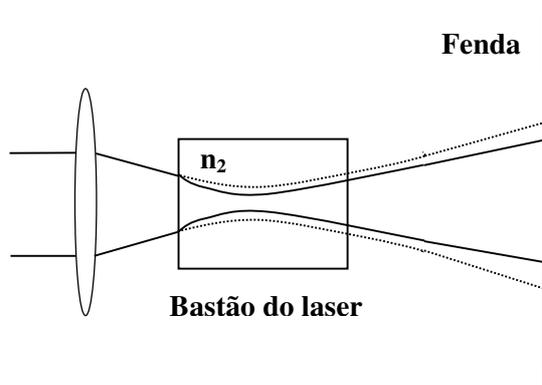


Figura 1.5: Esquema do travamento de modos via autofocalização (*Kerr lens mode-locking*). A linha sólida ilustra o que ocorre para radiação de alta intensidade, e a linha pontilhada corresponde a baixas intensidades.

1.3.3 Dispersão da Velocidade de Grupo

O controle da dispersão da velocidade de grupo (GVD - *group velocity dispersion*) dentro da cavidade é de fundamental importância na construção de um laser de femtossegundos. Um pulso ultracurto têm necessariamente um espectro largo em frequência.

Como as diferentes componentes de frequência sofrem atrasos diferentes, quando atravessam um meio dispersivo, a forma do pulso será alterada. A GVD é a taxa pela qual a velocidade de grupo muda em função da frequência: para $GVD > 0$, as componentes de maior frequência serão atrasadas temporalmente em relação as de menor frequência (Fig. 1.6 (a)); sendo $GVD < 0$, ocorre o contrário (Fig. 1.6 (b)). A distribuição dessas diferentes componentes de frequência dentro da envoltória temporal pode ser descrita por uma quantidade denominada varredura de frequência (*chirp*). Essa quantidade será melhor descrita no Capítulo 4.

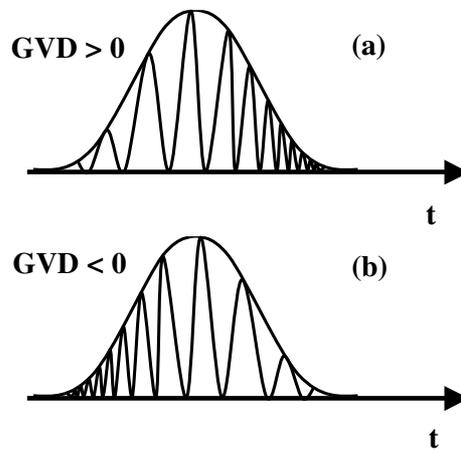


Figura 1.6: Campo elétrico de um pulso com (a) varredura de frequência positiva e (b) varredura de frequência negativa.

A dispersão no meio laser somado ao efeito de automodulação de fase contribuem na geração de varredura de frequência, que no caso do Ti:safira é positiva. Para compensar esta GVD positiva é necessário que haja um elemento dispersivo que introduza varredura de frequência negativa. Sem entrar em detalhes, é possível demonstrar que um par de prismas é capaz de gerar GVD negativa [1]. A dispersão produzida por um par de prismas é

$$D_{prismas} = -\frac{\omega_0 d}{c} \left(\frac{d\alpha}{d\omega} \Big|_{\omega=\omega_0} \right)^2 \quad (1.12)$$

onde d é a distância entre a entrada e a saída do sistema dispersivo, e $\alpha(\omega)$ é a dispersão angular (ver Fig. 1.7). Contudo, é possível que o pulso ainda saia da cavidade com alguma varredura de frequência; então para melhor controle desta varredura podemos utilizar outro elemento dispersivo fora da cavidade. Através de um par de grades e um par de lentes entre as grades conseguimos gerar varredura de frequência positiva e negativa. No

Capítulo 4, isso se mostrará essencial nos experimentos de acoplamento de dois feixes. Por isso deixaremos para o Capítulo 4 da tese (seção 4.2) a parte mais detalhada do problema de propagação com varredura de frequência.

1.3.4 Cavidade

Depois de comentar os componentes mais importantes num laser de Ti:safira, podemos observar na Fig. 1.7 o esquema típico deste laser. O laser de bombeamento excita o cristal de Ti:safira com um comprimento de onda em torno do pico de absorção (≈ 500 nm). O feixe que circula na cavidade sofrerá os efeitos não-lineares descritos anteriormente: com a fenda, o efeito de autofocalização no cristal induzirá um efeito tipo absorvedor saturável rápido, essencial para um laser de femtossegundos. A figura ainda mostra um par de prismas que tem o papel de compensar a dispersão positiva induzida no cristal. Na saída, o laser emite um trem de pulsos de femtossegundos, sintonizável em torno de 800 nm.

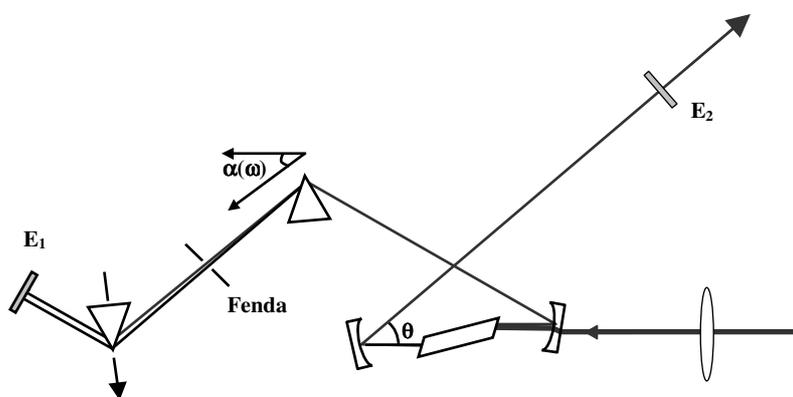


Figura 1.7: Cavidade de um laser de Ti:safira de femtossegundos (“Kerr lens mode-locked”).

Esse tipo de laser já foi projetado e desenvolvido em nossos laboratórios [3], onde conseguimos gerar pulsos de 60 fs, sintonizável de 740 até 905 nm. No entanto, para nossas medidas foi utilizado um laser de Ti:safira comercial, modelo Tsunami, produzido pela Spectra-Physics que, apesar de ser menos sintonizável, apresentou maior potência média e estabilidade que o nosso. Seguem abaixo algumas características do laser de Ti:safira utilizado em nossas medidas:

- **Intervalo de sintonização:** 740 - 850 nm.

- **Potência média:** 800 mW.
- **Taxa de repetição:** 82 MHz.
- **Largura temporal:** ≈ 90 fs.
- **Divergência do feixe:** < 0.6 mrad.
- **Diâmetro do feixe:** ≈ 2 mm.
- **Laser de bombeamento:** Laser CW de Nd:YVO₄ (Millenia) também da Spectra-Physics. Comprimento de onda $\lambda = 532$ nm. Potência máxima de 5.5 W.

Na Fig.1.8 está mostrado o trem de pulsos detectado por um fotodiodo rápido e osciloscópio na saída do laser de Ti:safira. A separação temporal dos pulsos é de 12.2 ns e corresponde a uma frequência de 82 MHz.

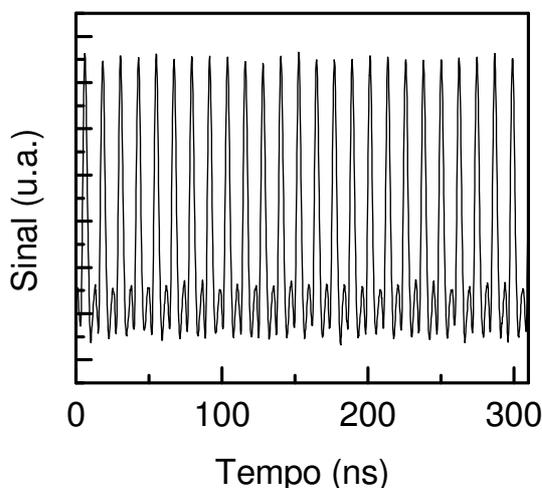


Figura 1.8: Trem de pulsos na saída do laser de Ti:safira. A separação entre os pulsos é de 12.2 ns. Os pulsos, com duração de cerca de 100 fs, não são resolvidos pelo detector que tem um tempo de resposta da ordem de nanossegundos.

1.4 Medição de um Pulso Ultracurto

Uma das técnicas mais utilizadas para medidas da largura temporal de pulsos é a de autocorrelação da intensidade por geração de segundo harmônico [8]. Este tipo de medida permite obter a função de autocorrelação, que contém informação sobre a duração

temporal do pulso. A configuração que utilizamos é a não-colinear, que permite obter um sinal livre de fundo (*background*), e está ilustrada na Fig. 1.9. O pulso passa por um divisor de feixe, gerando dois pulsos que percorrem braços diferentes do autocorrelacionador. Um dos braços possui um canto de cubo móvel, permitindo controlar o atraso de um pulso em relação ao outro. Os dois pulsos incidem num cristal de BBO (beta-BaB₂O₄) de 100 μm de espessura que gera um feixe de segundo harmônico na mesma direção de cada feixe incidente. Um terceiro feixe é gerado quando os dois pulsos estão superpostos, e tem direção determinada pela condição de casamento de fase. A intensidade deste feixe é proporcional ao produto das intensidades dos dois pulsos incidentes. Quando eles estão superpostos temporalmente, o sinal de segundo harmônico é máximo, quando um dos pulsos se adianta ou atrasa em relação ao outro o sinal decai. Para realizar as medidas de autorrelação, utilizamos um detector lento que integra a intensidade do sinal gerado. O sinal medido, portanto, é proporcional à função de correlação:

$$G^{(2)}(\tau) = \int_{-\infty}^{\infty} I(t)I(t + \tau)dt. \quad (1.13)$$

Na Tabela 1.1 [9] há exemplos de alguns perfis de intensidade, suas relações de incerteza, $\tau_p \Delta\nu$, as relações entre a largura a meia altura do pulso τ_p e o tempo de autocorrelação τ_G (obtido na medida).

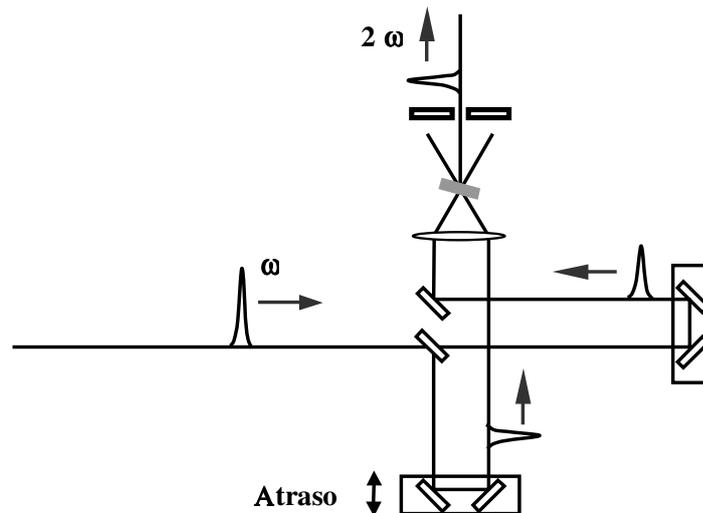


Figura 1.9: Autocorrelacionador não-colinear por geração de segundo harmônico.

Para exemplificar, realizamos uma medida (detalhes técnicos serão apresentados na seção 1.5) de autocorrelação do pulso na saída do laser de Ti:safira, mostrada na Fig.

Envoltória do Campo	Perfil de Intensidade	$\tau_p \Delta\nu$	τ_G/τ_p
Gaussiana	$\exp[-(4 \ln 2)(t/\tau_p)^2]$	0.441	1.414
Secante hiperbólica	$\operatorname{sech}^2(1.763t/\tau_p)$	0.315	1.543
Lorentziana	$[1 + (1.287t/\tau_p)^2]^{-2}$	0.142	1.544

Tabela 1.1: Exemplos de perfis do pulso.

1.10. Medindo a largura à meia altura deste sinal, temos o tempo de autocorrelação $\tau_G = 156$ fs. Assumindo que o perfil do pulso é gaussiano, obtém-se a largura temporal do pulso, $\tau_p = \tau_G/1.414 = 110$ fs (ver tabela 1.1). Este pulso foi emitido com um comprimento de onda de 800 nm e sua largura espectral foi de 10 nm. Sabendo isto, é possível estimar quão distante está o pulso do seu limite de transformada de Fourier:

$$\tau_p \Delta\nu = \tau_p \frac{c\Delta\lambda}{\lambda^2} = 0.516 \quad (1.14)$$

Pela tabela 1.1, o limite de transformada para um pulso com perfil gaussiano é 0.441, isso indica que o pulso ainda tem varredura de frequência que precisa ser compensada por um fator $0.516/0.441 = 1.17$. Com a varredura compensada, a largura temporal do nosso pulso deveria ser de $110/1.17 = 94$ fs.

1.5 A Técnica de Excitação-Sonda

Há diversos fenômenos na natureza ocorrendo numa escala de tempo ultrarápido (< 1 ps), sendo inviável a utilização de dispositivos eletrônicos para a investigação, em tempo real, desses processos. Com o surgimento dos pulsos de luz ultracurtos, houve a oportunidade de se usar uma técnica óptica que suplantasse essa limitação. Nesta seção vamos falar de umas das técnicas mais utilizadas no estudo de fenômenos ultra-rápidos - *a técnica de excitação-sonda*.

Esta técnica consiste em separar o feixe do laser em dois: um forte, de *excitação*, e outro fraco, de *sonda*, conforme ilustrado na Fig. 1.11. O pulso vindo do feixe forte é focalizado sobre a amostra em estudo, produzindo alguma modificação nas suas propriedades ópticas. Essas mudanças são sondadas por um pulso vindo do feixe fraco, cuja intensidade sofre

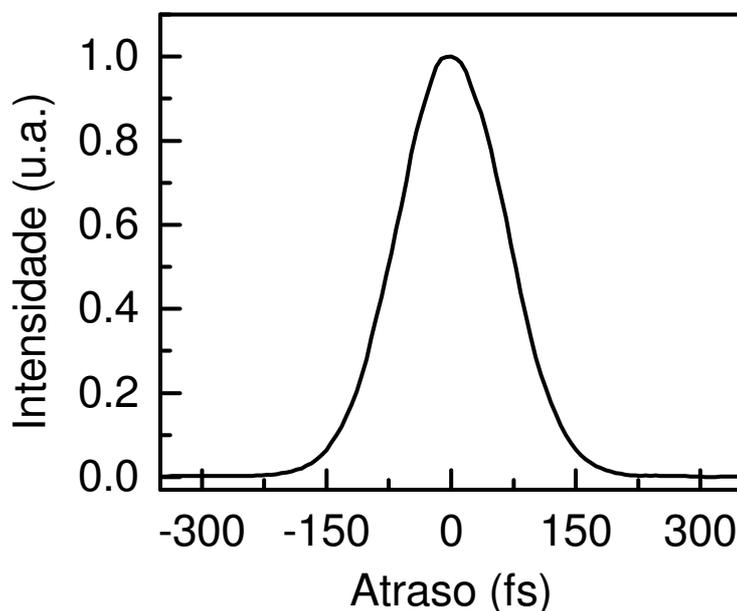


Figura 1.10: Medida de autocorrelação de um pulso em $\lambda = 800$ nm com $\Delta\lambda = 10$ nm. A largura temporal do pulso é de 110 fs, supondo que ele tem perfil gaussiano.

uma alteração que será detectada na reflexão ou na transmissão. O pulso de sonda pode ser atrasado temporalmente em relação ao de excitação, permitindo acompanhar a evolução das mudanças físicas no tempo.

A maioria de nossas medidas foram realizadas usando o aparato experimental mostrado na Fig. 1.12. O feixe que sai do laser de Ti:safira passar por um divisor, onde 70% da luz é transmitida (feixe de excitação) e 30% é refletida (feixe de sonda). Os caminhos ópticos devem ser iguais, para que os dois pulsos se encontrem simultaneamente na amostra. O feixe de excitação é retro-refletido por um canto de cubo, fixo num transladador controlado por computador ($0.1 \mu\text{m}$ de resolução); com isto, é possível fazer o controle do atraso temporal entre os pulsos. O feixe de sonda atravessa um arranjo de placa de meia onda ($\lambda/2$) e polarizador (P1) para que sua polarização seja ortogonal ao do feixe de excitação. Desta forma, qualquer luz espúria vinda do feixe de excitação é eliminada no segundo polarizador (P2) próximo ao fotodetector. Os dois feixes, antes de atravessarem a lente de focalização, devem estar paralelos para que a área de focalização na amostra seja a mesma para os dois.

Para eliminar o ruído na detecção do sinal devido a flutuação na intensidade do laser, por exemplo, é necessário que o feixe de excitação seja modulado por uma roda dentada (*chopper*) numa frequência de centenas de Hz. Desta forma o feixe de sonda que chega ao

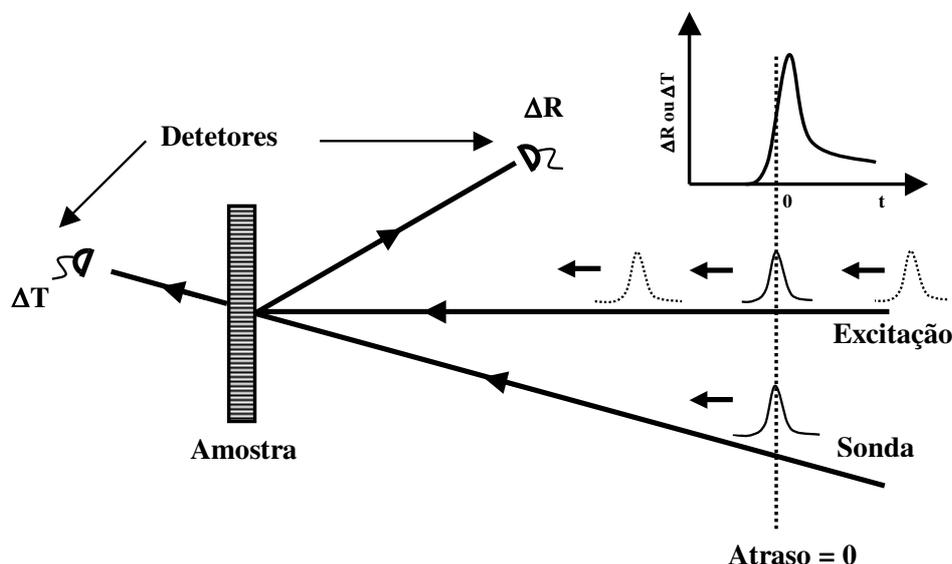


Figura 1.11: Ilustração de como o experimento de excitação-sonda permite acompanhar a variação de reflexão ΔR ou da transmissão ΔT da intensidade do pulso de sonda no tempo.

fotodetector, além de sua componente DC (*background*), tem uma componente AC que está relacionada às modulações produzidas pelo feixe de excitação na amostra. O sinal é processado por um amplificador sensível à fase desta modulação lenta do feixe de excitação (*lock-in*) que elimina o sinal DC, detectando e amplificando apenas as modulações que tenham a mesma frequência e fase do *chopper*.

O alinhamento do sistema geralmente começa com uma medida de autocorrelação do pulso. Isso permite tanto a otimização do alinhamento, bem como a determinação do atraso zero entre os pulsos. Ao ser colocada a amostra, é importante ajustar a fase no *lock-in* para garantir o sinal correto da medida. Para isto é necessário bloquear o feixe de sonda e dar ganho positivo ao pequeno sinal que vem da luz espalhada do feixe de excitação, para assim, escolher a fase que maximize este sinal.

1.5.1 Teoria

Apesar da técnica de excitação-sonda ser relativamente simples de implementar, a análise deste tipo de medida requer cuidado. Nas medidas de excitação-sonda que iremos tratar neste capítulo e nos Capítulos 2 e 3, não serão considerados efeitos ópticos coerentes. Isso porque, nos metais e nos semicondutores, a polarização induzida pelo campo elétrico

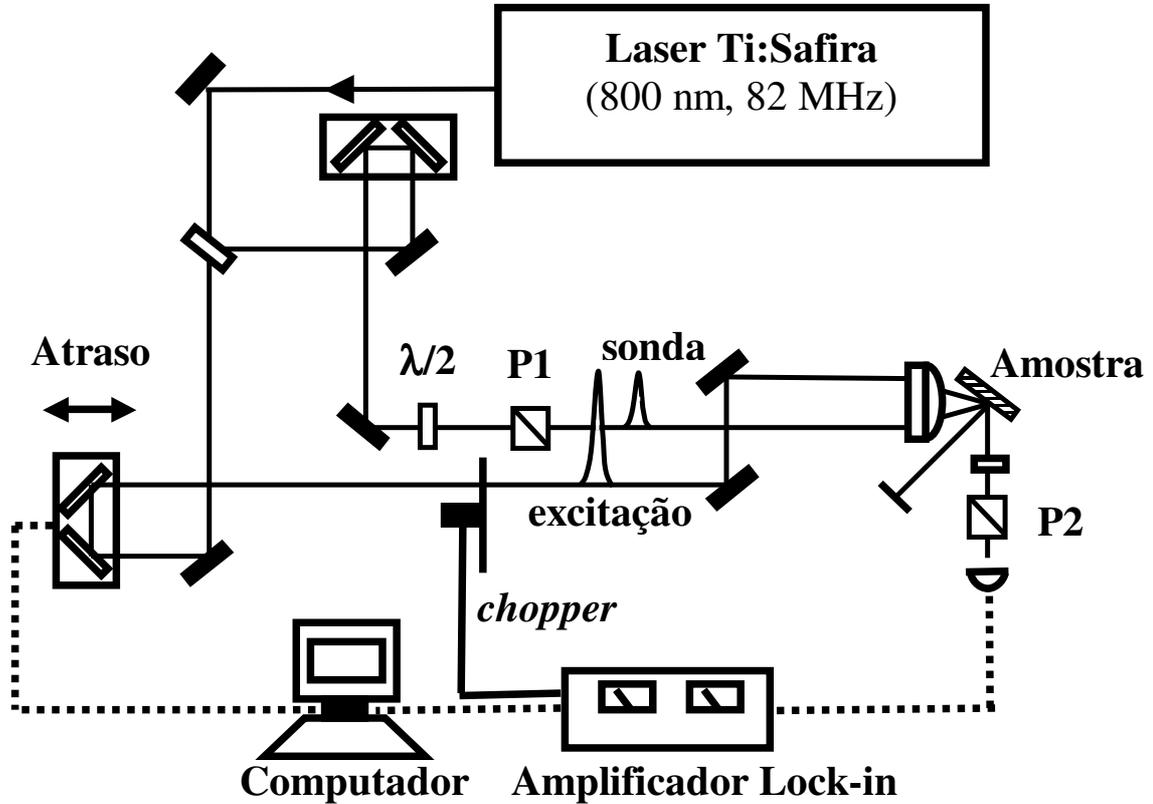


Figura 1.12: Aparato experimental da técnica de excitação-sonda.

perde a memória de fase num período de tempo muito menor que a largura temporal do nosso pulso [10]. No entanto, é possível que haja a presença de algum *artefato coerente* [11], que ocorre em torno do atraso zero nos experimentos de excitação-sonda. Neste caso, a interferência entre o feixe de excitação-sonda cria uma grade na amostra que pode difratar a luz do pulso de excitação para o de sonda e vice versa, alterando o sinal detectado. No Capítulo 4, que trata do acoplamento de dois feixes, os fenômenos coerentes serão discutidos em maior detalhe.

Para exemplificar, vamos discutir a técnica de excitação-sonda em termos da absorção foto-induzida. Vamos assumir que a resposta da amostra é linear com a intensidade do pulso de excitação. A evolução temporal da variação do coeficiente de absorção será dada pela convolução da função resposta, $h(t)$, com a intensidade do pulso de excitação $I_{exc.}$ [12]:

$$\Delta\alpha(t) = \int_{-\infty}^{\infty} dt_1 I_{exc.}(t_1) h(t - t_1). \quad (1.15)$$

O pulso de sonda chega na amostra com um atraso τ relativo ao pulso de excitação e será

modulado² por $\Delta\alpha(t)$. Supondo que o detector utilizado seja lento e que efetue, portanto, uma integral da intensidade do feixe transmitido, o sinal observado será dado por:

$$\Delta I_{sonda}(\tau) \propto \int_{-\infty}^{\infty} dt_2 I_{sonda}(\tau - t_2) \Delta\alpha(t_2), \quad (1.16)$$

significando que a modulação do sonda é função do atraso entre os pulsos de excitação-sonda τ .

Introduzindo a Eq.(1.15) na (1.16) e definindo uma nova variável $t' = t_2 - t_1$, temos

$$\Delta I_{sonda}(\tau) \propto \int_{-\infty}^{\infty} dt' h(t') G(\tau + t'), \quad (1.17)$$

onde

$$G(\tau) = \int_{-\infty}^{\infty} dt_2 I_{sonda}(\tau - t_2) I_{exc.}(t_2)$$

Se os pulsos de excitação-sonda têm a mesma forma, como geralmente é o caso, então $G(\tau)$ é a autocorrelação do perfil de intensidade do pulso (ver Eq.1.13). A expressão (1.17) mostra, portanto, que o sinal de excitação-sonda é dado pela convolução da resposta do sistema com a autocorrelação de intensidade do pulso do laser.

Na seção 1.5.2, aplicamos a técnica de excitação-sonda para entender a dinâmica eletrônica em metais, a título de ilustrar sua utilização.

1.5.2 Excitação-Sonda em Metais

Os processos de interação elétron-elétron e elétron-fônon tem sido de grande interesse no estudo das propriedades de sistemas metálicos. Esses processos foram amplamente investigados na situação de quasi-equilíbrio utilizando técnicas com laser contínuo (*cw*). Contudo, obtem-se apenas uma informação global sobre o espalhamento eletrônico [13]. Com o avanço dos lasers de femtossegundos, foi possível investigar a dinâmica desses processos com maior riqueza de informação, usando técnicas resolvidas no tempo. Na técnica de excitação-sonda, um pulso excita um grupo de elétrons numa escala de tempo menor que a redistribuição interna de energia desses elétrons e sua interação com a rede. A relaxação deste sistema fora do equilíbrio é então monitorada por um pulso de sonda, que permite investigar a dependência deste resfriamento eletrônico com as propriedades dos metais [14, 15, 16].

²Estamos considerando que $\Delta\alpha(t)l \ll 1$, onde l é a espessura da amostra

Numa visão simplificada, a ação do pulso de excitação é provocar um aumento na temperatura eletrônica, levando um grupo de elétrons a uma temperatura T_e fora de equilíbrio com a rede (isso será maior detalhado no Capítulo 2). O sinal ΔR detectado pelo pulso sonda será diretamente proporcional à variação da temperatura eletrônica, ΔT_e . É comum chamar esta técnica de *termo-modulação de femtossegundos*. Para termos uma idéia do valor de ΔT_e típico, podemos calcular esta variação para o ouro. Para isto, vamos assumir que o pulso de excitação é uma função delta no tempo, e que os elétrons atingem instantaneamente o equilíbrio entre eles. A energia depositada pelo pulso de excitação, E , provocando um aumento em T_e , é dada por:

$$E = \int_{T_0}^{T_0 + \Delta T_e} C_e(T) dT, \quad (1.18)$$

onde $C_e(T) = \gamma T$ é a capacidade calorífica eletrônica. Para o ouro, $\gamma = 6.1 \times 10^{-5} \text{ J cm}^{-3} \text{ K}^{-2}$ [17]. Supondo que um pulso com energia de 1 nJ é focalizada por uma lente microscópica 10X: a área do foco deve ser de $\approx 30 \times 10^{-8} \text{ cm}^{-2}$. O comprimento de penetração da luz é da ordem de 15 nm, o volume da região foto-excitada será de $4.5 \times 10^{-13} \text{ cm}^{-3}$, considerando que 90% da luz foi refletida. Resolvendo a Eq.(1.18), supondo que a temperatura inicial $T_0 = 300 \text{ K}$, obtemos que o aumento na temperatura induzido pelo pulso de excitação é $\Delta T_e \approx 2000 \text{ K}$. Apesar de ser uma variação alta, ela é menor que a temperatura de Fermi, que é tipicamente da ordem de 10^4 K [17].

Para compreender o processo de termo-modulação provocado por um laser de femtossegundos num metal, consideramos a Fig. 1.13 e analisamos cada passo. Os passos ilustrados na Fig. 1.13 são os seguintes:

- (a) Em $t = 0$, o pulso de excitação transfere energia ao gás de elétrons. A energia é depositada dentro do comprimento de penetração óptica do metal, que é tipicamente 150 \AA . A energia eletrônica é uma função da profundidade dentro da amostra, z . O acoplamento da luz com os elétrons pode ocorrer de dois modos: no primeiro, a excitação óptica induz transições interbandas, levando os elétrons para estados de energia mais altas. No segundo modo, parte da excitação é absorvida pelos portadores livres e ocorre dentro da mesma banda. Em qualquer situação os elétrons estarão numa distribuição não-termalizada (ver Fig. 1.13(a)). Neste período ocorre o movimento balístico dos elétrons para dentro da amostra, que podem alcançar velocidades próximas à velocidade de Fermi, $v \approx 10^6 \text{ m/s}$.

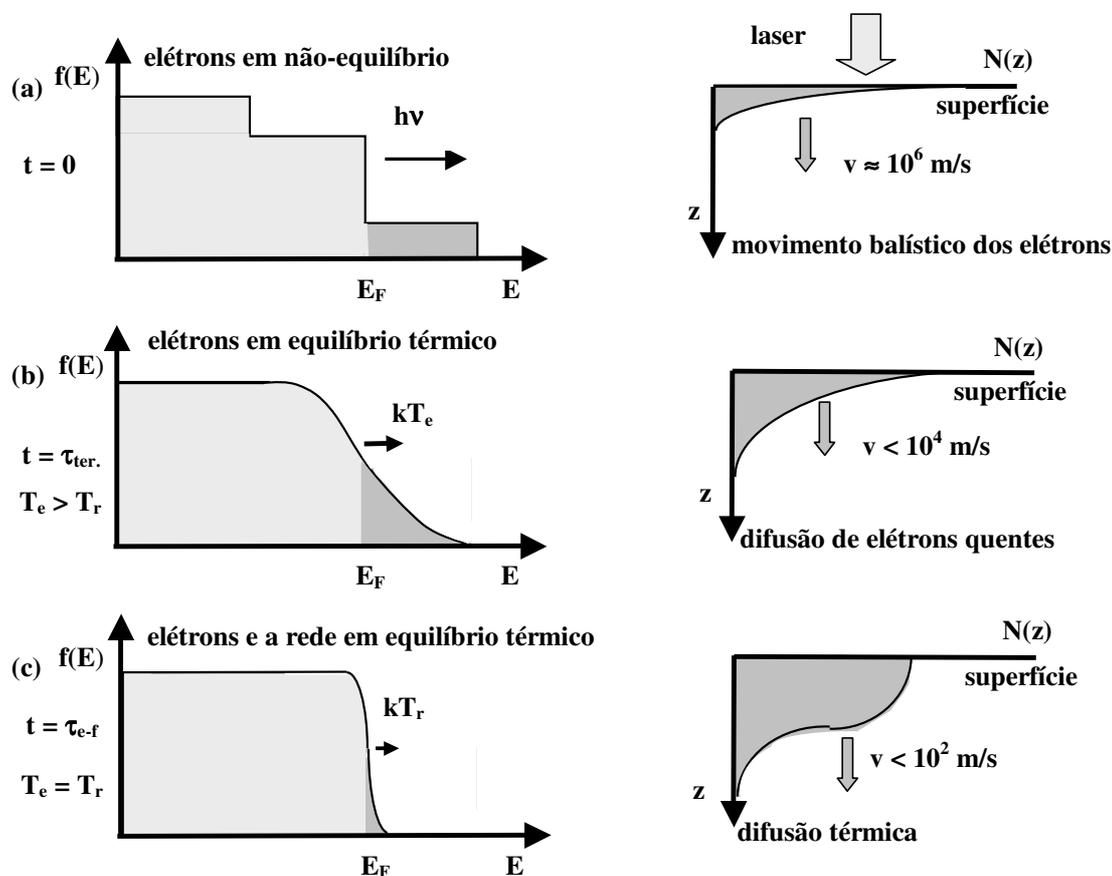


Figura 1.13: Três fases de relaxação dos elétrons opticamente excitados num metal. $f(E)$ é a distribuição de Fermi-Dirac e $N(z)$ é o número de elétrons em função de z . (a) Absorção de fótons, em $t = 0$, gerando elétrons fora do equilíbrio. Esses elétrons chegam a alcançar velocidades balísticas dentro da amostra. (b) Em $t = \tau_{ter.}$, os elétrons alcançam o equilíbrio através de colisões elétron-elétron; formando, assim, uma distribuição de Fermi com uma temperatura T_e . (c) Através do acoplamento elétron-fônon, os elétrons entram em equilíbrio com a rede em $t = \tau_{e-f}$, onde o transporte de energia ocorre via difusão térmica da rede.

(b) Os elétrons alcançam o equilíbrio térmico rapidamente, através de colisões elétron-elétron, atingindo uma distribuição de Fermi caracterizada por uma temperatura T_e . Nesta etapa do processo, os elétrons ainda não estão termalizados com a rede; logo, $T_e > T_r$, onde T_r é a temperatura da rede. Além disso, a capacidade calorífica do gás de elétrons é muito menor que o da rede, sendo possível que T_e atinja várias centenas de graus Kelvin acima da temperatura da rede. Devido a esse gradiente de temperatura o elétrons quentes irão difundir para regiões mais profundas da amostra, contudo com velocidades bem menores que a velocidade balística. O comprimento de

difusão é governado pelo acoplamento elétron-fônon que esfria o sistema eletrônico. Após a passagem do pulso de excitação, portanto, teremos um sistema fora do equilíbrio caracterizado por duas temperaturas, T_e e T_r . Todo esse processo de resfriamento eletrônico pode ser detectado pela técnica de excitação-sonda.

- (c) Podemos definir um terceiro intervalo de tempo no qual os elétrons e a rede alcançam o equilíbrio térmico. Neste caso o gradiente de temperatura é bem menor que no caso anterior, logo o transporte de calor da rede é bastante lento.

Para ilustrar a dinâmica eletrônica num metal, realizamos medidas de refletividade transiente no ouro, usando a técnica de excitação-sonda. O aparato experimental foi apresentado na Fig. 1.12 e comentado no início da seção 1.5. Os dois feixes, tanto o de excitação como o de sonda, possuem comprimento de onda $\lambda = 800$ nm (1.55 eV), abaixo da transição interbanda do ouro. Neste caso, a excitação ocorre somente através da absorção dos portadores livres sem qualquer perturbação na banda d . Na Fig. 1.14, mostramos o resultado deste tipo de medida. A transição interbanda no ouro, entre a banda d e o nível de Fermi corresponde a uma energia de 2.4 eV. Ou seja, bem acima da energia do fóton de excitação. O processo de resfriamento eletrônico é monitorado através da variação da refletividade do feixe de sonda, Fig. 1.14 (b). O pulso de excitação, como foi dito anteriormente, cria primeiramente uma distribuição não termalizada de elétrons que, em dezenas de femtossegundos, encontra um estado de quasi-equilíbrio com uma certa temperatura T_e . Vamos assumir que as interações elétron-elétron e fônon-fônon são rápidas o suficiente para manter um equilíbrio local para ambas as populações, a evolução deste sistema pode ser modelado por um par de equações diferenciais:

$$\begin{aligned} C_e(T_e) \frac{\partial T_e}{\partial t} &= -G(T_e - T_r) + H(z, t), \\ C_r(T_r) \frac{\partial T_r}{\partial t} &= G(T_e - T_r), \end{aligned} \quad (1.19)$$

onde C_e e C_r são as capacidades caloríficas eletrônica e da rede [$C_e(T_e) \ll C_r$], G é a constante de acoplamento elétron-fônon. O calor é injetado na população eletrônica através de um termo que está associado ao pulso de excitação $H(z, t)$.

A interpretação das medidas fica mais simples se as mudanças de temperatura forem pequenas, $\Delta T_e \ll T_0$, onde T_0 é a temperatura inicial da amostra ($\approx 300K$). Logo C_e é aproximadamente constante e a temperatura eletrônica decai exponencialmente com um

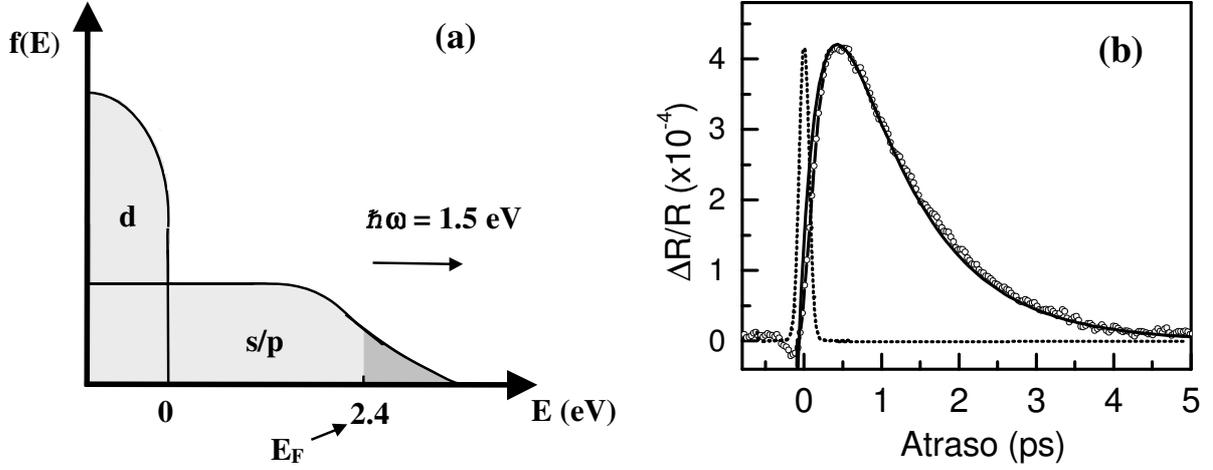


Figura 1.14: (a) Densidade de estados do ouro ($E_F = 2.4$ eV) para temperaturas elevadas. (b) Medida da refletividade transiente ($\Delta R/R$) num filme de 250 nm de ouro, círculos abertos. A linha pontilhada corresponde a autocorrelação do pulso, $\tau = 100$ fs. A linha sólida corresponde ao ajuste teórico (usando a Eq.(1.20)), com tempo de decaimento $\tau_e \approx 1.0$ ps.

tempo característico,

$$\tau_e = \frac{1}{[G(1/C_e + 1/C_r)]}. \quad (1.20)$$

O aquecimento da população eletrônica produz uma modificação na distribuição próxima à energia de Fermi (ver Fig. 1.14 (a)), alterando o espectro de absorção interbanda e conseqüentemente a parte real (ϵ_1) e imaginária (ϵ_2) da constante dielétrica da amostra. As modificações dependentes do tempo da função dielétrica são monitoradas pela refletividade transiente da amostra $\Delta R/R$ (ver Fig. 1.14 (b)), que são, em primeira aproximação, combinações lineares de $\Delta\epsilon_1$ e $\Delta\epsilon_2$.

A resposta transiente é caracterizada por um tempo de subida maior que a correlação cruzada entre os pulsos de entrada, seguido de um decaimento exponencial, em acordo com a evolução temporal da temperatura eletrônica descrita nas Eq.(1.19). Podemos considerar a função resposta como

$$h(t) = \Theta(t) \{ [1 - \exp(-t/\tau_{e-e})] \exp(-t/\tau_{e-f}) + \alpha \} \quad (1.21)$$

onde $\Theta(t)$ é uma função degrau unitária. O primeiro termo descreve a passagem da distribuição não termalizada do gás de elétrons até a formação da distribuição de Fermi via interações elétron-elétron, o tempo para isso ocorrer foi de $\tau_{e-e} = 400$ fs. O segundo termo descreve o resfriamento desta distribuição devido à interação elétron-fônon, o tempo

medido foi de $\tau_{e-f} = 1$ ps. Como podemos observar na Fig. 1.14 (b), o ajuste teórico descreve muito bem a dinâmica eletrônica.

O objetivo até aqui foi o de ilustrar o potencial da técnica de excitação-sonda no estudo da dinâmica eletrônica. Nos próximos dois capítulos, esta técnica será nossa principal ferramenta tanto no estudo na dinâmica eletrônica e magnética, assim como na geração e detecção de pulsos ultra-sônicos em filmes finos de NiFe/NiO.

Capítulo 2

Fenômenos Ultra-Rápidos em Filmes Finos de NiFe/NiO - Parte I: Dinâmica Eletrônica e Magnética

Neste capítulo aplicaremos a técnica de excitação-sonda, apresentada na seção 1.5 do capítulo 1, para estudar filmes finos magnéticos de NiFe/NiO. Este filme é uma bicamada ferromagnética/antiferromagnética que apresenta propriedades importantes para gravação magnética. Este capítulo será dividido em duas partes: na primeira aplicaremos a técnica de termo-modulação de femtossegundos para estudar a dinâmica eletrônica no filme de NiFe, observando a influência da segunda camada (filme de NiO ou o substrato de Si) no processo de resfriamento eletrônico. Na segunda e última parte trataremos de uma área que tem sido objeto de diversos estudos visando estabelecer os limites de tempo necessários para produzir modificações da magnetização, que é o efeito magneto-ótico num regime ultra-rápido. Através do efeito Kerr magneto-ótico resolvido no tempo é possível observar mudanças ultra-rápidas na magnetização em filmes magnéticos. O problema que estamos interessados é em separar as contribuições não-magnéticas e magnéticas das medidas realizadas nos filmes finos de NiFe/NiO para o melhor entendimento da dinâmica magnética ultra-rápida.

2.1 Introdução

Na última década, dois problemas da física têm sido alvos de vários trabalhos e discussões - a dinâmica eletrônica em metais e o efeito magneto-ótico ultra-rápido. Nos dois casos a técnica de excitação-sonda tem sido muito utilizada tanto para observação do

processo de relaxação dos elétrons quentes como para efeitos coerentes e incoerentes da magnetização, tudo isto em tempo real. Esses dois pontos serão tratados neste capítulo, envolvendo o estudo nas amostras magnéticas de NiFe/NiO.

Uma das grandes dificuldades que envolve a dinâmica eletrônica em materiais ferromagnéticos está relacionada à estrutura eletrônica dos metais de transição. Esses metais tem estados desocupados tanto na sua banda d como na banda s/p . Devido a este fato fica difícil determinar quais são as transições eletrônicas que estão sendo monitoradas por uma sonda óptica. No caso dos metais nobres, cuja banda d está totalmente preenchida, é muito mais simples construir uma teoria e escolher o comprimento de onda dos pulsos de bombeamento e sonda adequado para o monitoramento da dinâmica de ocupação eletrônica [14, 15, 16, 18, 19].

Neste capítulo estamos interessados em estudar a dinâmica eletrônica no filme de NiFe, que é basicamente uma liga de metais de transição. Na seção 2.3, que trata do problema da termo-modulação de femtossegundos, iniciamos o estudo com o tratamento utilizado na compreensão de metais nobres. Através da equação de Boltzmann e do modelo de duas temperaturas é possível compreender a dinâmica de relaxação eletrônica através das interações elétron-elétron e elétron-fônon. Após este tratamento inicial abordaremos o problema do NiFe de forma qualitativa. Nosso principal interesse, no entanto, concentra-se no processo de transporte de calor do metal (NiFe) para um isolante (NiO) e um semiconductor (Si).

A segunda parte deste capítulo trata do efeito magneto-óptico ultra-rápido. Nos últimos anos a física da dinâmica de spins e processos de inversão da magnetização em filmes finos tem sido de grande interesse tanto para física fundamental como para a indústria da gravação magnética. Dois tipos básicos de experimentos são realizados no estudo da dinâmica ultra-rápida de magnetização. O primeiro usa pulsos magnéticos curtos (poucos picossegundos) para excitar a precessão coerente de spin, acompanhando a direção de magnetização M numa escala de centenas de picossegundos [20, 21]. No segundo tipo, excitação com pulsos ópticos de femtossegundos é utilizada para o estudo de processos coerentes (rotação da magnetização [22, 23]) e incoerentes (variação da magnitude de M [24, 25, 26]).

Nos últimos anos, o grande problema em discussão é conhecer até que taxa de tempo pode ocorrer o processo de desmagnetização. Este tempo tem sido diminuído por recentes observações experimentais que mostram que o decaimento do sinal magneto-óptico

pode ocorrer em tempos menores que 50 fs. Entender este fenômeno não é somente de importância teórica mais também de grande significado tecnológico.

Na seção 2.4 daremos início a uma discussão envolvendo medidas de efeito Kerr magneto-óptico resolvido no tempo (TRMOKE): nosso principal objetivo é assegurar que nossas medidas de TRMOKE contenham informações apenas da dinâmica de magnetização, ou seja independente dos artefatos ópticos. Duas técnicas foram utilizadas nas medidas de TRMOKE para tentar subtrair os artefatos ópticos: uma utilizando a detecção diferencial, que mede efeitos magnéticos sobre a polarização do feixe de sonda e a detecção por dupla-modulação, que permite medir separadamente a rotação e a elipticidade do feixe de sonda refletido na amostra magnética. Nas duas técnicas encontramos um sinal bastante distinto dos sinais de termo-modulação, discutido na seção 2.3.

2.2 Filmes de NiFe/NiO

Nos últimos anos, os filmes de NiFe/NiO têm atraído uma grande atenção, não só do ponto de vista de fenomenologia física como também pela possível aplicação destes filmes em dispositivos de memória magnética de alta densidade. O principal interesse tem sido compreender o acoplamento que ocorre na interface entre a camada ferromagnética (FM) e antiferromagnética (AF). Devido a este acoplamento, o filme apresenta outras características relevantes, o mais notável sendo um deslocamento do ciclo da curva de histerese da camada em relação à origem por um valor de campo H_{eb} (campo de *exchange bias*) que depende da natureza da interface e um aumento do campo coercitivo H_c quando comparado com aquele mesmo filme FM sem o acoplamento (ver curva de histerese da Fig. 2.1).

2.2.1 Método de Deposição

Nesta seção descreveremos o método de fabricação dos nossos filmes finos magnéticos. Eles são produzidos pelo grupo de Magnetismo e Materiais do DF/UFPE que faz uso de uma máquina de deposição de filmes por *sputtering* da Balzers/Pfeiffer, modelo PLS 500. A deposição de filmes por *sputtering* tornou-se a tecnologia dominante, pelo fato dos filmes crescidos apresentarem alto grau de homogeneidade e suas propriedades serem relativamente fáceis de serem controladas. Propriedades tais como: espessura, composição, estrutura cristalina e morfologia superficial, podem ser reproduzidos em processos de

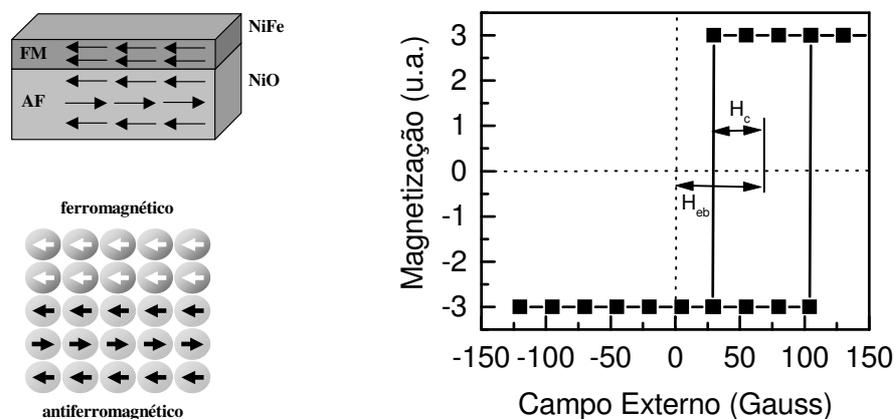


Figura 2.1: Bicamada ferromagnética/antiferromagnética de NiFe/NiO. Uma típica curva de histerese de um filme magnético com um campo de *exchange bias*.

produção em larga escala.

As idéias básicas por trás do processo de *sputtering dc* podem ser entendidas pelo sistema de deposição ilustrado na Fig. 2.2. A fonte de deposição (alvo) é o material a ser depositado. A câmara de vácuo é inicialmente bombeada para pressões da ordem de 10^{-7} Torr. Em seguida, a câmara é enchida com o gás de trabalho, usualmente argônio, até pressões de 10^{-3} a 10^{-2} Torr. Cria-se um plasma no espaço entre o alvo e o substrato pela aplicação de um potencial negativo de vários kV no alvo, enquanto o substrato é mantido aterrado. Desta forma os íons de Ar^+ são acelerados em direção ao alvo. O impacto dos íons de Ar arrancam da superfície os átomos do alvo, que são espalhados em direção ao substrato e são depositados sobre este por condensação, formando o filme.

Os filme de NiFe/NiO são preparados utilizando o *sputtering dc*, cuja pressão de base é 2.0×10^{-7} e a pressão do gás de argônio é de 3.4×10^{-3} Torr, na configuração de *sputtering* para cima, com o substrato a uma distância de 9 cm do alvo. A pureza dos alvos de NiFe e NiO é de 99.9% e do gás de Ar é de 99.999%. A camada de NiO (AF) é depositada numa substrato comercial de Si(001) após a limpeza com acetona e etanol em ultrasom. O substrato é mantido numa temperatura de 170°C e as taxas de deposição são de 1.6 A/s e 1.0 A/s para camada AF e FM, respectivamente. O filme de NiO foi orientado ao longo da direção (111), conforme determinado pela análise de raio-X na Fig. 2.3.

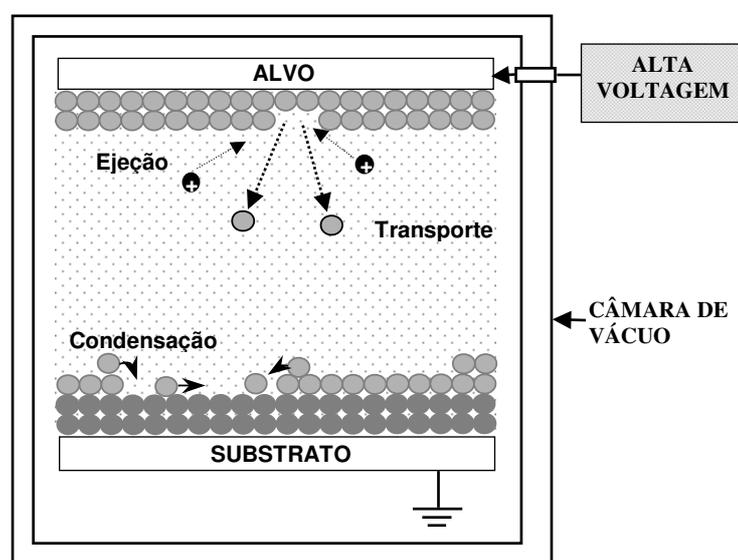


Figura 2.2: Diagrama do processo de deposição dos filmes de NiFe e NiO.

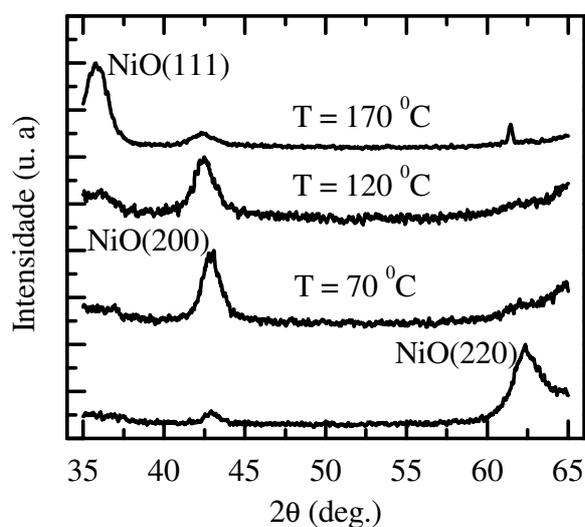


Figura 2.3: Espectro de raio-X num filme de NiO para diferentes temperaturas de deposição.

2.3 Termo-Modulação de Femtossegundos

Nesta seção aplicaremos a técnica de excitação-sonda descrita na seção 1.5 para estudar a dinâmica eletrônica em filmes de $\text{Ni}_{0.81}\text{Fe}_{0.19}$. Um pulso de luz de femtossegundos excita a distribuição eletrônica para fora do equilíbrio, sendo a termalização interna do gás de elétrons e a dinâmica de equilíbrio entre a rede e os elétrons (termalização externa)

monitorados, em tempo real, por um segundo pulso de sonda (ver seção 1.5). Neste caso, podemos dizer que estamos usando uma técnica de termo-modulação de femtossegundos.

A grande dificuldade de estudar sistemas envolvendo metais de transição e suas ligas, tanto para o cálculo de estrutura eletrônica quanto para o magnetismo, se deve ao fato da banda d desses metais não estar preenchida, ao contrário dos metais nobres como o cobre, a prata e o ouro (ver Fig. 2.4). No metais de transição é difícil determinar quais são as transições eletrônicas para uma dada excitação óptica, pois pode haver transições dentro da banda d ou da banda d para banda s e etc. No caso dos metais nobres, como a banda d está totalmente preenchida, é simples determinar os processos de transição inter ou intra-banda dependendo do comprimento de onda do pulso de sonda. Para o filme de NiFe, a dificuldade é ainda maior pois além de ser composto de metais de transição não temos informações importantes para o cálculo da dinâmica eletrônica (nível de Fermi, a constante de acoplamento elétron-fônon, a condutividade elétrica ...). No entanto,

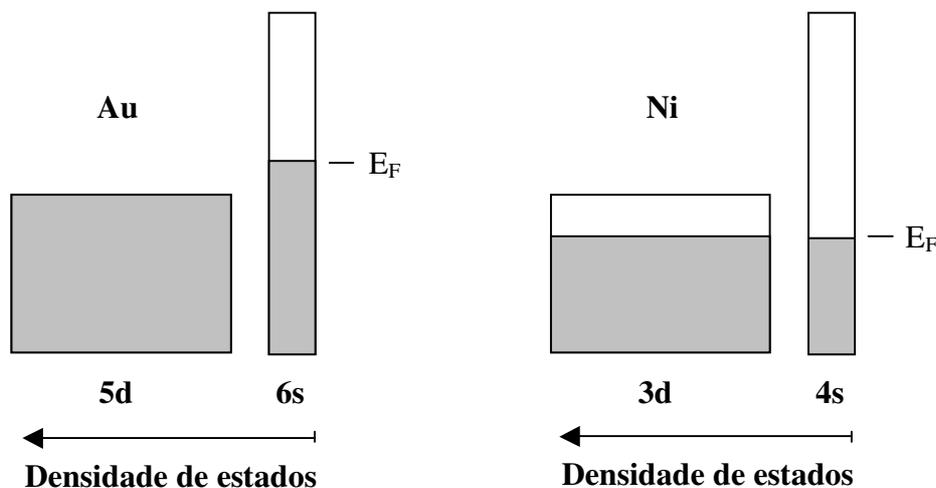


Figura 2.4: Diagrama de bandas de energia para um metal nobre (Au) e um metal de transição (Ni) no zero absoluto.

apesar destas dificuldades, atacaremos o problema da dinâmica eletrônica no filme de NiFe de forma qualitativa; mas antes disso, é importante conhecer o tratamento que descreve a dinâmica de termalização nos metais nobres e como ele pode ser adaptado para o nosso caso.

2.3.1 Equação de Boltzmann e o Modelo de Duas Temperaturas

Nesta seção vamos comentar o uso da equação de Boltzmann para compreender a dinâmica de ocupação eletrônica nos metais. O processo de resfriamento eletrônico pode ser entendido pelo diagrama da Fig. 2.5. Após a passagem de um pulso de femtossegundos, a energia dos elétrons é redistribuída através do espalhamento elétron-elétron (termalização interna) e transferida para a rede por interações elétron-fônon (termalização externa). A dinâmica de não-equilíbrio ocorre entre a foto-excitação e o momento em que o gás de elétrons atinge uma temperatura quente T_e de quase-equilíbrio, determinado por τ_{e-e} . Após o gás de elétrons atingir seu equilíbrio, o tempo τ_{e-f} corresponderia ao período de termalização entre os elétrons e a rede. Todo este processo de relaxação pode ser descrito usando a equação de Boltzmann (2.1):

$$\frac{df(\mathbf{k})}{dt} = \left. \frac{df(\mathbf{k})}{dt} \right|_{e-e} + \left. \frac{df(\mathbf{k})}{dt} \right|_{e-f} + I(\mathbf{k}, \mathbf{t}), \quad (2.1)$$

onde $f(\mathbf{k})$ é o número de ocupação do estado eletrônico \mathbf{k} e $I(\mathbf{k}, \mathbf{t})$ é a perturbação no gás de elétrons provocada pelo pulso de excitação.

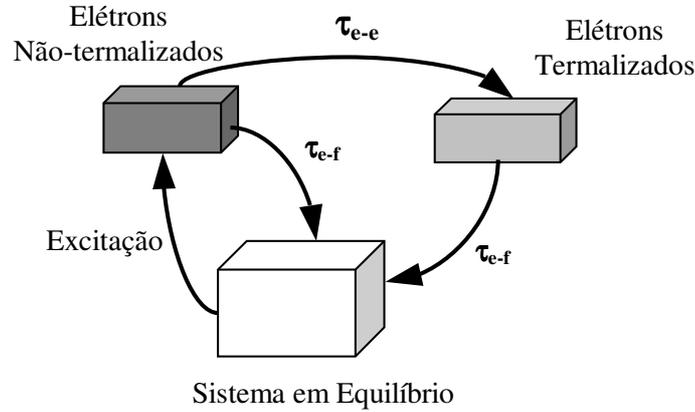


Figura 2.5: Esquema dos processos de termalização eletrônico através das colisões elétron-elétron e elétron-fônon.

A taxa de espalhamento eletrônico devido às colisões elétron-elétron pode ser escrita como a soma de dois termos que descrevem o espalhamento para dentro e fora do estado \mathbf{k} , respectivamente:

$$\left. \frac{df(\mathbf{k})}{dt} \right|_{e-e} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{k_1, k_2, k_3} \left\{ M^2(\mathbf{q})f(\mathbf{k}_2)f(\mathbf{k}_3)[1 - f(\mathbf{k}_1)][1 - f(\mathbf{k})]\delta_{\mathbf{k}}\delta_{\mathbf{E}} \right. \\ \left. - M^2(\mathbf{q})f(\mathbf{k})f(\mathbf{k}_1)[1 - f(\mathbf{k}_2)][1 - f(\mathbf{k}_3)]\delta_{\mathbf{k}}\delta_{\mathbf{E}} \right\} \quad (2.2)$$

onde $M(\mathbf{q})$ é a amplitude de espalhamento para uma troca de momento $\mathbf{q} = \mathbf{k} - \mathbf{k}_2 = \mathbf{k}_3 - \mathbf{k}_1$. $\delta_{\mathbf{k}}$ e δ_E garantem a conservação de momento e de energia: $\mathbf{k} + \mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_3 = 0$ e $E(\mathbf{k}) + E(\mathbf{k}_1) - E(\mathbf{k}_2) - E(\mathbf{k}_3) = 0$. No caso dos metais nobres, os elétrons de condução podem ser tratados como elétrons livres. Isso significa que podemos fazer a aproximação de que a interação elétron-elétron é descrita por um potencial de interação Coulombiano com uma blindagem eletrostática devido a nuvem de elétrons que preenchem a banda d

$$M(q) = \frac{e^2}{V\epsilon} \frac{1}{q^2 + k_0^2} \quad (2.3)$$

onde k_0 é o inverso do comprimento de blindagem. A taxa de colisão elétron-fônon pode ser aproximada por

$$\left. \frac{df(\mathbf{k})}{dt} \right|_{e-f} = \frac{[f_0(\mathbf{k}) - \mathbf{f}(\mathbf{k})]}{\tau_{e-f}}, \quad (2.4)$$

onde a pequena diferença entre a temperatura da rede inicial e final foi desprezada. τ_{e-f} é o tempo de termalização devido a interação elétron-fônon. Para encontrar a refletividade e a transmissão transiente em função do comprimento de onda do sonda devemos combinar essa cinética da distribuição eletrônica, calculada numericamente, com o fato que as variações na refletividade e da transmissão estão relacionadas a mudanças induzidas na parte real e imaginária das constantes dielétrica $\Delta\epsilon_1$ e $\Delta\epsilon_2$, respectivamente:

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{\partial \ln R}{\partial \epsilon_1} \Delta\epsilon_1 + \frac{\partial \ln R}{\partial \epsilon_2} \Delta\epsilon_2 \quad (2.5)$$

$$\frac{\Delta T}{T} = \frac{\partial \ln T}{\partial \epsilon_1} \Delta\epsilon_1 + \frac{\partial \ln T}{\partial \epsilon_2} \Delta\epsilon_2 \quad (2.6)$$

Através desse modelo é possível descrever com precisão a dinâmica eletrônica em metais nobres [15, 19]. Contudo é possível reduzir o tratamento dado pela equação de Boltzmann [Eq.(2.1)] a um modelo simples de equações de taxa, chamado de *modelo de duas temperaturas*. No modelo proposto por Anisimov et [27] temos um sistema físico dividido em duas temperaturas: uma assinalada ao gás de elétrons quentes termalizados (T_e) e outra para rede (T_r). O resfriamento dos elétrons se deve ao acoplamento elétron-fônon e além disso, o tempo de resfriamento pode ser reduzido por efeito difusivo. As duas equações acopladas que descrevem a troca de calor dos elétrons e da rede são:

$$C_e(T_e) \frac{\partial T_e}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(K_e \frac{\partial T_e}{\partial z} \right) - G(T_e - T_r) + P(z, t), \quad (2.7)$$

$$C_r \frac{\partial T_r}{\partial t} = G(T_r - T_e), \quad (2.8)$$

onde C_e e C_r são as capacidades caloríficas dos elétrons e da rede, e K_e é a condutividade térmica dos elétrons. O termo da fonte é dado por:

$$P(\vec{r}, t) = \frac{\alpha AI(x, y, t)e^{-\alpha z}}{(1 - e^{-\alpha d})} \quad (2.9)$$

A Eq.(2.9) descreve a energia absorvida pela amostra, sendo determinada pelo comprimento de penetração óptico α^{-1} , espessura do filme d e a fração de intensidade incidente $AI(\vec{r}, t)$, onde $A = (1 - R - T)$. R e T são a refletividade e a transmissão, respectivamente. As equações (2.7) e (2.8) são conectadas pelo termo proporcional à constante de acoplamento G e a diferença de temperatura entre os elétrons e a rede. Para filmes com espessuras menores que o comprimento balístico (livre caminho médio dos elétrons) a energia absorvida é homogêneamente distribuída através dos filmes; desta forma não há um gradiente de temperatura conduzindo a difusão dos elétrons quentes e o termo $\frac{\partial}{\partial z} (K_e \frac{\partial}{\partial z} T_e)$ da Eq.(2.7) pode ser desprezado. No ouro, por exemplo, o comprimento balístico é de $\Lambda(\text{Au}) = 117$ nm, enquanto para o níquel este comprimento é bem menor $\Lambda(\text{Ni}) = 11$ nm. Esta diferença se deve à maior densidade de estados eletrônicos no caso do níquel, como mostrado na Fig. 2.4. A dinâmica de não-equilíbrio também pode ser descrita no modelo de duas temperaturas é acrescentado uma equação diferencial relacionada à variação temporal da energia armazenada na distribuição não-termalizada [15].

2.3.2 Dinâmica Eletrônica em NiFe

Após o entedimento dos principais efeitos que contribuem para dinâmica eletrônica no metais, partimos para o estudo da dinâmica em filmes finos de NiFe. As medidas foram realizadas com um laser pulsado de Ti:safira usando a técnica de excitação-sonda descrita na seção 1.5 do capítulo 1. As amostras utilizadas foram filmes de $\text{Ni}_{0.81}\text{Fe}_{0.19}$ (10 e 30 nm)/NiO(87.5 nm) e $\text{Ni}_{0.81}\text{Fe}_{0.19}$ (10 e 30 nm) depositados sobre silício.

Resultados

A Fig. 2.6 (a) mostra duas medidas de refletividade transiente para a mesma fluência de excitação 5.3 mJ/cm^2 : o tempo de relaxação ou resfriamento é maior quando o filme de NiFe é depositado em NiO ($\tau_{rel.} = 500$ fs) se comparado com NiFe em Si ($\tau_{rel.} = 400$ fs). O segundo aspecto pode ser observado na Fig. 2.6 (b), que mostra a variação linear do tempo de relaxação com a fluência de excitação. As duas curvas apresentam inclinações diferentes: para o filme de NiFe/NiO a inclinação é maior que no filme de NiFe/Si; no

entanto, elas praticamente cruzam o mesmo ponto (≈ 200 fs) para fluência baixa. Para

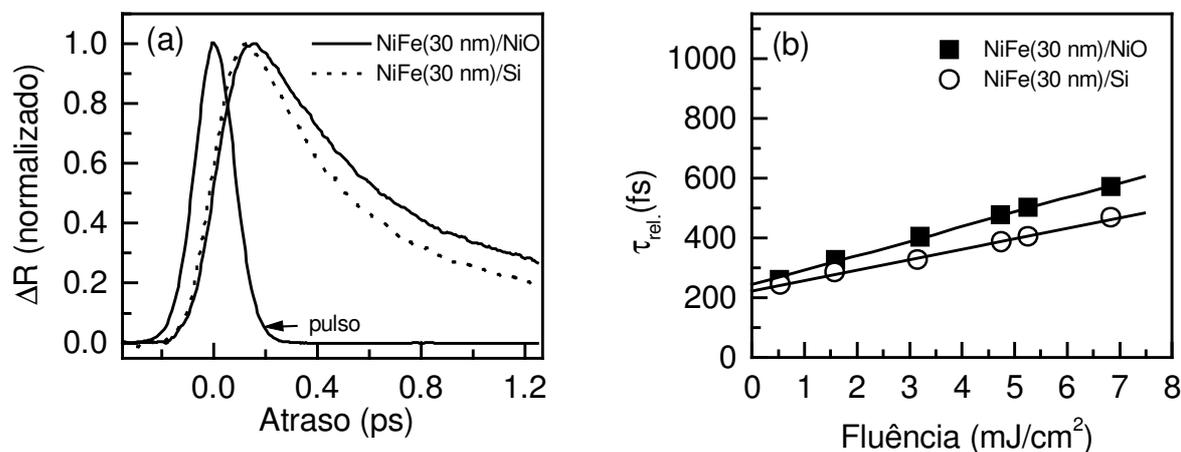


Figura 2.6: (a) Refletividade transiente num filme de NiFe(30 nm)/NiO(87.5 nm)/Si e NiFe(30 nm)/Si para uma fluência de $5.3 \text{ mJ}/\text{cm}^2$. (b) O tempo de relaxação eletrônico em função da fluência de excitação obtido das medidas do item anterior.

observar se esses efeitos dependiam da espessura do filme, realizamos medidas num filme de NiFe com menor espessura. Na Fig. 2.7 (a) para a mesma fluência da caso anterior ($5.3 \text{ mJ}/\text{cm}^2$), observamos uma diferença maior do tempo de relaxação entre o filme de NiFe/NiO ($\tau_{rel.} = 850$ fs) e NiFe/Si ($\tau_{rel.} = 450$ fs). Na Fig. 2.7 (b), observamos que a diferença de inclinação entre os filmes de NiFe/NiO e NiFe/Si aumentou ainda mais com a diminuição da espessura de NiFe. No entanto, as diferenças de inclinações dos filmes de NiFe/Si variaram pouco com a espessura de NiFe. Outro ponto importante é que para baixas fluências o cruzamento (≈ 200 fs) entre as duas inclinações praticamente não mudou com a espessura do filme de NiFe tanto sobre o NiO como sobre o Si.

Discussão

O fenômeno de transporte balístico eletrônico é bem compreendido no ouro (ver Fig. 1.13), onde foi observado que o transporte eletrônico diminui o tempo de relaxação eletrônico [28]. Neste caso, o transporte balístico ocorre numa velocidade de $\approx 10^6$ m/s; ou seja da mesma ordem de magnitude da velocidade de Fermi dos elétrons no ouro (1.4×10^6 m/s). Antes de continuar essa discussão, vale lembrar a definição da velocidade de Fermi. Tratamos os elétrons num metal dentro da aproximação de elétrons livres. Neste caso a

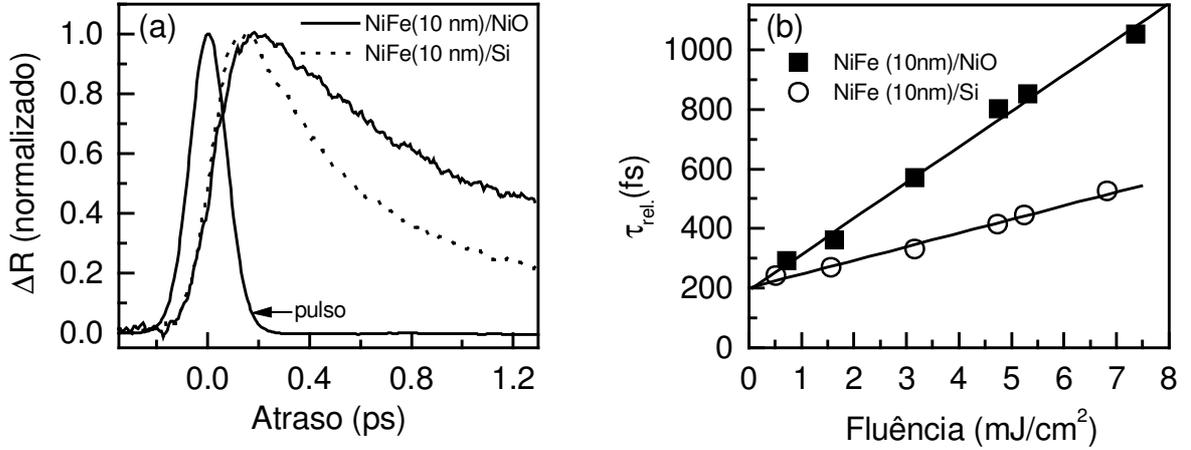


Figura 2.7: (a) Refletividade transiente num filme de NiFe(10 nm)/NiO(87.5 nm)/Si e NiFe(10 nm)/Si para uma fluência de 5.3 mJ/cm². (b) O tempo de relaxação eletrônico em função da fluência de excitação obtido das medidas do ítem anterior.

energia de Fermi para um sistema de N elétrons será dada por [29]:

$$E_F = \frac{\hbar k_F^2}{2m^*} = \frac{\hbar}{2m^*} \left(\frac{3\pi^2 N}{V} \right)^{2/3}. \quad (2.10)$$

Esta equação relaciona a energia de Fermi com a concentração eletrônica N/V . A massa efetiva do elétron m^* é inversamente proporcional da curvatura da banda eletrônica:

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{\hbar} \frac{d^2 E}{dk^2}. \quad (2.11)$$

Se a energia na banda varia pouco com o vetor de onda k , a massa efetiva será grande; isto é, $m^*/m \gg 1$ quando $d^2 E/dk^2$ for pequeno. Da Eq.(2.10) obtemos a velocidade de Fermi:

$$v_F = \sqrt{\frac{2E_F}{m^*}} = \frac{\hbar k_F}{m^*} = \frac{\hbar}{m^*} \left(\frac{3\pi^2 N}{V} \right)^{1/3}. \quad (2.12)$$

Nos metais de transição o cálculo da massa efetiva é mais complicado pois envolve elétrons da banda s/p e de outras bandas desocupadas; no níquel, por exemplo, há duas massas efetivas uma para a banda s e outra para banda d (ver Fig.2.4). Apesar disto há uma estimativa para a velocidade de Fermi no filme de *permalloy* NiFe, que é de aproximadamente 0.22×10^6 m/s [30], aproximadamente 6 vezes menor que a velocidade de Fermi do ouro. O livre caminho médio estimado para o NiFe é de aproximadamente $l = 4.6$ nm [31], o que dá um tempo entre as colisões eletrônicas de $t = l/v_F = 20$ fs. Podemos estimar também o tempo de escape destes elétrons balísticos do filme de NiFe

para segunda camada, conhecendo a espessura da amostra ($t_{escap.} = L/v_F$). Para o filme de NiFe(10 nm) o tempo de escape é de ≈ 45 fs, menor que a largura temporal do nosso pulso (≈ 100 fs). É sabido que os óxidos são utilizados em sistemas microeletrônicos como um isolante, por exemplo, num filme MOS, que é um filme composto metal-óxido-semicondutor. No caso do contato metal-semicondutor (NiFe/Si) a barreira de potencial eletrônica é menor, pois as funções trabalho do Ni é 5.3 eV [32] e do Fe (4.7 eV) estão próximas da função trabalho do Si (4.5 eV).

Além dos processos discutidos anteriormente com relação à dinâmica eletrônica (interações elétron-elétron e elétron-fônon) acreditamos que o entendimento dos nossos resultados pode está relacionado ao transporte difusivo e ao transporte balístico eletrônico do filme de NiFe para o NiO e o Si. Nos dois casos estamos tratando de um sistema não-linear, cujo acúmulo de calor é proporcional a fluência do feixe de excitação. Assim como foi observado nos metais nobres, esse acúmulo resulta em tempos maiores para o resfriamento eletrônico. Esta é uma consequência direta do alto número de ocupação que bloqueia os estados eletrônicos relevantes para processo. No entanto, a contribuição devido ao transporte eletrônico depende da segunda camada. Na Fig. 2.7(a), para o filme de NiFe/NiO (metal-isolante), o tempo de resfriamento é maior o que pode ser devido ao transporte eletrônico, que é uma via de escape do calor, sofre o efeito da barreira eletrônica criada pelo NiO, enquanto que no contato metal-semicondutor (NiFe/Si), os elétrons não sofrem tanto o efeito da barreira.

Outro ponto importante que reforça nossa tese de que a segunda camada (NiO ou Si) está influenciando a dinâmica eletrônica no NiFe é a dependência da inclinação ($\tau_{rel.}$ X Fluência) com a espessura do filme de NiFe. Para o filme de NiFe/NiO, o efeito da barreira criada pelo óxido é menor quando o filme de NiFe é de 30 nm, pois nesta espessura, 6.5 vezes maior que o livre caminho médio, a quantidade de elétrons balísticos que alcançarão a camada de NiO será bem menor que no caso do NiFe (10 nm).

Um dos principais problemas de entender a dinâmica eletrônica é determinar se o mecanismo de transporte está relacionado aos elétrons da banda d (numerosos e pesados) ou os elétrons de banda s/p (escassos e leves). Devemos lembrar que, para uma excitação óptica, existem três possibilidades de transições: transições intrabanda d , transições intrabanda s/p , e transições interbanda $d \rightarrow s/p$. Devido à alta densidade de estados na banda d , acreditamos que este seja o principal canal de excitação. Isto é consistente com o fato que o elétrons pesados da banda d devem contribuir pouco ao transporte balístico.

Desta forma, para baixas fluências, o tempo de relaxação deve ser o mesmo para qualquer espessura. Este fato foi observado em nossas medidas já que, para baixas fluências, o tempo de relaxação (≈ 200 fs) é o mesmo para qualquer espessura e é independente da segunda camada (ver Figs. 2.6(b) - 2.7(b)).

Para mostrar que as dinâmicas eletrônicas do NiO e do Si são distintas do NiFe, realizamos medidas de termo-modulação nas duas amostras separadamente, conforme mostrado na Fig. 2.8. A Fig. 2.8 (a) mostra a medida de termo-modulação no NiO, que apresenta uma dinâmica completamente distinta do NiFe. Além disso, a dinâmica continua a mesma para baixas e altas fluências. No Si, a dinâmica de relaxação é extremamente lenta, muito diferente da dinâmica rápida observada no filme NiFe/Si. Essas medidas comprovam que as propriedades ópticas do filme de NiFe não foram modificadas pela presença da segunda camada.

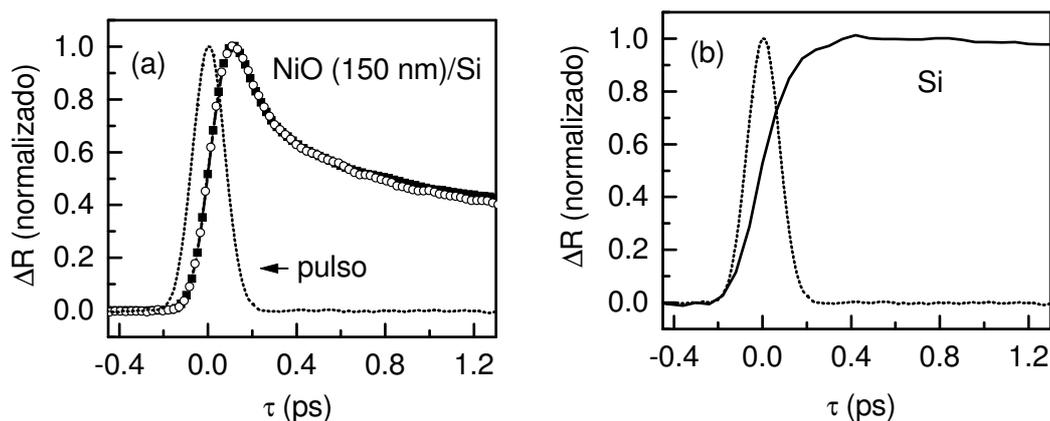


Figura 2.8: Refletividade transiente: (a) no filme de NiO(150 nm)/Si para duas fluências diferentes (5.8 mJ/cm^2 [quadrados fechados] e 0.5 mJ/cm^2 [círculos abertos]); (b) no substrato de silício para fluência de 5.8 mJ/cm^2 .

Concluimos, portanto, que o transporte de elétrons tem um papel fundamental para o sistema NiFe/Si, enquanto que os elétrons, no filme de NiFe/NiO, são impedidos de escapar, resultando num processo de resfriamento lento.

2.4 Efeito Kerr Magneto-Óptico Resolvido no Tempo (TRMOKE)

Nesta última seção apresentaremos resultados experimentais que podem contribuir para o entendimento do efeito magneto-óptico ultra-rápido. As medidas de efeito Kerr

magneto-óptico resolvido no tempo (TRMOKE - *time-resolved magneto-optical Kerr effect*) foram realizadas em filmes finos de $\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}$ (20 nm)/NiO. Nosso interesse é separar o que de fato é dinâmica de magnetização da dinâmica de termalização discutida na seção anterior. Para isto, utilizamos duas técnicas distintas de TRMOKE: uma por detecção diferencial e outra por dupla modulação. Antes disso, no entanto, é importante compreender o efeito Kerr magneto-óptico (MOKE) linear.

2.4.1 Efeito Kerr Magneto-Óptico (MOKE)

Em 1888, o físico inglês John Kerr foi o primeiro a observar o efeito magneto-óptico que leva o seu nome. Quando a luz linearmente polarizada é refletida numa superfície de um meio magnetizado, sofre um giro na sua polarização e torna-se elíptica. Kerr percebeu que tanto a rotação como a elipticidade da luz são linearmente dependentes da magnetização M da amostra; desta forma, o MOKE (*Magneto-Optical Kerr Effect*) tornou-se um técnica eficiente de monitoramento óptico do estado de magnetização. O mecanismo físico do efeito Kerr é idêntico ao do efeito Faraday, sendo que o primeiro está ligado à reflexão e o segundo à transmissão da luz na amostra.

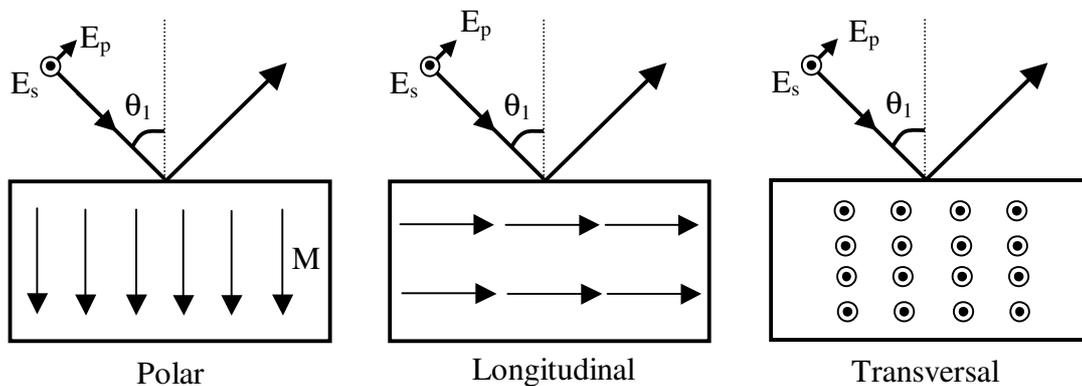


Figura 2.9: Diagrama do experimento de MOKE linear nas três configurações possíveis: polar, longitudinal e transversal.

O efeito Kerr pode ser analisado em condições gerais distintas, com a direção da magnetização da amostra arbitrariamente orientada com relação ao plano do feixe de luz. Contudo, as três configurações apresentadas na Fig. 2.9 são as mais utilizadas. Quando a magnetização M é perpendicular à superfície da amostra, o fenômeno observado é chamado de efeito Kerr *polar*. No nosso caso estaremos estudando o efeito Kerr *longitu-*

dinal, onde a magnetização é paralela a superfície e ao plano de incidência.

O efeito magneto-óptico é melhor compreendido em termos do tensor dielétrico ϵ do meio no qual ocorre a interação entre a luz e o campo magnético aplicado (ou a magnetização interna do meio). Considerando uma configuração arbitrária da magnetização, o tensor dielétrico de um meio isotrópico pode ser descrito na seguinte forma:

$$\epsilon = \begin{pmatrix} \epsilon_q & -iQ\epsilon_q m_p & iQ\epsilon_q m_L \\ iQ\epsilon_q m_p & \epsilon_q & -iQ\epsilon_q m_t \\ -iQ\epsilon_q m_L & iQ\epsilon_q m_t & \epsilon_q \end{pmatrix} \quad (2.13)$$

onde ϵ_q é independente da magnetização e Q é uma quantidade complexa chamada de vetor de Voigt [33], característica de cada meio. Essa constante pode ser definida como $Q_0 e^{-iq}$. A magnitude de Q_0 é proporcional à magnetização M , e q é a fase. Para frequências ópticas a permeabilidade magnética μ é igual a 1, não sendo necessário tratá-la tensorialmente. Podemos estudar a permissividade para cada uma das três configurações do efeito Kerr: polar ($m_p = 1, m_L = m_t = 0$), transversal ($m_t = 1, m_L = m_p = 0$) e longitudinal ($m_L = 1, m_p = m_t = 0$).

A luz linearmente polarizada, ao ser refletida num meio magnético, sofrerá uma rotação na sua polarização pelo fato do tensor permissividade ter elementos diferentes de zero fora da diagonal. Essa rotação contém informação a respeito da magnetização do material. É importante, portanto, calcular como a luz é afetada por estes elementos. Para isso calculamos os coeficientes de Fresnel, a partir das equações de Maxwell:

$$\vec{E} = \vec{E}_0 e^{i(\vec{k}_0 \cdot \vec{r} - \omega_0 t)} \quad (2.14)$$

$$\vec{H} = \vec{H}_0 e^{i(\vec{k}_0 \cdot \vec{r} - \omega_0 t)} \quad (2.15)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{E} = -\frac{\mu}{c} \cdot \frac{\partial \vec{H}}{\partial t} \quad (2.16)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{H} = -\frac{\overset{\leftrightarrow}{\epsilon}}{c} \cdot \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \quad (2.17)$$

Tomando-se o rotacional da Eq.(2.16), substituindo na Eq.(2.17) chegamos na seguinte expressão:

$$\left(k^2 \cdot I - \vec{k}\vec{k} - k_0^2 \overset{\leftrightarrow}{\epsilon} \right) \cdot \vec{E} = 0 \quad (2.18)$$

onde I é a matriz identidade, k_0 é o vetor de onda no vácuo e o vetor de onda no meio pode ser escrito como:

$$\vec{k} = n \frac{\omega}{c} (\sin\theta_2 \hat{y} + \cos\theta_2 \hat{z}) \quad (2.19)$$

onde o índice de refração é um número complexo $n = n_0 + i\kappa$ e θ_2 é o ângulo de refração na amostra. Para cada configuração obtemos os campos refletidos e refratados e o índice de refração em função da constante magneto-óptica. Desta forma, determinamos os coeficientes de Fresnel. Usando as condições de contorno, chegamos à matriz de reflexão para uma superfície magnética qualquer [33]:

$$\begin{pmatrix} E_p^r \\ E_s^r \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} r_{pp} & r_{ps} \\ r_{sp} & r_{ss} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_p \\ E_s \end{pmatrix} \quad (2.20)$$

onde

$$r_{pp} = \frac{n \cos \theta_1 - \cos \theta_2}{n \cos \theta_1 + \cos \theta_2} + iQ \frac{n \cos \theta_1 \sin \theta_2 m_t}{(n \cos \theta_1 + \cos \theta_2)^2} \quad (2.21)$$

$$r_{ps} = iQ \frac{n \cos \theta_1 (m_L \sin \theta_2 + m_p \cos \theta_2)}{(n \cos \theta_1 + \cos \theta_2)(\cos \theta_1 + n \cos \theta_2) \cos \theta_2} \quad (2.22)$$

$$r_{sp} = -iQ \frac{n \cos \theta_1 (m_L \sin \theta_2 - m_p \cos \theta_2)}{(n \cos \theta_1 + \cos \theta_2)(\cos \theta_1 + n \cos \theta_2) \cos \theta_2} \quad (2.23)$$

$$r_{ss} = \frac{\cos \theta_1 - n \cos \theta_2}{\cos \theta_1 + n \cos \theta_2} \quad (2.24)$$

No caso do material ser não-magnético, $Q = 0$, os coeficientes de Fresnel reduzem-se ao de uma superfície ar-metal, como seria de se esperar. Com $Q \neq 0$ os coeficientes fora da diagonal da matriz passam a induzir uma rotação do vetor polarização do campo elétrico.

Para a medida de MOKE utilizamos o esquema de detecção diferencial mostrada na Fig. 2.10. Sem a presença do campo magnético externo, utilizamos uma placa de meia onda com um polarizador *Glan Thompson* para dividir o feixe de sonda em duas intensidades iguais nos detetores. À medida que o campo é aplicado o vetor de polarização será modificado levando a uma variação de sinal dependente da magnetização. Desta forma, obtemos as curvas de histerese da Fig. 2.11. Supondo que a magnetização é longitudinal e que a luz incidente tem apenas componente p , a luz refletida terá as seguintes componentes (ver Eq.2.20):

$$\begin{aligned} E_p^r &= r_{pp} E_p^i \\ E_s^r &= r_{sp} E_p^i. \end{aligned} \quad (2.25)$$

Os campos nos detectores A e B são, respectivamente:

$$E_A = \frac{\sqrt{2}}{2}(E_p^r + E_s^r) \quad e \quad E_B = \frac{\sqrt{2}}{2}(-E_p^r + E_s^r). \quad (2.26)$$

Para o MOKE linear medimos a diferença de intensidade que será

$$\Delta S = |E_A|^2 - |E_B|^2 \propto Re [E_p^r E_s^r] \propto Re [r_{pp}^* r_{sp}] = Re [r_{pp}^* ZQ], \quad (2.27)$$

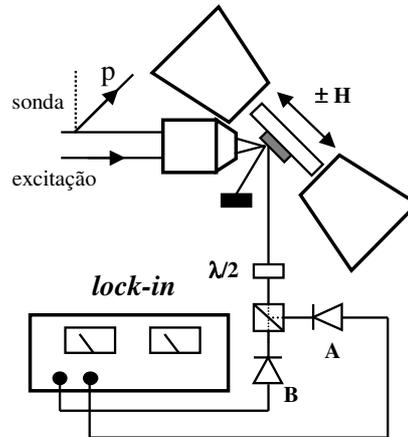


Figura 2.10: Diagrama da medida de MOKE (sem a presença do pulso de excitação) e de TRMOKE usando detecção diferencial.

onde r_{pp} é o fator de Fresnel dada pela Eq.(2.21) independente da magnetização Q , já que $m_t = 0$ nesta configuração, e $Z = r_{sp}/Q$.

Em nossos experimentos utilizamos o feixe de sonda do laser de Ti:safira, modulado pelo *chopper* e detectado por foto-detetores ligados ao amplificador *lock-in*, que por sua vez mede a diferença de intensidade ΔS . As curvas da magnetização em função do campo externo aplicado são mostradas na Fig. 2.11. No primeiro caso, o campo magnético externo está paralelo à magnetização do filme de NiFe (eixo fácil¹) onde as duas curvas de histerese estão em duas condições diferentes: sem a presença do feixe de excitação (linha pontilhada) e com o feixe de excitação (linha cheia). Sem o feixe de excitação a curva de histerese é similar à curva da Fig. 2.1(b), apresentando um campo de *exchange bias* de 25 Gauss devido ao acoplamento dos filmes de NiFe/NiO. Com o feixe de excitação, seja para atrasos positivos ou negativos, a curva de histerese não apresenta mais o campo de *exchange* como também o campo coercivo diminuiu. Isso se deve ao efeito térmico que desacopla a interação entre as duas camadas FM/AF. Desta forma, em todas as medidas que iremos realizar de TRMOKE o efeito do campo de *exchange* não estará presente.

¹No filme há uma direção preferencial para magnetização, essa direção é chamada de eixo fácil. Enquanto a direção perpendicular é chamada de eixo duro. A direção desses eixos é determinada por propriedades intrínsecas do filme.

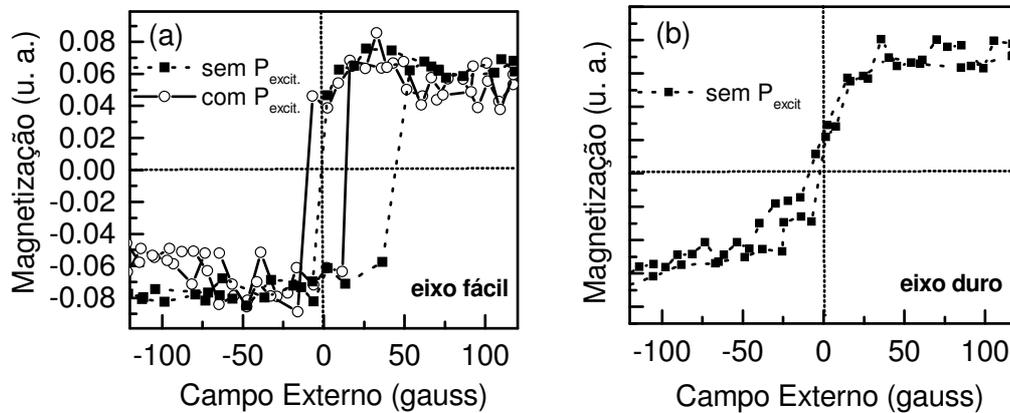


Figura 2.11: MOKE linear numa amostra de NiFe(20 nm)/NiO(87.5 nm)/Si: (a) o campo externo está na direção do eixo fácil, onde é observado a presença do campo de *exchange bias* de 25 Gauss na ausência do feixe de excitação (quadrados); com o feixe de excitação, o campo de *exchange* desaparece (círculos). (b) o campo está na direção do eixo duro, perpendicular ao campo de *exchange*.

2.4.2 TRMOKE com Detecção Diferencial

Nesta seção apresentamos resultados de efeito Kerr magneto-óptico resolvido no tempo num filme de NiFe. Neste método utilizamos a técnica similar à de excitação-sonda para observar a dinâmica da magnetização. O aparato experimental é similar ao do MOKE linear, exceto pela presença do pulso de excitação cujo atraso relativo ao pulso de sonda é controlado. Nosso interesse é observar como o pulso de excitação afeta a magnetização em função do tempo de atraso.

Nos experimentos de TRMOKE, na escala de poucos picossegundos, compreende-se que há uma desmagnetização no instante que os dois pulsos estão superpostos temporalmente (independente da potência) e que a recomposição de M ocorre à medida que o atraso relativo entre os pulsos aumenta. É possível dividir o processo da reversão da magnetização em três partes: primeiro o aumento na temperatura eletrônica e da rede provoca uma desmagnetização. Isso conseqüentemente diminui o campo coercivo H_c [34], e no nosso caso, o campo de *exchange bias* H_{ex} . Posteriormente, o processo de re-magnetização começa a depender do sentido do campo externo aplicado. Finalmente, a amostra esfria e todos os parâmetros do filme magnético retornam a seus valores iniciais. Ou seja, tanto a diminuição da temperatura como o campo externo induzem efeitos de re-magnetização.

Neste tipo de experimento há uma grande dificuldade em separar as contribuições

não-magnéticas das contribuições magnéticas. Para entender a razão disto, considere o caso inicial de MOKE linear, onde o sinal obtido pelo sonda sem a presença do pulso de excitação é dado pela Eq.(2.27):

$$\Delta S \approx \text{Re} [\beta Q] , \quad (2.28)$$

sendo β o elemento que contém as contribuições não-magnéticas da amostra. Em presença do pulso de excitação haverá modificação tanto em β como na magnetização Q para qualquer campo magnético externo positivo ou negativo sobre a amostra, isto é:

$$\begin{aligned} \delta(\Delta S_+) &\approx \delta \{ \text{Re} [\beta Q_+] \} = \text{Re} [(\delta\beta)Q_+ + \beta(\delta Q_+)] , \\ \delta(\Delta S_-) &\approx \delta \{ \text{Re} [\beta Q_-] \} = \text{Re} [(\delta\beta)Q_- + \beta(\delta Q_-)] , \end{aligned} \quad (2.29)$$

onde $\delta\beta$ e δQ_{\pm} são as variações induzidas pelo pulso de excitação não-magnética e magnética, respectivamente. Subtraindo as variações induzidas pelo pulso de excitação, a dinâmica de magnetização seria dado pela Eq.(2.30):

$$\begin{aligned} \text{Sinal} &\approx \delta[\Delta S_+ - \Delta S_-] \\ &\approx \text{Re} \{ (\delta\beta)[Q_+ - Q_-] + \beta[\delta Q_+ - \delta Q_-] \} . \end{aligned} \quad (2.30)$$

Pela Eq.(2.30), verificamos que a dinâmica do sinal observado depende tanto do campo externo (ou magnetização da amostra) como da variação da magnetização provocada pela presença do pulso de excitação. No entanto ainda temos a variação não-magnética ($\delta\beta$) induzida pelo pulso de excitação que também está presente. Isto significa que através dos coeficientes de Fresnel não é possível separar estas duas contribuições. Observaremos nos nossos experimentos esta mesma dificuldade.

Para este experimento, o comprimento de onda escolhido para o feixe de sonda foi de 400 nm, já que neste comprimento de onda houve maior sensibilidade com a magnetização. O comprimento de onda do feixe de excitação permanece em 800 nm. Antes de realizarmos as medidas de TRMOKE, fizemos uma medida de refletividade transiente, como mostrado na Fig. 2.12(a). Os oscilações mostradas na figura são pulsos acústicos gerados pelo filme de NiFe que serão analisados no capítulo 3. O importante é saber que estas oscilações estão ligadas à propagação de um pulso acústico e as modificações que o mesmo produz no índice de refração, ou seja é um efeito independente da magnetização. Essa medida é importante para comparação com as medidas de TRMOKE, que em princípio deveria dar informações apenas sobre a dinâmica da magnetização.

As medidas de TRMOKE estão mostradas na Fig. 2.12(b) para diferentes valores de campo magnético externo. Como podemos observar, ainda estão presentes as oscilações acústicas, significando que ainda não foi possível separar o efeito magnético do efeito óptico. No entanto, fica evidente que esta nova dinâmica é diferente da dinâmica eletrônica

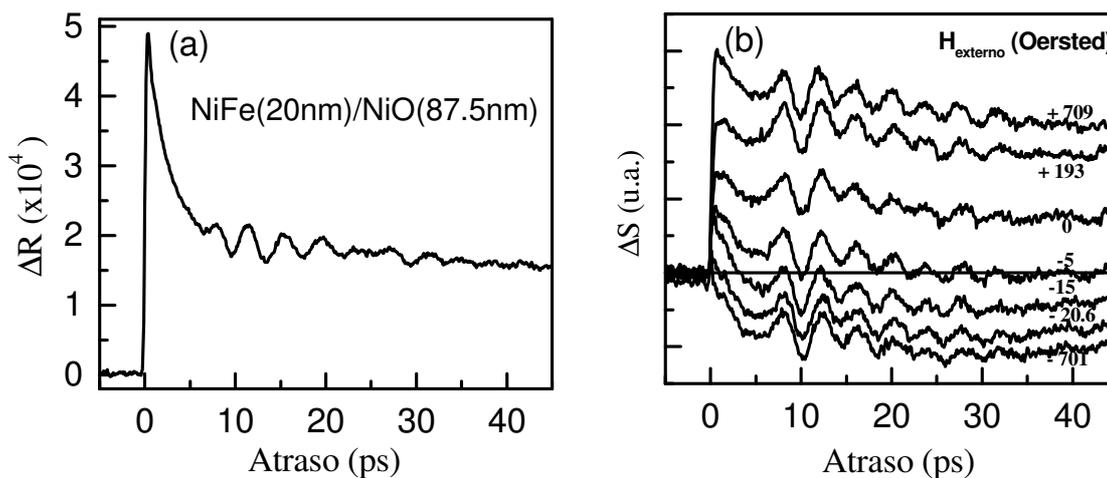


Figura 2.12: (a) Refletividade transiente num filme de NiFe(20 nm)/NiO(87.5 nm)/Si com $\lambda_{\text{sonda}} = 400$ nm. (b) TRMOKE utilizando a detecção diferencial para diferentes valores do campo externo aplicado.

quando comparamos as medidas com o sinal típico de excitação-sonda, mostrado na Fig. 2.12(a).

Usando a Eq.2.30, tentaremos extrair a contribuição puramente magnética da contribuição não-magnética subtraindo de todos os sinais o sinal para $H = -5$ Oersted, pois este sinal mais se aproxima de $\Delta S = 0$, onde o efeito magnético deveria ser próximo de zero. Os resultados deste procedimento estão apresentadas na Fig. 2.13. Nestas novas curvas não há mais a presença das oscilações devido ao pulso acústico. Como a magnitude dos pulsos acústicos deve ser independente do campo magnético aplicado, isso é uma comprovação que esta contribuição não-magnética foi realmente subtraída. Além disso, a dinâmica é muito diferente da dinâmica eletrônica apresentada na Fig. 2.12(a). No entanto, ainda não é possível afirmar que nestas medidas os efeitos ópticos, independentes da magnetização, foram totalmente subtraídos. Contudo, podemos considerar que o sinal é basicamente devido à magnetização usando argumentos da Ref. [26] de 2002. Neste artigo há um tratamento empírico num filme ferromagnético de CoPt_3 , cujo resultado mostra que a variação relativa do vetor de Voigt (δQ) é aproximadamente 10 vezes maior que os elementos da diagonal do tensor dielétrico [ver Eq.(2.13)]. No nosso caso, a ausência dos

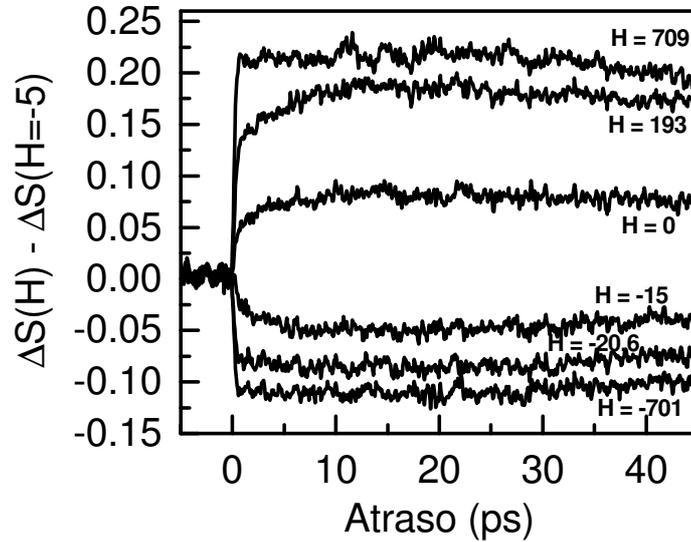


Figura 2.13: Subtração das curvas da Fig. 2.12 (b) com relação a curva com $H_{externo} = -5$ Oersted.

pulsos acústicos, que também está contido em $(\delta\beta)$, poderia ser visto com uma assinatura de que os efeitos não-magnéticos são desprezíveis comparados com a magnetização.

Na próxima seção vamos utilizar uma outra técnica que pretende discriminar as contribuições térmicas das contribuições magnéticas.

2.4.3 TRMOKE com Dupla Modulação

Em vista da dificuldade de termos certeza da origem do sinal observado, uma nova configuração foi introduzida para investigar o que ocorre alguns femtossegundos após a excitação. Nesta configuração é possível medir, separadamente, o comportamento da rotação e da elipticidade do campo refletido.

Neste novo experimento de TRMOKE foi utilizado a configuração da Fig. 2.14. Além do feixe de excitação ser modulado pelo *chopper* (frequência de 90 Hz), o feixe de sonda também é modulado (frequência de 50 KHz) por um modulador fotoelástico (PEM - *photoelastic modulator*). No nosso caso utilizamos a “configuração 0°” onde o ângulo do PEM e do analisador são $\alpha_{PEM} = \alpha_{analiz.} = 0^\circ$ em relação ao plano de incidência do feixe na amostra. Há ainda um polarizador orientado a 45° antes do PEM; desta forma, o luz de sonda deve incidir na amostra ora com polarização circular a esquerda, ora com a direita numa frequência de 50 KHz. O comprimento de onda do feixe de sonda foi de 800

nm. As intensidades *dc* (V_{dc}) e os sinais em 50 KHz (V_{1f}) e 100 KHz (V_{2f}) são medidos por um fotodetector e dois amplificadores *lock-in* em série.

Nosso interesse é medir a rotação ou a elipticidade separadamente. Da expressão (2.24) é possível escrever os campos refletidos em termos da rotação complexa da polarização, Ψ :

$$E_p^r = E_p^i \cos \Psi \quad E_s^r = E_p^i \sin \Psi \quad (2.31)$$

onde

$$\Psi = \Psi' + i\Psi'' \quad (2.32)$$

Ψ' é a rotação e Ψ'' a elipticidade.

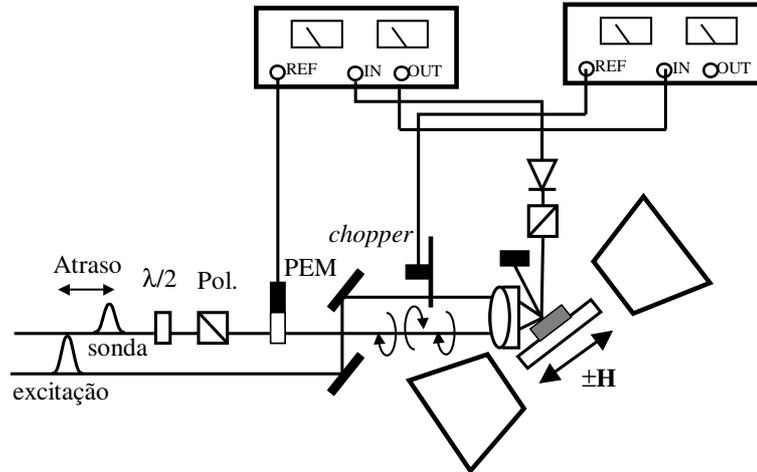


Figura 2.14: Diagrama do experimento de TRMOKE usando dupla modulação.

É possível mostrar, teoricamente, que os sinais medidos são:

$$\frac{V_{1f}}{V_{dc}} = C_1 \Psi'' \quad (2.33)$$

$$\frac{V_{2f}}{V_{dc}} = C_2 \Psi' \quad (2.34)$$

onde $C_n = J_n(A_0)$, J_n é a função de Bessel de ordem n e A_0 é a amplitude de retardo do PEM, que está relacionada a diferença do índice de refração $n_x(t)$ e $n_y(t)$ do PEM.

Infelizmente neste tipo de medida o sinal é muito sensível à polarização da luz, sendo crucial que o ângulo do analisador esteja na mesma orientação do PEM. Tivemos problemas com a reprodutibilidade das nossas medidas, além disso não conseguimos obter

nenhum sinal com o comprimento de onda em 400 nm, devido à péssima relação sinal-ruído. Apesar destas dificuldades obtemos a elipticidade do sinal de TRMOKE para o comprimento de onda em 800 nm, como é possível observar na Fig. 2.15. Descontando a pequena diferença de sinal nos primeiros ps, o sinal de TRMOKE com dupla modulação ($\lambda = 800$ nm) é muito semelhante ao sinal obtido no TRMOKE com detecção diferencial ($\lambda = 400$ nm). Além disso, a variação da magnetização é independente do comprimento de onda do sonda, isto reforça o fato que estamos observando um sinal sem contribuições não-magnéticas com uma dinâmica distinta das medidas de termo-modulação, discutidas na seção 2.3.

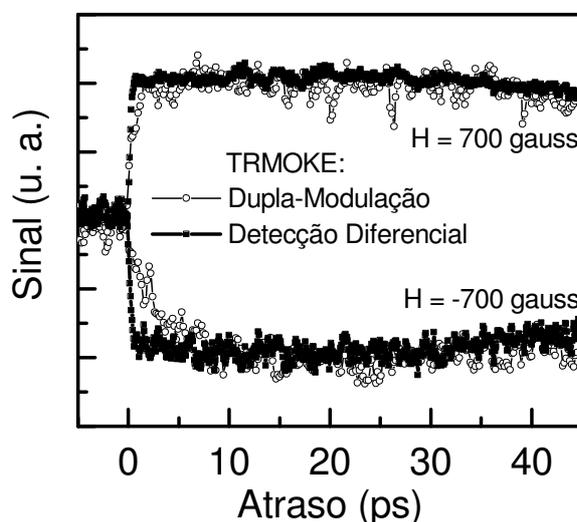


Figura 2.15: Comparação entre a medida de TRMOKE com dupla modulação e detecção diferencial.

Neste capítulo apresentamos resultados experimentais de dinâmica de resfriamento eletrônico em filmes finos de NiFe para diferentes espessuras e substratos. Nossos resultados indicam que o transporte de elétrons tem um papel fundamental para o sistema NiFe/Si, enquanto que os elétrons, no filme de NiFe/NiO, são impedidos de escapar, resultando num processo de resfriamento lento. Outro ponto observado aqui foram as medidas experimentais da dinâmica magnetização em filmes de NiFe/NiO. Através de duas técnicas distintas encontramos semelhanças entre as dinâmicas de magnetização, um caminho importante para separar as contribuições não-magnéticas das magnéticas. Nosso objetivo foi apresentar uma dinâmica de magnetização que fosse independente dos artefatos ópticos (não-magnéticos), mas a causa desta dinâmica ultra-rápida estar fora do escopo desta tese.

Capítulo 3

Fenômenos Ultra-Rápidos em Filmes Finos de NiFe/NiO - Parte II: Geração de Pulsos Ultra-Sônicos

A técnica de geração e detecção de ondas ultra-sônicas utilizando pulsos ultra-rápidos de luz tem sido bastante utilizada tanto na determinação de propriedades ópticas e mecânicas como na determinação da espessura de filmes finos. Neste capítulo serão apresentados resultados experimentais utilizando a técnica de excitação-sonda resolvida no tempo para excitar e detectar pulsos acústicos em filmes de NiFe/NiO depositados em silício. Foram observadas mudanças significativas quando o comprimento de onda do pulso sonda varia de 800 para 400 nm. As curvas de dispersão para NiO e o silício foram obtidas pela relação entre o comprimento de onda e o período de oscilação do pulso acústico detectado. Realizamos também medidas para diversas espessuras destes filmes para melhor compreensão do problema. Com o valor da velocidade do som foi possível determinar a espessura de diferentes filmes de NiO. Também será discutido aqui o tratamento teórico utilizado para simular nossos resultados experimentais.

3.1 Introdução

Nas últimas décadas foi extraordinário o avanço na fabricação de dispositivos eletrônicos cada vez menores e eficientes. O maior exemplo desta revolução tecnológica é sem dúvida o chip de computador. Num chip, há uma enorme seqüência de filmes metálicos, onde tanto a espessura como a uniformidade é de fundamental importância para o bom funcionamento do dispositivo. Filmes com 5 nm de espessura, no entanto, são difíceis de

serem medidos experimentalmente; sendo muito comum, numa linha de produção, o sacrifício de alguns chips, cortando e observando lateralmente, para estimar as espessuras daqueles chips que serão utilizados. A partir de 1986 [35], a geração e detecção de pulso sonoros, através de pulsos ultracurtos de um laser, tornou-se uma técnica poderosa para medir espessuras e propriedades ópticas de filmes finos simples ou de multicamadas com grande precisão, sem a destruição dos mesmos.

Antes de tudo, é interessante lembrar que a idéia de medir distâncias, através do som, é bem antiga. O morcego, por exemplo, emite pulsos ultra-sônicos (200KHz) para, através de seus ecos, detectar insetos. Da mesma forma, são bem antigos os experimentos que usam pulsos ultra-sônicos. Um método usual para medir a velocidade do som num sólido ou num líquido é o uso de um transdutor fixado numa das faces da amostra. Neste transdutor há um gerador de RF, que gera freqüências numa faixa de 1-1000 MHz. A onda de som gerada percorre uma volta entre as faces paralelas da amostra. Cada vez que o eco incide na placa, um sinal elétrico é gerado e conseqüentemente amplificado e gravado. Através do intervalo de tempo entre os ecos pode-se encontrar a velocidade do som; e conseqüentemente, pela relação de amplitude destes ecos, a atenuação ultra-sônica. No entanto, quando se trata de medir espessuras muito finas esta técnica eletrônica tem enorme limitação, sendo possível, no máximo, medir poucos milímetros. Hoje, com os lasers de femtossegundos, é possível gerar pulsos sonoros com freqüências que variam de centenas de GHz [36] até poucos THz [37]. Esses pulsos são bastante úteis para determinar a espessuras de amostras ultrafinas (poucos nanômetros).

O primeiro passo para geração de um pulso acústico, fazendo uso de um laser de femtossegundos, envolve a absorção de um pulso de excitação (*pump*), geralmente através de uma transição eletrônica intrabanda ou interbanda num metal, onde a luz tem um comprimento de penetração pequeno. O pulso de excitação cria uma distribuição espacial não uniforme de elétrons quentes, determinada pelo coeficiente de absorção da amostra. Como observado no Capítulo 2, dentro de poucos picossegundos o excesso de energia do sistema eletrônico é transferido para a rede via acoplamento elétron-fônon. Como conseqüência, um forte gradiente de temperatura é criado, originando uma dilatação que se propaga dentro da amostra (pulso acústico). Este pulso acústico produz mudanças tanto na parte real como na parte imaginária da constante dielétrica, que serão detectadas pelo pulso de sonda. O sinal é detectado como uma mudança na refletividade da amostra e, como veremos adiante, depende fortemente do comprimento de onda do pulso de sonda.

No caso dos pulsos acústicos serem transmitidos a filmes posteriores, os quais possuem diferentes impedâncias acústicas, outros pulsos secundários são criados e refletidos nestas interfaces. Neste caso, há um grande interesse no entendimento das várias reflexões e transmissões desses pulsos acústicos em filmes multicamadas para análises de distribuições eletrônicas, diagnósticos não destrutivos (espessuras, propriedades ópticas e acústicas,...), avaliação de microestruturas e nanoestruturas nestes filmes [38, 36, 39]. Contudo, ainda há interesse no estudo de amostras espessas. Recentemente foi medida a relação de dispersão longitudinal em amostras de alguns milímetros de espessura de silício e germânio [40]. Em outro exemplo foi possível a geração de sólitons acústicos através de uma não-linearidade na amostra [41].

Neste capítulo apresentamos experimentos de geração e detecção de pulsos acústicos nos filmes de NiFe/NiO sobre silício [42]. O filme de NiFe funciona como um transdutor, onde o pulso de excitação é absorvido. No filme de NiO observaremos batimentos entre um pequeno número de modos acústicos vizinhos. No experimento foi usado o comprimento de onda fundamental (800 nm) e o segundo harmônico (400nm) de um laser pulsado de Ti:safira. Com isto foi possível observar a dependência do acoplamento piezo-óptico com o comprimento de onda, tanto no filme de NiO como no substrato de Si. Variando o comprimento de onda do pulso de sonda em torno de 400 nm obtivemos a curva de dispersão do índice de refração do NiO e do Si.

3.2 Geração e Detecção do Pulso Acústico

3.2.1 Geração

Quando um pulso de luz incide na superfície de uma amostra absorvedora, são produzidos elétrons numa temperatura maior que a temperatura da rede. Estes elétrons, durante a troca de energia com a rede, perdem seu excesso de energia que, por outro lado, leva a criação de campos de tensão e deformação devido à expansão térmica da rede. Esses campos são determinados pela distribuição inicial de temperatura que tem essencialmente a mesma forma da distribuição de energia do campo de luz. Desprezando a difusão eletrônica, que tem importância apenas nas primeiras centenas de femtossegundos, e assumindo que a dependência espacial da densidade de energia depositada na amostra tem a forma $e^{-z/\xi}I(x, y, t)$, onde o plano $(x, y, 0)$ define a superfície da amostra, podemos escrever a mudança na temperatura como

$$\Delta T(x, y, z)dxdy = \frac{(1-R)}{C_e\xi}e^{-z/\xi}dxdy \int_{\tau} dt I(x, y, t), \quad (3.1)$$

onde R é a refletividade, ξ o comprimento de absorção do material para um considerado comprimento de onda, τ é a duração do pulso e C_e é o calor específico por unidade de volume. $I(x, y, t)$ é a densidade de energia que induz um pequeno gradiente de energia no plano $(x, y, 0)$ que, por sua vez, leva à geração de uma deformação cujas componentes paralelas à superfície, podem ser desprezadas.

Integrando a Eq.(3.1) sobre as coordenadas espaciais, chegamos à distribuição de temperatura inicial:

$$\Delta T(z, t = 0) = (1-R) \frac{Q}{C_e A \xi} e^{-z/\xi}, \quad (3.2)$$

onde Q é a energia total depositada na amostra por um único pulso e A é área superficial iluminada pelo campo de luz, que é muito maior comparada com o comprimento de absorção e a espessura do filme, L . Esta mudança na distribuição de temperatura cria um pulso de tensão (*stress pulse*) que desloca-se na direção longitudinal z . Este pulso é calculado conhecendo a contribuição impulsiva (ΔZ_z) sobre a tensão Z_z (ver apêndice A) nos pontos do espaço e do tempo onde a temperatura está variando:

$$\Delta Z_z = -\gamma C_e \frac{\partial T}{\partial t} \Delta t = -\gamma C_e \Delta T, \quad (3.3)$$

onde γ é o parâmetro de Grüneisen e é dado $\gamma = -3\gamma\Omega B/C_e$, onde Ω é o coeficiente de expansão térmico e B o *bulk modulus* (ver apêndice A). Para o caso em que o perfil

do gradiente de temperatura é definido pela penetração da luz na amostra, inicialmente o pulso de tensão pode ser decomposto em duas componentes de mesma magnitude e forma. A primeira propaga-se na direção contrária à interface sem nenhuma mudança na forma e a segunda até a interface mudando de sinal com a reflexão, dependendo das impedâncias relativas das interfaces. Este processo pode ser visualizado na Fig. 3.1. A distribuição desta dilatação adquire a forma apresentada na Fig. 3.1(b), que na verdade é o pulso acústico, $\eta(z, t)$, que depende apenas da direção z e do tempo. Este pulso é definido como

$$\eta = \frac{\partial w(z, t)}{\partial z}, \quad (3.4)$$

onde $w(z, t)$ é o deslocamento na direção z (apêndice A). Na presença da contribuição térmica junto ao pulso de tensão formado, a relação tensão-deformação usual

$$Z_z = (\lambda + 2\mu) \frac{\partial w(z, t)}{\partial z} = (\lambda + 2\mu)\eta, \quad (3.5)$$

passa a ser

$$Z_z = (\lambda + 2\mu)\eta + \Delta Z_z = (\lambda + 2\mu)\eta - \gamma C_e \Delta T, \quad (3.6)$$

onde λ é a constante de Lamé e μ é conhecida como *rigidez*, essas constantes definem as propriedades mecânicas do sólido. É comum encontrar [35] a Eq.(3.6) em termos da relação de Poisson ν e do *bulk modulus* (apêndice A), isto é

$$Z_z = 3 \frac{1 - \nu}{1 + \nu} B \eta - 3B\Omega \Delta T(z). \quad (3.7)$$

Da Eq.(A.14), temos que a equação de movimento deve ser

$$\rho \frac{\partial^2 w}{\partial t^2} = \frac{\partial Z_z}{\partial z} \quad (3.8)$$

ou

$$\rho \frac{\partial^2 w}{\partial t^2} = 3 \frac{1 - \nu}{1 + \nu} B \frac{\partial^2 w}{\partial z^2} - 3B\Omega \frac{\partial \Delta T(z)}{\partial z}. \quad (3.9)$$

Podemos interpretar o segundo termo da equação de movimento como uma fonte relacionada ao calor depositado pela luz do feixe no filme. Resolvendo as equações de elasticidade (3.4), (3.7) e (3.8), utilizando a condição inicial de que a deformação é zero em todo o espaço e que a tensão Z_z é sempre zero na superfície $z = 0$, chegamos à equação do pulso acústico:

$$\eta(z, t) = -\frac{(1 - R) Q \Omega}{2A \xi C_e} \frac{1 + \nu}{1 - \nu} e^{-|z - vt|/\xi} \text{sgn}(z - vt), \quad (3.10)$$

onde a velocidade longitudinal do som é dada por

$$v^2 = 3 \frac{1 - \nu B}{1 + \nu \rho} \quad (3.11)$$

A largura espacial do pulso acústico é de aproximadamente 2ξ (10-30 nm). É importante notar que a largura temporal do pulso óptico (≈ 100 fs) não tem papel importante na forma ou no comprimento do pulso acústico gerado, pois durante o tempo τ_p que a luz está sendo absorvida o pulso acústico move-se numa distância ($v\tau_p < 1$ nm) muito menor que sua largura espacial 2ξ . O pulso acústico, então, propagará até ser refletido na interface

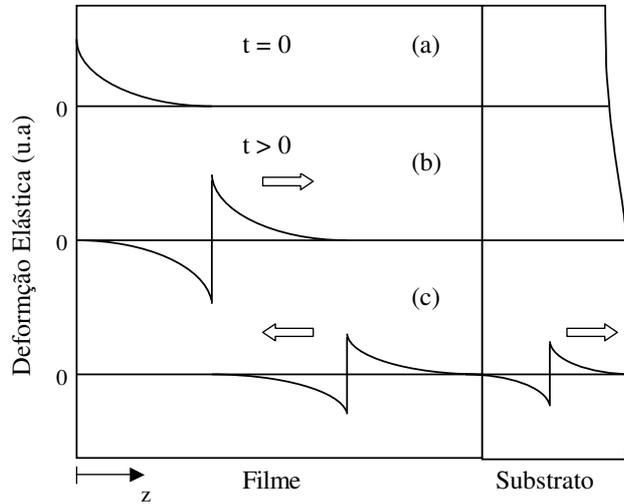


Figura 3.1: Dependência espacial da deformação elástica para diferentes tempos. A geração ocorre para $t = 0$.

filme-substrato para novamente sofrer outra reflexão na primeira interface ar-filme, como mostrado na Fig. 3.1(c). Logo o pulso acústico pode ser escrito como

$$\eta(z, t) = \frac{\Omega r}{\xi} \left[e^{-|z+vt|/\xi} \text{sgn}(z+vt) + e^{-|z-vt|/\xi} \text{sgn}(z-vt) \right] \quad (3.12)$$

onde r é o coeficiente de reflexão das ondas longitudinais da interface filme-substrato e Ω contém todas as constantes físicas que governam a absorção do pulso de excitação. Ainda na Fig. 3.1(c) é possível observar outra onda gerada no substrato e que também será observada nos nossos resultados experimentais.

3.2.2 Detecção

No nosso esquema de detecção, Fig. 3.2, foi utilizado um pulso de sonda óptico atrasado temporalmente para medir a mudança provocada pelo pulso acústico na refletividade.

Esta variação, ΔR , ocorre devido às constantes ópticas do filme serem alteradas com a propagação da onda sonora. Ou seja,

$$\Delta n(z, t) = \frac{\partial n}{\partial \eta} \eta(z, t), \quad (3.13)$$

$$\Delta \kappa(z, t) = \frac{\partial \kappa}{\partial \eta} \eta(z, t), \quad (3.14)$$

onde $\Delta n(z, t)$ e $\Delta \kappa(z, t)$ são as variações da parte real e imaginária do índice de refração complexo, respectivamente. A parte imaginária κ está relacionada ao comprimento de absorção ($\xi = \alpha^{-1} = c/2\omega\kappa$). Para obter a variação na refletividade do pulso de sonda, consideramos o campo elétrico em incidência normal:

$$E^i = E_0 e^{i(k_0 z - \omega t)}, \quad (3.15)$$

logo as ondas refletidas e transmitidas serão geradas

$$E^{(r)} = r_0 E_0 e^{i(-k_0 z - \omega t)} \quad (3.16)$$

$$E^{(t)} = t_0 E_0 e^{i(k_0 z - \omega t)}, \quad (3.17)$$

onde os coeficientes de reflexão e transmissão são

$$r_0 = \frac{k_0 - k}{k_0 + k} = \frac{1 - n - i\kappa}{1 + n + i\kappa} \quad (3.18)$$

$$t_0 = \frac{2k_0}{k_0 + k} = \frac{2}{1 + n + i\kappa}. \quad (3.19)$$

k_0 e k são vetores de onda no vácuo e no filme, respectivamente. Para calcular a mudança na refletividade devido ao pulso acústico devemos resolver as equações de Maxwell dentro do filme levando em consideração que as propriedades ópticas variam com a posição. É preciso, portanto, resolver a Eq.(3.20):

$$\frac{\partial^2 E}{\partial z^2} = -\frac{\omega^2}{c^2} [\epsilon + \Delta\epsilon(z, t)] E(z), \quad (3.20)$$

onde ϵ é a constante dielétrica do filme sem a presença do pulso acústico, e está relacionada a n e a κ através de

$$\epsilon = (n + i\kappa)^2 \quad (3.21)$$

e $\Delta\epsilon(z, t)$ é a mudança em ϵ causada pelo pulso acústico

$$\Delta\epsilon(z, t) = 2(n + i\kappa) \left(\frac{\partial n}{\partial \eta} + i \frac{\partial \kappa}{\partial \eta} \right) \eta(z, t) \quad (3.22)$$

Para compreender melhor o papel do pulso acústico na reflexão do campo de sonda, vamos supor que só existe uma posição d depois da interface na qual há uma alteração na constante dielétrica, isto é

$$\Delta\epsilon(z, t) = F\delta(z - d) . \quad (3.23)$$

A onda transmitida dentro do filme sofrerá uma reflexão devido a esta descontinuidade. Da Eq. (3.20) é possível encontrar o coeficiente de reflexão

$$r_1 = \frac{ik_0^2}{2k}F. \quad (3.24)$$

Parte desta onda refletida atravessa a interface, portanto, a onda total refletida é dada por

$$E^{(r)} = (r_0 + t_0 r_1 t_1 e^{2ikd}) E_0 e^{i(-k_0 z - \omega t)} \quad (3.25)$$

onde t_1 é o coeficiente de transmissão do filme para o ar, ou seja

$$t_1 = \frac{2k}{k_0 + k} \quad (3.26)$$

Se considerarmos agora o caso geral, onde $\Delta\epsilon(z, t)$ é arbitrário, o coeficiente de reflexão para o feixe de sonda será

$$r = r_0 + \frac{ik_0^2}{2k} t_0 t_1 \int_0^\infty dz e^{2ikz} \Delta\epsilon(z, t) \equiv r_0 + \Delta r \quad (3.27)$$

O sinal medido é dado pela variação da refletividade

$$\Delta R = |r_0 + \Delta r|^2 - |r_0|^2 . \quad (3.28)$$

Na Eq. (3.27) o fator de fase óptica é $2kz = (4\pi n_{sonda}/\lambda_{sonda})z$, sendo λ_{sonda} o comprimento de onda e n_{sonda} o índice de refração para o comprimento de onda do pulso sonda. Dentre as componentes de Fourier do pulso acústico, este fator de fase irá selecionar o modo que satisfaça a condição de Bragg

$$2k = q, \quad (3.29)$$

onde $q = v_s/2\pi\nu$ é o vetor de onda do fônon longitudinal, v_s a velocidade do som e ν é a frequência de oscilação do pulso acústico. Desta forma o sinal observado pelo feixe de sonda terá um período de oscilação dado por

$$\tau = \frac{1}{\nu} = \frac{\lambda_{sonda}}{2n_{sonda}v_s} \quad (3.30)$$

A expressão acima permite determinar o índice de refração se a velocidade do som é conhecida ou vice versa.

A amostra que utilizamos para o estudo da geração e detecção de fônons acústicos está ilustrada na Fig. 3.2. A camada de NiFe faz o papel do transdutor que lança o pulso acústico nas camadas subsequentes. Para uma amostra com mais de uma camada após

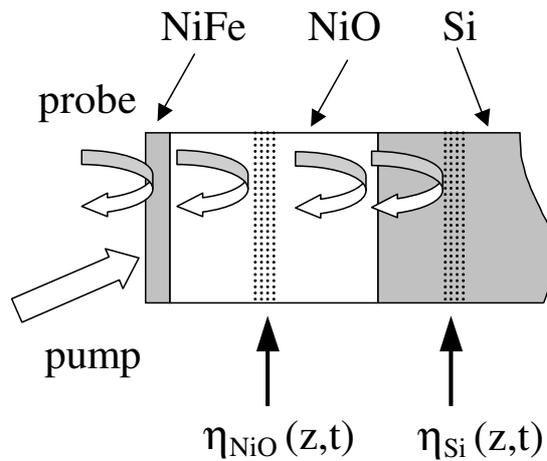


Figura 3.2: Diagrama da medida de excitação-sonda num filme bicamada de NiFe/NiO. Com o feixe sonda detectamos tanto a onda propagando-se no filme de NiO como no substrato de silício.

o transdutor, tanto os processos de excitação e detecção serão afetados, já que ocorrem múltiplas reflexões da luz nas interfaces e nos pulsos acústicos [39]. No tratamento apresentado aqui, múltiplas reflexões não serão consideradas, pois seus efeitos são reduzidos pela absorção do filme NiO, que não é tão pequena. As variações da reflexão podem ser separadas da seguinte forma: (Fig. 3.2)

$$\Delta r = \Delta r_{NiO} + \Delta r_{Si} , \quad (3.31)$$

onde Δr_{NiO} é a contribuição do filme e Δr_{Si} contém informação sobre o pulso acústico dentro do substrato. A contribuição do pulso acústico no filme transdutor NiFe não terá influência na refletividade transiente. Isto ocorre no caso dele ser fino o bastante para que o pulso de sonda não seja totalmente absorvido. Quando o filme é suficientemente espesso, a luz não chega ao NiO e ao Si, e o resultado é semelhante ao descrito na introdução, onde todas as componentes de Fourier da onda acústica e seu eco são detectados.

Como visto na Eq.(3.29), o vetor de onda $q = 2k$ é selecionado. Apesar da absorção do pulso de sonda não ser pequena, ela não impede que o pulso de sonda chegue até

o Si. Tanto no filme de NiO como no substrato de Si, a refletividade transiente será determinada por seus respectivos índices de refração e velocidades do som.

Como a espessura L do NiO é pequena, tanto as componentes de Fourier propagantes e contrapropagantes de pulso acústico devem ser considerados,

$$\eta(z, t) = \sum_{q>0} \{ \eta_q^+ \exp[-i(\omega_q t - qz)] + \eta_q^- \exp[-i(\omega_q t + qz)] + cc \} \quad (3.32)$$

onde η_q^\pm são as amplitudes complexas de Fourier e a frequência é dada por $\omega_q = qv_s$. Introduzindo a equação acima mais a Eq.(3.22) na Eq.(3.27) obtemos

$$\Delta r(t) \propto \Theta(t) e^{i\varphi} \sum_{q>0} A(q) \{ F(k, q) - F(k, -q) \} \sin(\omega_q t) , \quad (3.33)$$

onde φ é uma fase que depende das amplitudes relativas da mudanças provocadas na parte real e imaginária da constante dielétrica, $\Delta\epsilon = \Delta\epsilon_1 + i\Delta\epsilon_2$; e $A(q)$ é uma amplitude que depende de η_q^\pm . Para pulsos acústicos curtos comparados ao tempo de uma volta no filme, $A(q)$ é uma função larga e suave. $F(k, q)$ é a função filtro, dada por:

$$F(k, \pm q) = \frac{\exp[i(2k \pm q)L] - 1}{i(2k \pm q)} , \quad (3.34)$$

sendo a largura de banda do filtro inversamente proporcional ao comprimento da amostra: $\Delta q \propto 1/L$. A largura de banda do laser (Δk) tem pouca influência desde que $\Delta k \ll \Delta q$ (isso também é discutido na seção A.3).

A análise de Fourier, apresentada acima, pode ser aplicada na detecção de pulsos acústicos numa amostra absorvedora, sendo que, para isto, o vetor de onda deve ser considerado uma quantidade complexa. Em conseqüência o caminho óptico efetivo diminui e a função filtro é alargada. O sinal da refletividade é mais localizado no tempo porque mais frequências acústicas são detectadas pelo pulso de sonda.

O espaçamento espectral entre os modos acústicos detectados aumenta para amostras finas, sendo possível observar o batimento de diferentes modos. Este regime é diferente se comparado com a maioria dos experimentos que usam filmes longos e transparentes, nele abre-se à possibilidade de detectar as fases relativas e relações entre as mudanças provocadas pelo pulso acústico sobre $\Delta\epsilon_1$ e $\Delta\epsilon_2$.

Nas próximas seções serão apresentados resultados em diversas situações: na primeira delas, o transdutor (NiFe) será espesso o suficiente para não permitir a passagem do feixe de sonda, sendo detectado, portanto, a variação provocada pelo pulso acústico e

seu eco no filme de NiFe. Na segunda situação, onde o filme de NiFe é fino o suficiente para transmitir o pulso de sonda, serão observadas as variações provocadas pela passagem do pulso acústico no filme de NiO e no substrato de Si. Na terceira e última parte, são mostrados os resultados de simulações teóricas ajustando o índice de refração complexo e a fase proporcional à relação $\Delta\epsilon_1/\Delta\epsilon_2$, usando todo o tratamento descrito nesta seção, baseado na decomposição do pulso acústico em componentes de Fourier.

3.3 Experimento

O esquema experimental consiste em utilizar a técnica de excitação-sonda resolvida no tempo, como descrita no Capítulo 1, utilizando um laser de femtossegundos de Ti:safira com pulsos de 100 fs numa taxa de repetição de 82 MHz, com uma faixa de sintonização de ≈ 70 nm em torno de 800 nm. Os pulsos de excitação e de sonda são focalizados na amostra por uma lente microscópica de magnificação 10X e o atraso temporal entre os pulsos é controlado por um motor de passo com $0.1 \mu\text{m}$ de resolução. O pulso de excitação é modulado por um *chopper* e as variações na refletividade do pulso de sonda são detectados por um amplificador *lock-in*. A refletividade resolvida no tempo pode ser medida com o pulso de sonda (a) com o mesmo comprimento de onda de excitação ($\lambda_{exc.}$) ou (b) usando o seu segundo harmônico ($\lambda_{exc.}/2$), gerado por um cristal de BBO.

As amostras utilizadas foram NiFe/NiO num substrato de Si, já descritas detalhadamente no Capítulo 2. Nas nossas medidas foram utilizadas diversas espessuras de NiFe (10 e 30 nm) e NiO (0, 99, 199, 251 e 274 nm) sobre Si(001) para melhor compreensão do problema da propagação do pulso acústico no filme de NiO e no substrato de Si.

3.4 Resultados experimentais

Nesta seção descrevemos nossos resultados experimentais, iniciando com a medida realizada numa amostra cuja espessura do transdutor de NiFe (30nm) é maior que o comprimento de absorção da luz tanto para $\lambda_{sonda} = 800$ nm ($\xi \approx 13$ nm) como para $\lambda_{sonda} = 400$ nm ($\xi \approx 7$ nm). Ou seja, a sondagem é feita no próprio transdutor. Na Fig. 3.3 é observada uma diferença significativa quando o comprimento de onda de sonda vai do (a) fundamental do laser de Ti:safira (800 nm) para o seu (b) segundo harmônico (400nm). No primeiro caso (Fig. 3.3(a)) o sinal é igual ao descrito no Capítulo 2, ou seja, ele é dominado

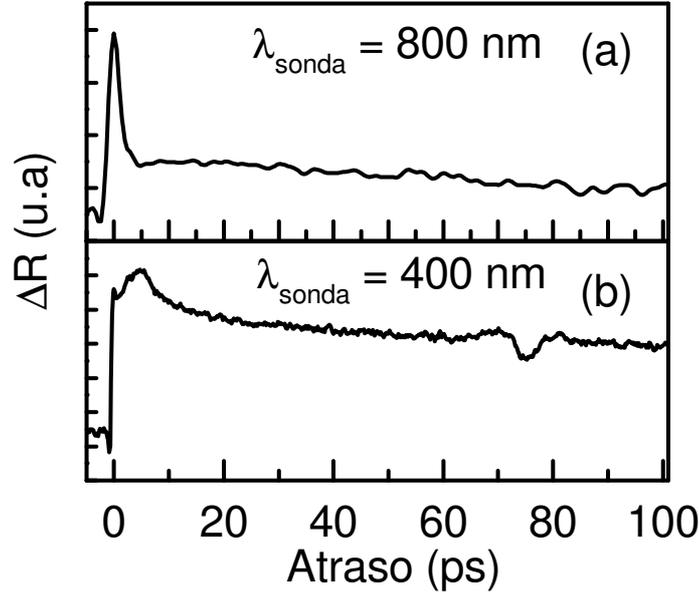


Figura 3.3: (a) Refletividade transiente para uma amostra com 30 nm para o transdutor de NiFe sobre um filme de 217 nm de NiO depositada num substrato de Si(001), com o comprimento de onda de excitação e de sonda em $\lambda = 800$ nm. (b) A mesma situação anterior, mas $\lambda_{sonda} = 400$ nm.

por uma decaimento inicial ultra-rápido, relacionado ao resfriamento eletrônico, somado a um decaimento lento, relacionado à difusão eletrônica e de calor. Na Fig. 3.3(b) quando o comprimento de onda do pulso de sonda passa para 400 nm, já observamos a presença do pulso acústico no sinal detectado. Isso mostra que o acoplamento foto-acústico deve ser maior para este comprimento de onda.

Nesta mesma figura é observada a onda acústica gerada pelo transdutor nos primeiros picossegundos, tempo suficiente para os elétrons terem transferido calor para a rede; e 75 ps depois, o eco do mesmo pulso, que fez uma volta completa no filme de NiO. O eco do pulso está com o sinal invertido com relação ao primeiro pulso acústico devido à segunda passagem do pulso acústico na interface NiFe/NiO. A espessura nominal do filme de NiO é de 94.5 nm, considerando o intervalo de tempo entre o pico do pulso acústico e seu eco de $T = 70$ ps, obteríamos a velocidade do som no filme $v_{NiO} = 2L_{NiO}/T \approx 2.7$ nm/ps, que é bem diferente da velocidade do som no *bulk* de NiO, que é $v_{NiO(bulk)} = 5-7$ nm/ps. Tal discrepância é devido à corrosão do alvo na confecção da amostra por *sputtering* (depois de várias deposições do filme sobre o substrato). Assumimos que a velocidade do som no filme de NiO é a mesma do *bulk* na direção (111) (Capítulo 2), cujo valor é de 6.2 nm/ps (Apêndice A). Todas as espessuras consideradas a seguir foram

recalibradas utilizando esta velocidade do som e o tempo de propagação do pulso acústico no filme. Essa aproximação é bem razoável já que estamos tratando com filmes longe da espessura de confinamento (poucos nanômetros), onde a velocidade do som sofre uma diminuição [37].

No que segue, tratamos a situação onde o transdutor de NiFe é fino o suficiente (≈ 10 nm) para que o pulso de sonda consiga atravessá-lo. Neste caso o feixe de sonda será sensível à variação da refletividade tanto no filme de NiO como no substrato de Si ($\Delta r = \Delta r_{NiO} + \Delta r_{Si}$). Diferentemente do caso de detectar o pulso acústico e seu eco, a reflexão de Bragg seleciona algumas componentes de Fourier do pulso acústico tanto no filme de NiO como no Si. Conforme pode ser visto na Fig. 3.4, há uma mudança significativa quando o comprimento de onda do pulso de sonda vai de 800 para 400 nm. No primeiro caso, Fig. 3.4(a), observamos também o decaimento rápido (resfriamento eletrônico) e lento (difusão de calor) e um pequeno declive que começa em 44 ps. Só quando subtraímos a dinâmica eletrônica é que fica possível notar uma oscilação de 25.2 ps, como mostra a Fig. 3.5(a).

Na Fig. 3.4(b), onde $\lambda_{sonda} = 400$ nm, é possível observar com maior clareza a presença do pulso acústico. Duas oscilações são detectadas: Uma lenta com período de ≈ 11.3 ps e outra rápida com período de ≈ 4.4 ps, começando no mesmo instante do declive da Fig. 3.4(a), em 44 ps. A oscilação lenta está relacionada à propagação da onda acústica na camada de NiO e a oscilação rápida está relacionada ao substrato de Si. O fato de ser melhor detectada em 400 nm (3.1 eV) se deve, como no caso anterior, ao acoplamento piezo-óptico ser maior já que o segundo harmônico está próximo da banda de energia do NiO, que é de ≈ 4.0 eV (310 nm) [43], e também da transição direta da banda de valência para condução do Si que é de ≈ 3.4 eV (364 nm) [44]. Para compreender melhor esta grande diferença entre 800 e 400 nm é importante lembrar o mecanismo de acoplamento elétron-fônon. Os extremos da banda de energia destes dois materiais são deslocados na presença do pulso acústico, η :

$$\Delta E_{banda} = \eta D \quad (3.35)$$

onde D é o potencial de deformação óptico. Variações na banda de energia resultam em variações nas constantes dielétricas e, para comprimentos de onda próximos ao *gap* do material o efeito foto-elástico deve ser maior.

Na Fig. 3.5 ¹ é interessante observar o efeito do comprimento de onda nas oscilações.

¹As curvas foram obtidas subtraindo as curvas da Fig. 3.4 por uma dupla-exponencial.

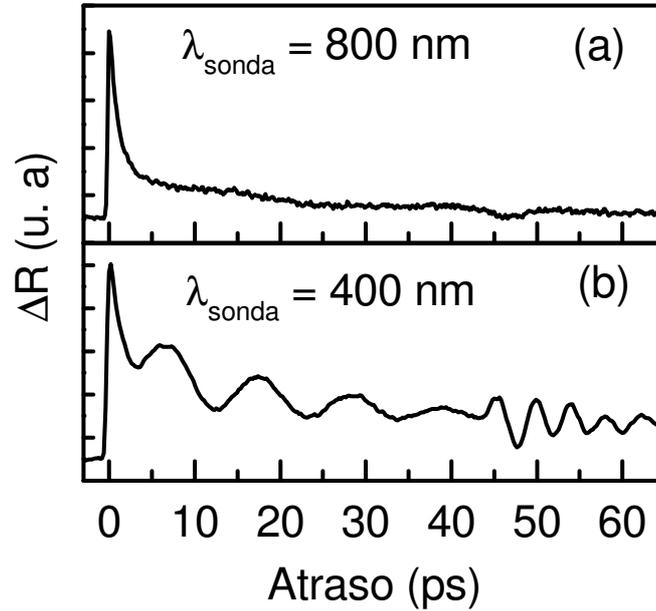


Figura 3.4: (a) Refletividade transiente para uma amostra com 10 nm para o transdutor de NiFe sobre um filme de 274 nm de NiO depositada num substrato de Si(001), com o comprimento de onda de excitação e de sonda em $\lambda = 800$ nm. (b) A mesma situação anterior, mas $\lambda_{sonda} = 400$ nm.

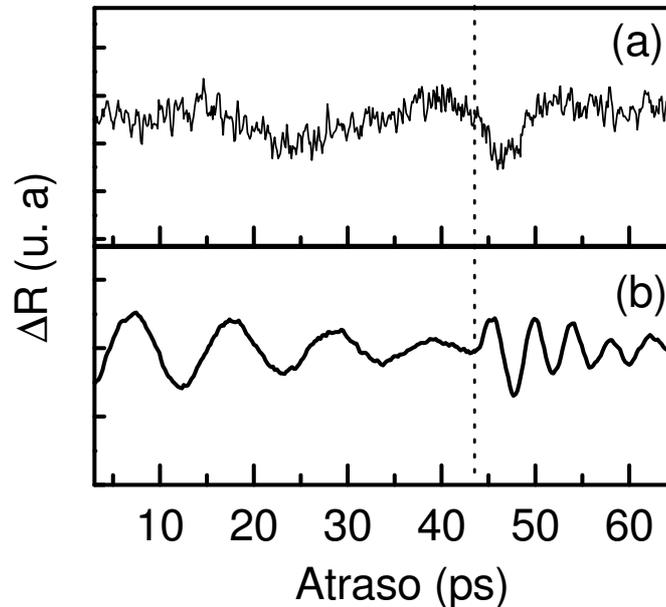


Figura 3.5: Refletividade transiente subtraindo a dinâmica de resfriamento eletrônico e a difusão de calor da Fig.3.4: (a) Para $\lambda_{sonda} = 800$ nm e (b) 400 nm.

Como foi abordado na Eq.(3.30), o período de oscilação τ é proporcional λ_{sonda} . É exatamente isso que observamos com relação à oscilação lenta. Quando o comprimento de

onda do pulso de sonda muda de 800 nm para 400 nm, o período de oscilação também cai, indo de ≈ 25.2 ps (39.7 GHz), Fig. 3.5 (a), para ≈ 11.34 ps (88 GHz), Fig. 3.5 (b). A relação entre os períodos não é necessariamente igual à relação entre os comprimentos de onda, já que o índice de refração também deve variar. Pela Eq.(3.30), para 800 nm o índice de refração calculado é 2.56 e para 400 nm o índice é 2.84, próximo dos valores obtidos na referência [43].

Várias medidas foram realizadas para diferentes espessuras de NiO, mantendo o comprimento de onda de sonda (400 nm) e a espessura do transdutor (10 nm) fixos. Os resultados são apresentados na Fig. 3.6, onde fica claro que o período de oscilação lento e rápido não mudam, mas a posição na qual começa a oscilação rápida varia linearmente com a espessura do NiO (ver Fig. 3.7)². Também é possível observar que a amplitude relativa da oscilação rápida aumenta com a diminuição da espessura do filme de NiO.

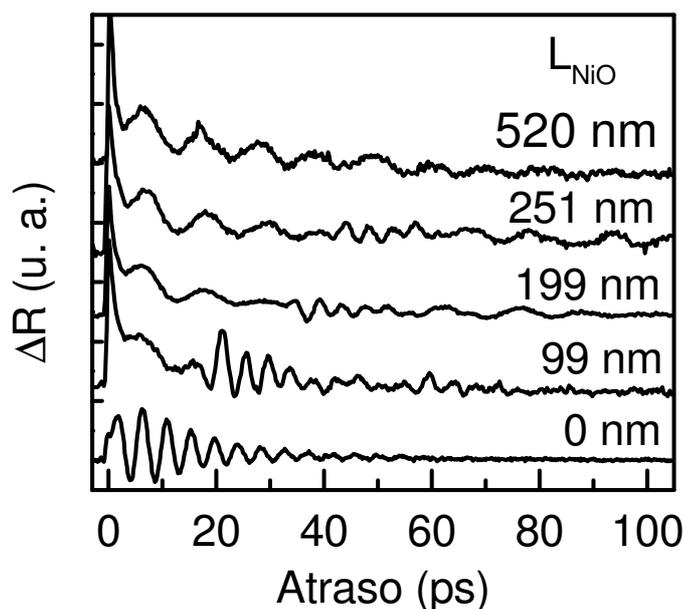


Figura 3.6: Refletividade transiente para $\lambda_{sonda} = 400$ nm em diferentes amostras com 10 nm de NiFe e 0, 99, 199, 251 e 520 nm de NiO. O tempo em que começa a oscilação rápida depende linearmente da espessura do filme de NiO, e esta oscilação rápida ocorre no substrato de Si.

Apesar da camada de NiO absorver a luz do sonda, ela é muito menos absorvedora que o NiFe, sendo possível detectar esta mudança de amplitude na refletividade do feixe de sonda no substrato de Si; só quando o filme de NiO é muito espesso (520 nm) já não é

²Lembrar que todas as espessuras foram recalibradas usando um mesmo fator de calibração.

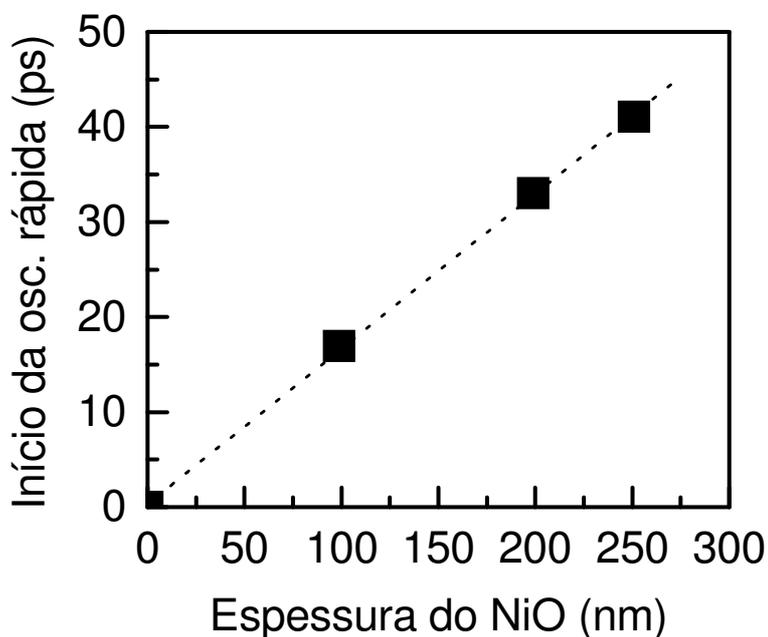


Figura 3.7: O tempo de chegada do pulso acústico no Si varia linearmente com a espessura do filme de NiO.

possível observar a presença do pulso acústico no Si.

Na Fig. 3.8 observamos a variação da reflectividade num filme de NiFe(10nm)/Si, ou seja, sem a presença da camada de NiO. Para esta amostra só a oscilação rápida está presente, com praticamente nenhum atraso, indicando que esta oscilação ocorre mesmo no substrato de Si. Outro ponto interessante é que a amplitude das oscilações, no caso do silício, em relação ao pico inicial da varredura é maior que a amplitude das oscilações, no caso do NiO. Isso era de se esperar, já que estamos sondando uma região que está mais próxima do *gap* direto de energia do Si (≈ 3.4 eV) que do *gap* do NiO (≈ 4.0 eV). Na mesma figura, variamos o comprimento de onda de sonda em torno de 400 nm. Apesar do comprimento de onda de excitação também variar, o processo de excitação acústica deve permanecer inalterado, já que o comprimento de penetração, ξ , muda muito pouco com o intervalo de comprimentos de onda utilizados. A Fig. 3.8(a) mostra a refletividade transiente quando $\lambda_{sonda} = 388$ nm, e a pequena figura inserida mostra sua transformada de Fourier. A Fig. 3.8(b) mostra a mesma medida para $\lambda_{sonda} = 413$ nm. Como podemos observar, a frequência de oscilação mudou de 0.26 THz ($\lambda_{sonda} = 388$ nm) para 0.21 THz ($\lambda_{sonda} = 413$ nm). Outro ponto observado é que a visibilidade das oscilações depende do comprimento de onda do sonda, que no caso de 388 nm o número de oscilações observadas é menor que em 413 nm, isso se deve à maior absorção da luz em 388 nm.

O pulso de sonda, portanto, é sensível à onda acústica na camada de silício, com o período de oscilação determinado pela parte real do índice de refração e o tempo de decaimento determinado pela parte imaginária, como foi dito anteriormente, através da largura da função filtro descrita pela Eq.(3.34). Devido à forte absorção do Si para o intervalo de comprimentos de ondas considerados, a parte imaginária do vetor de onda do fóton, k , é alta. Para este conjunto de dados é possível obter a dispersão da parte real do índice de refração, uma vez que a velocidade do som para orientação (001) do Si é conhecida. Depois de várias medidas modificando o comprimento de onda, através do período de oscilação e conhecendo a velocidade do som, obtemos a curva de dispersão mostrada na Fig. 3.9. Estes resultados estão em concordância com os parâmetros conhecidos para o silício [44].

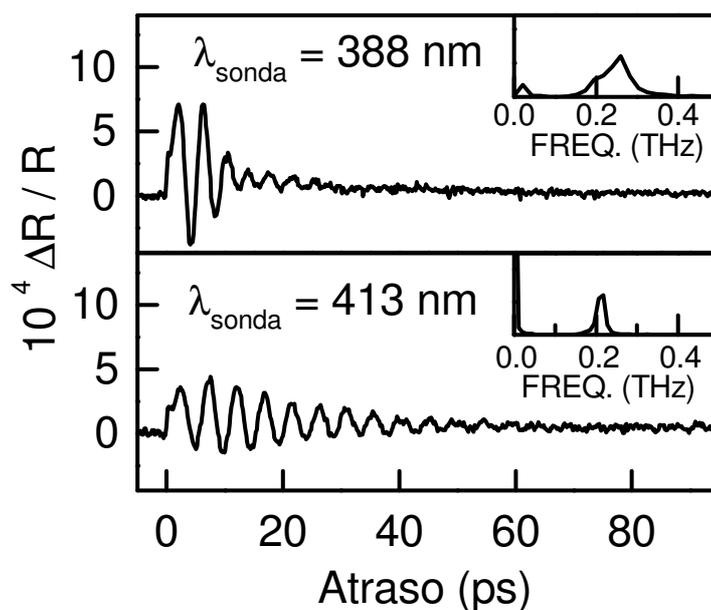


Figura 3.8: Refletividade transiente numa amostra de NiFe (10 nm)/Si. (a) Sondagem do pulso acústico no Si para $\lambda_{sonda} = 388$ nm, com sua transformada de Fourier apresentando um pico em $f \approx 0.26$ THz. (b) Da mesma forma como em (a) mas para $\lambda_{sonda} = 413$ nm, com o pico da transformada de Fourier em $f \approx 0.21$ THz

A Fig. 3.10 mostra as medidas realizadas variando o comprimento de onda do pulso de sonda para uma amostra com 199 nm de NiO e 10 nm de transdutor de NiFe, depois de subtrair a contribuição vinda da dinâmica do resfriamento eletrônico e da difusão de calor (dupla-exponencial). Novamente o filtro seleciona a frequência de oscilação, cuja mudança com o comprimento de onda do pulso de sonda é bem visível. É importante

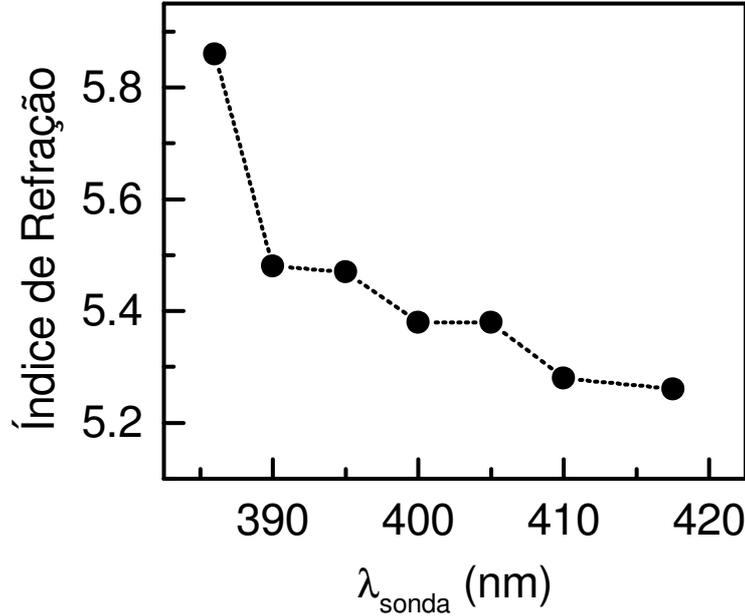


Figura 3.9: Curva de dispersão do índice de refração do Si obtida através do período das oscilações rápidas. A transição direta da banda de valência para condução no silício é de ≈ 3.4 eV (364 nm)

notar que a pequena mudança de fase das oscilações para o atraso de 67 ps independe do comprimento de onda do pulso de sonda. Esta fase está relacionada como o tempo de volta do pulso acústico na camada de NiO. A partir destes dados, é possível obter o índice de refração complexo, $n + i\kappa$, como será mostrada nas nossas simulações. A curva de dispersão para a parte real da índice de refração pode ser vista na Fig. 3.11, que está próxima das medidas do índice de refração realizadas numa amostra espessa de NiO. Um outro ponto importante a ser notado é que há uma mudança de fase no começo da oscilação rápida, como indicada pela linha sólida na Fig. 3.10. Essa dependência da fase com o comprimento de onda não está presente nas medidas realizadas sem o filme de NiO, e portanto não está relacionada com as mudanças no acoplamento piezo-óptico no Si. A origem desta fase é devido à propagação óptica de ida e volta através da camada de NiO, antes do substrato de Si, que introduz um fator de fase óptico dependente do comprimento de onda, isto é

$$\phi_{opt} = 2 \left(\frac{2\pi n_{NiO}}{\lambda} \right) L_{NiO} \quad (3.36)$$

Se calcularmos a diferença de fase entre o maior ($\lambda_2 = 418$ nm) e o menor ($\lambda_1 = 386$ nm) comprimento de onda da medidas da Fig. 3.10, usando os valores de índice de refração

previamente obtidos, obtemos

$$\delta\phi_{opt} = 2(k_1 - k_2)L_{NiO} \approx 2.3 \text{ rad} , \quad (3.37)$$

que é razoavelmente próxima da diferença de fase observada na figura 3.10, já que o atraso temporal do primeiro pico da oscilação rápida, de 386 para 418 nm, é de $\delta\tau \approx 2.5$ ps, correspondendo a uma mudança de fase de $\delta\phi \approx 2\pi\delta\tau/T_{Si} = 3.56$ rad ou $\delta\phi \approx 2\pi(1 - \delta\tau/T_{Si}) = 2.71$ rad, onde $T_{Si} \approx 4.4$ ps é o período médio da oscilação rápida. Como a espessura do filme de NiO está próxima a um comprimento de onda neste meio, este resultado serve como uma outra forma de checar as medidas dos índices de refração.

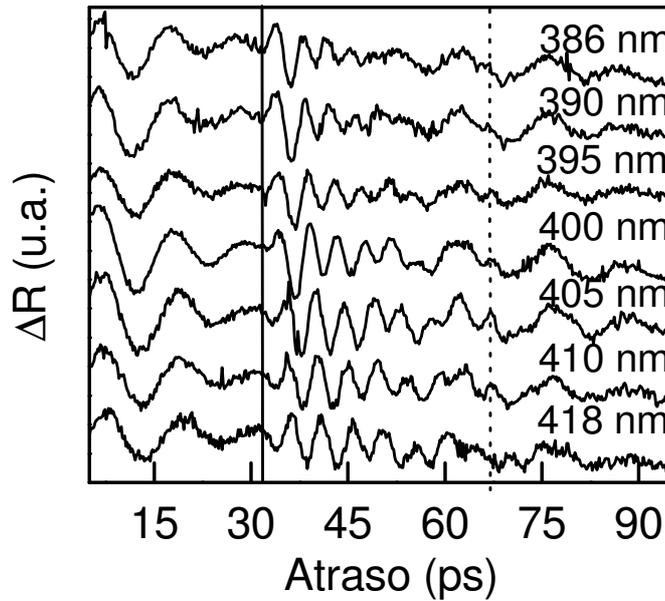


Figura 3.10: Refletividade transiente para uma amostra com 10 nm de NiFe e 199 nm de NiO sobre um substrato de Si(001). O comprimento de onda variam entre 386 e 418 nm. A linha sólida indica o começo da oscilação rápida, onde é possível observar um dependência da fase do pulso acústico com o comprimento de onda da luz. A linha tracejada indica que a mudança de fase, que ocorre em 67 ps, não varia com o comprimento de onda do pulso de sonda

3.5 Simulações

Utilizando a teoria descrita na seção 3.2, mais especificamente a Eq.(3.33), conseguimos simular alguns dos resultados obtidos experimentalmente. A Fig. 3.12 (a) mostra nosso

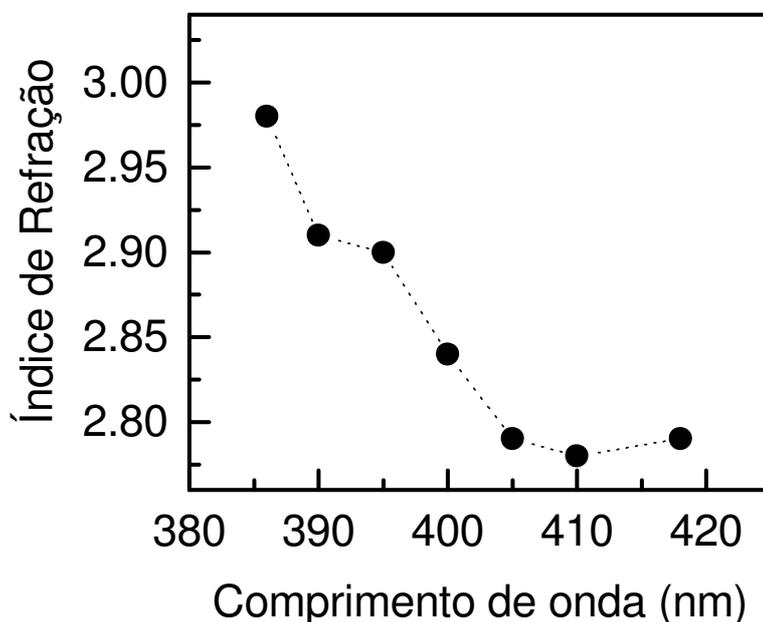


Figura 3.11: Dispersão para o índice de refração do filme de NiO, obtida da Fig. 3.10

ajuste numérico³ junto com o resultado experimental num filme de NiFe(10nm)/NiO(199 nm), para $\lambda = 400$ nm. Nós incluímos empiricamente um fator relacionado a perdas na transmissão do pulso acústico na interface NiO/Si. Encontramos que este fator reduz a amplitude das oscilações em $\approx 38\%$ para cada reflexão na interface NiO/Si. Este fator está próximo da reflectividade acústica calculada para esta interface, cujo valor está relacionado às impedâncias dos dois meios. A impedância do material é definida da seguinte forma

$$Z = \rho v_{som} , \quad (3.38)$$

onde ρ é a densidade e v_{som} a velocidade do som do material. O coeficiente de reflexão entre o meio 1 (NiO) e o meio 2 (Si), utilizando os valores do apêndice A, é portanto

$$R = \frac{Z_1 - Z_2}{Z_1 + Z_2} = 0.36 , \quad (3.39)$$

o que está de acordo com nossos ajustes. A oscilação rápida no Si foi omitida no ajuste numérico para se ter uma melhor visão dos principais processos.

Um aspecto interessante que observamos é a posição da mudança de fase observada nas oscilações lentas em torno de 67 ps, reproduzido na simulação. Sua posição depende

³Os parâmetros de ajuste da simulação para o filme de $L = 199$ nm em $\lambda = 400$ nm considerando a $v_{som} = 6.2$ nm/ps são a parte real ($n = 2.84$) e imaginária do índice de refração ($k = 0.40$).

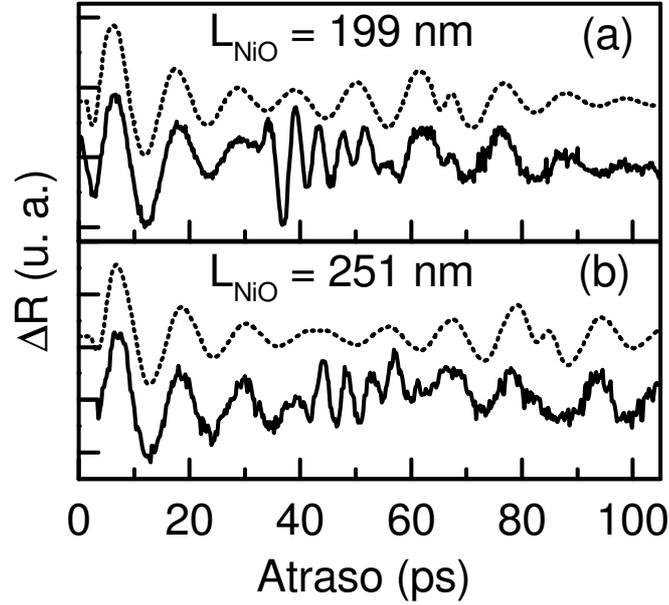


Figura 3.12: (a) Ajuste numérico da oscilação lenta num filme de NiFe(10 nm)/NiO(199 nm) para $\lambda_{sonda} = 400$ nm. (b) O mesmo que o caso (a) mas com 251 nm de espessura de NiO, fora isso, usamos os mesmo parâmetros para o ajuste numérico.

apenas da velocidade do som e da espessura da amostra. A Fig. 3.12 (b) mostra o resultado do ajuste numérico, usando os mesmos parâmetros obtidos na Fig. 3.12 (a), modificando apenas o comprimento L para 251 nm. Novamente obtemos um bom acordo, sendo a mudança de fase observada num tempo de atraso maior. Fica claro nas nossas simulações que a presença desta mudança de fase é sensível à fase relativa φ , relacionada a $\Delta\epsilon_1/\Delta\epsilon_2$. Isto abre a possibilidade de medidas das contribuições da parte real e imaginária no acoplamento piezo-óptico. Para observar em melhor detalhe estas contribuições, seria ideal sintonizar o comprimento de onda do laser acima da transição do NiO. Deveria haver alguma mudança na fase destas oscilações. Infelizmente, esta região está fora do intervalo de sintonização do nosso laser.

Um outro aspecto interessante nas nossas simulações é a sensibilidade dos ajustes com o índice de refração complexo, $n + ik$. Na Fig. 3.13 apresentamos ajustes numéricos para três comprimentos de ondas diferentes. Na primeira curva, para $\lambda_{sonda} = 390$ nm, utilizamos o mesmo valor da parte real do índice de refração presente na Fig. 3.11, já a parte imaginária, encontramos o melhor valor que se ajustava ao resultado experimental. Ou seja, o índice de refração foi $n = 2.91 + 0.44i$. Nas outras duas curvas tanto a parte real como a imaginária teve que ser diminuída nos ajustes; isso era de se esperar, já que

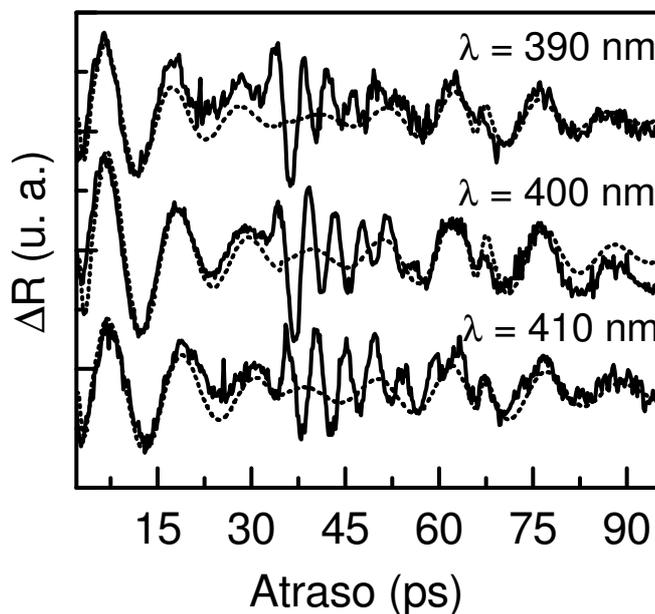


Figura 3.13: (a) Ajuste numérico da oscilação lenta (linha tracejada), num filme de NiFe(10 nm)/NiO(199 nm), para três comprimentos de onda utilizando o índice de refração complexo que melhor se ajustava aos resultados experimentais: (a) $\lambda_{sonda} = 390$ nm com o seguinte $n = 2.91 + 0.44i$, (b) $\lambda_{sonda} = 400$ nm com $n = 2.84 + 0.40i$ e (c) $\lambda_{sonda} = 410$ nm com $n = 2.78 + 0.33i$.

para este comprimento de onda estamos nos afastando do *gap* de energia do NiO. Os valores obtidos da parte imaginária do índice de refração também estão bem próximos dos valores obtidos na referência [43].

Em conclusão, realizamos medidas de geração e detecção de pulsos acústicos em filmes finos de NiFe/NiO/Si, que são importantes para aplicações em gravação magnética. Nossas medidas mostram uma forte dependência da resposta ultrasônica com o comprimento de onda do laser nesses filmes. Com o valor da velocidade do som foi possível determinar a espessura de diferentes filmes de NiO. Através da relação entre o comprimento de onda e o período de oscilação do pulso acústico detectado, obtemos as curvas de dispersão para NiO e o silício. Além disso, pelo ajuste teórico das oscilações no filme de NiO conseguimos obter a parte real e imaginária do índice de refração.

Capítulo 4

Acoplamento de Dois Feixes

No início deste capítulo apresentaremos resultados de experimentos de acoplamento de dois feixes de laser pulsados num material transparente (benzeno), a fim de compreender o papel da não-linearidade eletrônica e nuclear que intermedia a interação dos pulsos. Cada pulso tem sua varredura de frequência controlada por um par de grades extracavidade. Com a varredura de frequência é possível controlar o processo de transferência de energia entre os feixes. Depois desta parte introdutória será dada ênfase ao acoplamento de dois feixes no cristal de CdS, que apresenta uma forte absorção de dois fótons no comprimento de onda do laser de Ti:safira ($\lambda = 785$ nm). Investigamos como os efeitos de propagação não-linear (automodulação de fase, modulação de fase cruzada, dispersão da velocidade de grupo e absorção de dois fótons) contribuem no perfil temporal do pulso sonda. Resultados de simulações numéricas baseados na equação de propagação não-linear que reproduzem muito bem nossos resultados experimentais são apresentados.

4.1 Introdução

Pulsos de femtossegundos podem ser usados em experimentos de óptica não-linear para estudar a evolução temporal da susceptibilidade de terceira ordem, $\chi^{(3)}$, em diversos materiais. No entanto, à medida que o comprimento de onda da luz se distancia das ressonâncias do meio (material transparente), o tempo de resposta da contribuição eletrônica de $\chi^{(3)}$ torna-se praticamente nulo (poucos femtossegundos). Desta forma, a determinação desse tempo de resposta deve ser considerada a última fronteira na caracterização das não-linearidades de terceira ordem. À medida que os pulsos ópticos foram tornando-se cada vez mais curtos, a natureza não-instantânea da não-linearidade começou a se manifestar

em experimentos no domínio temporal. Esta natureza não-instantânea está relacionada aos movimentos atômicos ou moleculares que chamaremos de *contribuições nucleares* [45].

Nas últimas décadas, técnicas como chave Kerr óptica [46], *z-scan* [47, 48], interferometria resolvida no tempo e espalhamento impulsivo da luz tem sido amplamente utilizadas para evidenciar as contribuições eletrônicas e nucleares de $\chi^{(3)}$. Contudo, estas técnicas envolvem as duas contribuições simultaneamente, sendo difícil separar cada efeito no sinal medido. Um exemplo importante que comprova a necessidade de se conhecer o papel de cada contribuição se revela nas propriedades ópticas não-lineares da sílica fundida (composição da maioria das fibras ópticas). À medida que se vem aumentando a taxa de transmissão de *bits* nas fibras ópticas, cresce também a necessidade de se conhecer as suas limitações. Embora a maioria dos estudos se concentrem somente na medida da magnitude do índice de refração não-linear n_2 , a dinâmica da resposta não-linear também é de grande importância. Aproximadamente 18% do índice de refração não-linear é atribuída ao efeito Raman (contribuição nuclear) [49]. Stolen e Tomlinson [50] investigaram este efeito na formação do sóliton e concluíram que o efeito de n_2 diminui à medida que a duração do pulso diminui.

Recentemente medidas de excitação-sonda usando pulsos ultracurtos mostraram-se eficientes para discriminar as contribuições eletrônicas e nucleares. Neste caso, ao contrário do tratamento utilizado nos capítulos anteriores, estamos interessados em estudar um processo coerente de transferência de energia entre o pulso de excitação e o de sonda. Este processo é chamado de *acoplamento de dois feixes* [51, 52, 53, 54]. Neste tipo de medida é fundamental a coerência espacial e temporal dos dois feixes. A transferência ocorre se houver uma diferença de fase entre o padrão de interferência óptico e a grade produzida na amostra através da dependência de suas propriedades ópticas com a intensidade, o que só ocorre se o tempo de resposta do material for finito. No caso de um material transparente, apenas as contribuições nucleares seriam detectadas.

Outro ponto importante para a transferência de energia é que os dois feixes tenham frequências distintas. O pulso ultracurto tem necessariamente uma banda larga em frequência, e a forma como estas componentes estão distribuídas dentro da envoltória temporal do pulso é determinada pela varredura de frequência (C). Dependendo do sinal de C , as componentes de maior ou de menor frequência podem estar adiantadas ou atrasadas temporalmente dentro do pulso. Desta forma a diferença de frequência ocorre quando os pulsos são deslocados temporalmente um em relação ao outro.

No caso da técnica de acoplamento de dois feixes *espectralmente resolvida*, Wise et al [55, 56] conseguiram medir, com grande precisão ($< 3 \times 10^{-6}$ rad), as não-linearidades refrativas e absorptivas. Neste caso, mede-se apenas uma faixa estreita do espectro do pulso de sonda, e a variação na fase não-linear deste pulso pode ser calculada analiticamente, fazendo a aproximação de que não há efeitos dispersivos. Nosso interesse, no entanto, é utilizar a técnica de acoplamento de dois feixes resolvidos temporalmente para entender o papel das contribuições lineares e não-lineares, separadamente, durante a propagação do pulso de sonda.

Na primeira parte deste capítulo aplicaremos a técnica de acoplamento de dois feixes num material orgânico transparente (benzeno) para ilustrar a contribuição nuclear sobre o sinal. Para cada medida variamos a varredura de frequência do feixe ($C > 0$ e $C < 0$) através de um par de grades extracavidade a fim de modificar a posição temporal das diferentes componentes de frequência do pulso. Isto permite determinar como ocorre a transferência de energia entre o pulso de sonda e de excitação. Outro ponto importante a ser mostrado é a dependência da magnitude do sinal com a varredura de frequência. No caso dos dois pulsos estarem limitados por transformada de Fourier ($C = 0$) o sinal deve ser nulo.

Com a técnica bem estabelecida para o caso do benzeno, resolvemos investigar materiais que podem absorver dois fótons do laser: dois líquidos orgânicos e um cristal de CdS. O primeiro líquido que estudamos foi um composto orgânico mesoiônico (MIC) que demonstra grande potencial para aplicações em óptica não-linear [57, 58]. O segundo líquido é um corante que pode ser utilizado como meio ativo de lasers - coumarina. No caso do CdS, os efeitos nucleares não são observados aqui, pois grande parte do sinal detectado é devido ao efeito de absorção de dois fótons. Conseguimos também visualizar os efeitos dispersivos e identificar uma pequena contribuição da não-linearidade refrativa.

4.2 Acoplamento de Dois Feixes em Líquidos

No começo desta seção apresentaremos as principais diferenças no processo de mistura de duas ondas para um laser contínuo (*cw*) e um laser pulsado. Neste último caso, introduziremos a teoria de acoplamento de dois feixes num meio líquido transparente, apresentando a dependência do sinal com a varredura de frequência C do pulso. Os resultados experimentais são semelhantes aos obtidos na Ref. [53]. No entanto, no nosso caso implementamos um melhor controle de C (geramos varredura positiva e negativa), através de um par de grades de difração extracavidade. Depois desta técnica estar bem estabelecida, realizamos medidas em líquidos que apresentavam absorção de dois fótons no comprimento de onda do laser de Ti:safira.

4.2.1 Laser Contínuo

Antes de tratar o problema de transferência de energia entre dois pulsos, é importante ter uma intuição sobre o problema de acoplamento de dois feixes. Para isso resolvemos iniciar o tratamento considerando feixes de um laser contínuo.

Assumiremos que os feixes contínuos de excitação-sonda tem amplitudes A_1 e A_2 e frequências ω_1 e ω_2 , respectivamente. Os aspectos básicos do experimento estão mostrados na Fig. 4.1, onde os dois feixes tem diferentes vetores de onda \vec{k}_1 e \vec{k}_2 . Esses dois feixes geram uma grade de interferência no meio não-linear que se move com uma velocidade que é proporcional a diferença de frequência. A grade de intensidade, por sua vez, induz uma grade no índice de refração, no qual os feixes serão difratados. Se a não-linearidade do meio é não-instantânea, a grade no índice de refração terá uma fase diferente da grade de intensidade, gerando na luz difratada um deslocamento de fase. Dependendo do seu sinal, esse deslocamento de fase pode manifestar-se tanto como perda ou como ganho na energia do pulso de sonda.

Considere que os dois feixes são aproximadamente co-propagantes ao longo de z na amostra, e que o campo total no meio é a soma dos campos de excitação-sonda:

$$\vec{E}(z, t) = \vec{A}_1(z, t) + \vec{A}_2(z, t) + c.c. , \quad (4.1)$$

A partir das equações de Maxwell chegamos à equação de onda num meio com polarização não-linear [7], isto é:

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial z^2} - \frac{n_0^2}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \right) E(z, t) = \frac{4\pi}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} P_{NL}(z, t) , \quad (4.2)$$

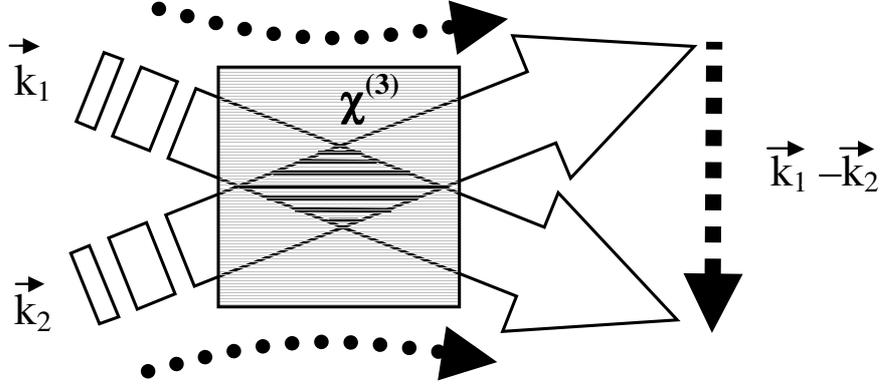


Figura 4.1: Esquema para ilustrar o acoplamento de dois feixes num meio líquido.

onde a polarização não-linear pode ser definida como

$$P_{NL}(z, t) = E(z, t) \int_{-\infty}^t dt' R_{NL}(t - t') E(z, t')^2, \quad (4.3)$$

sendo R_{NL} uma função resposta não-linear de terceira ordem. Supondo que a resposta seja real e que tenha um decaimento exponencial dada pela equação Eq.(4.4):

$$R_{NL} = R_{NL}^0 / T_R \exp[-(t - t') / T_R]. \quad (4.4)$$

Neste caso, assumimos que o meio tem um tempo de resposta T_R . Resolvendo a Eq.(4.2) chegamos às variações da energia do feixe de excitação e de sonda¹, respectivamente:

$$\frac{d}{dz} |A_1|^2 = -8\pi k_1 R_{NL}^0 \frac{\Delta\omega T_R}{1 + \Delta\omega^2 T_R^2} |A_1|^2 |A_2|^2 \quad (4.5)$$

e

$$\frac{d}{dz} |A_2|^2 = +8\pi k_2 R_{NL}^0 \frac{\Delta\omega T_R}{1 + \Delta\omega^2 T_R^2} |A_1|^2 |A_2|^2 \quad (4.6)$$

onde $\Delta\omega = \omega_1 - \omega_2$. Para $\Delta\omega > 0$, o feixe de sonda ganha energia do feixe de excitação, e para $\Delta\omega < 0$ o feixe de sonda perde energia para o feixe de excitação. Caso os dois feixes tivessem a mesma frequência, não haveria transferência de energia entre eles.

No limite de uma resposta instantânea ($T_R \rightarrow 0$) o acoplamento desaparece. Neste caso não há diferença de fase entre a grade de intensidade e a do índice de refração, não havendo transferência de energia. Como veremos adiante, as contribuições eletrônicas que têm tempo de resposta instantânea (meio transparente) não devem contribuir para o sinal de acoplamento de dois feixes.

¹Estas equações são deduzidas na Ref. [54].

Outro ponto importante que deve ser lembrado são os processos de mistura de múltiplas ondas. É sabido que a interação dos feixes incidentes nas direções k_1 e k_2 , num meio com não-linearidade de terceira ordem, produz componentes da polarização não-linear nas direções $2k_1 - k_2$ e $2k_2 - k_1$ [59] que correspondem à geração de novos feixes, distintos dos originais. Os processos de múltiplas ondas, contudo, não satisfazem o casamento de fase, a não ser que o ângulo entre os feixes seja pequeno. Numa análise mais detalhada é possível mostrar que o casamento de fase ocorre quando o ângulo entre os feixes de entrada é $\theta < \lambda/nL$, onde n é o índice de refração não-linear e L o comprimento da amostra. Nas medidas de acoplamento de dois feixes que realizamos o ângulo entre os feixes de entrada é muito maior que esse valor, e desta forma os processos de mistura de três ou quatro ondas podem ser desprezados.

4.2.2 Laser Pulsado

No caso de um laser pulsado, o processo de transferência de energia é semelhante ao caso anterior, mas ao contrário de um laser contínuo, que tem uma só frequência, o pulso de luz ultracurto possui uma banda larga de frequências. Como estamos interessados no processo de transferência de energia entre dois pulsos com varredura de frequência, para cada atraso temporal relativo entre eles, estaremos numa situação onde a frequência instantânea do pulso de excitação pode ser diferente do sonda. Antes de discutir esse problema é importante compreender o papel da varredura de frequência sobre o pulso.

Varredura de Frequência

Em um pulso com varredura de frequência (C) as diferentes componentes de frequências estão em posições temporais diferentes dentro da envoltória temporal do pulso. Isto acaba levando o pulso a ter uma largura temporal maior que o limite determinado pela transformada de Fourier ($C = 0$). A relação entre a largura temporal e a largura em frequência para um pulso gaussiano deve depender de C através da seguinte expressão:

$$\tau_p \Delta\nu \approx 0.441 \sqrt{1 + C^2} . \quad (4.7)$$

No caso de $C = 0$, obtemos a mesma relação de incerteza da tabela 1.1 do capítulo 1. No entanto, a varredura de frequência não está associada a nenhum aumento de largura espectral, mas somente na redistribuição, ao longo do tempo, das frequências que compõem o espectro do pulso inicial.

Para melhor entendimento, consideraremos inicialmente um pulso gaussiano com $C = 0$ propagando-se num meio dispersivo, como podemos observar na Fig. 4.2. Num meio dispersivo, onde o índice de refração varia com a frequência, as diferentes componentes de frequência do pulso sofrem um atraso relativo entre elas, provocando um aumento da largura temporal do pulso. Na saída, o pulso tem uma varredura de frequência caracterizada pelo parâmetro C :

$$E(t) \propto \exp[-i\omega_0 t] \exp\left[-\frac{1}{2} \left(\frac{t}{T_0}\right)^2 (1 + iC)\right] = \exp\left[-\frac{1}{2} \left(\frac{t}{T_0}\right)^2\right] \exp[-i\Phi(t)] , \quad (4.8)$$

onde T_0 e ω_0 são a largura temporal e a frequência central do pulso, respectivamente. Da expressão acima, a fase instantânea do pulso será:

$$\Phi(t) = \omega_0 t + \frac{Ct^2}{2T_0^2}. \quad (4.9)$$

Com a fase instantânea, podemos calcular a frequência instantânea do pulso [60],

$$\omega_i(t) \equiv \frac{d\Phi(t)}{dt} = \omega_0 + \frac{Ct}{T_0^2}. \quad (4.10)$$

Isto significa que, para $C \neq 0$, o pulso tem sua frequência instantânea variando linearmente com o tempo. Num meio com dispersão normal, o pulso adquire uma varredura com $C > 0$; de modo que as componentes de maior frequência estão atrasadas temporalmente com relação às componentes de menor frequência (ver Fig. 4.2). Num meio com dispersão anômala, ocorre o contrário do caso anterior. A expressão que relaciona C com a dispersão da velocidade de grupo, β_2 , foi deduzida no apêndice B.

É possível mostrar [7] que um pulso gaussiano com varredura C , após a propagação z num meio com dispersão β_2 , terá uma largura temporal na saída T_1 relacionada a largura temporal inicial T_0 através da seguinte expressão:

$$T_1 = T_0 \left[\left(1 + \frac{C\beta_2 z}{T_0^2}\right)^2 + \left(\frac{\beta_2 z}{T_0^2}\right)^2 \right]^{1/2} \quad (4.11)$$

A Eq.(4.11) mostra que o alargamento depende do sinal relativo de β_2 e da varredura de frequência C . O pulso gaussiano sofre um alargamento temporal com z se $\beta_2 C > 0$, no caso de $\beta_2 C < 0$ o pulso sofre um encurtamento no início da propagação.

Transferência de Energia

O experimento de acoplamento de dois feixes é semelhante ao experimento de excitação-sonda discutido nos capítulos anteriores, sendo que neste caso, estudaremos um

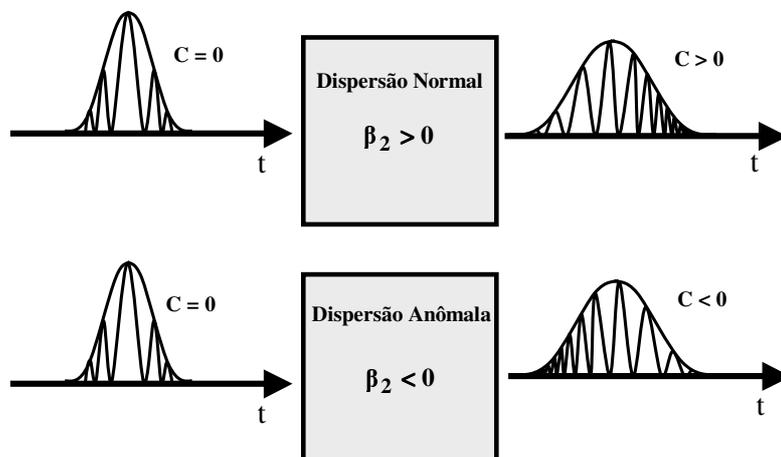


Figura 4.2: Propagação de um pulso num meio com dispersão normal e dispersão anômala. Nos dois casos o pulso de entrada ($C = 0$) sofre um alargamento temporal, após a passagem no meio dispersivo. No regime de dispersão normal: as componentes de maior frequência ficam adiantadas temporalmente com relação as componentes de menor frequência. Na dispersão anômala ocorre o contrário.

processo coerente de transferência de energia de dois feixes num meio não-linear, resolvido temporalmente.

Como no caso do laser contínuo, o experimento com feixes pulsados também pode ser descrito através da Fig. 4.1. Os dois pulsos tem diferentes vetores de onda \vec{k}_1 e \vec{k}_2 correspondendo ao pulso de excitação e de sonda, respectivamente. Como podemos observar na figura, uma grade de intensidade é gerada pela interferência dos dois feixes. Entretanto, como o pulso tem uma distribuição de frequências ao longo da sua envoltória temporal ($C \neq 0$), para cada atraso temporal τ entre os pulsos de excitação-sonda, teremos uma nova diferença de frequências entre eles, $\Delta\omega = \omega_1 - \omega_2$. Dependendo do sinal de $\Delta\omega$ a grade pode se movimentar na direção de $\vec{k}_1 - \vec{k}_2$ ou $\vec{k}_2 - \vec{k}_1$ com uma velocidade que é proporcional à diferença de frequência.

Uma forma de ilustrar a dependência do processo de transferência de energia com o atraso temporal entre os pulsos está apresentada na Fig. 4.3. Como no tratamento do laser contínuo, quando a diferença de frequência entre os pulsos de excitação-sonda for positiva ($\Delta\omega > 0$) o pulso de sonda ganha energia do pulso de excitação, no caso de $\Delta\omega < 0$, ocorre o contrário. Considerando que os pulsos de excitação e de sonda têm a mesma varredura de frequência, à medida que sua superposição temporal varia, $\Delta\omega$ muda. No caso de $C > 0$ as componentes de maior frequência estão atrasadas temporalmente com

relação às de menor frequência. Para um atraso $\tau < 0$ teremos $\Delta\omega < 0$, ou seja, o pulso de sonda perde energia. Em $\tau = 0$ todas as frequências do pulso de sonda são iguais ao de excitação ($\Delta\omega = 0$), neste caso não há transferência de energia (o sinal é zero). Para $\tau > 0$, as frequências do pulso de excitação são sempre maiores que as do pulso de sonda, ou seja o pulso de sonda ganha energia enquanto o de excitação perde. No caso $C = 0$, o atraso relativo entre as frequências dentro da envoltória do pulso é zero, e desta forma para qualquer valor de τ o sinal deve ser nulo (vale lembrar que estamos considerando apenas as contribuições não-instantâneas). Para $C < 0$ teremos a situação inversa a do primeiro caso.

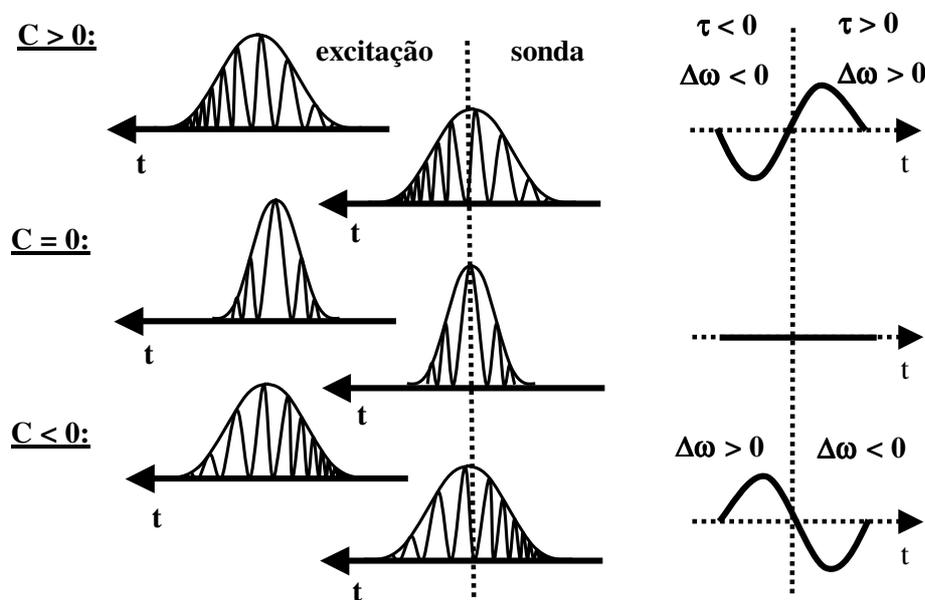


Figura 4.3: Ilustração do processo de excitação variando a varredura de frequência (C) dos pulsos de excitação e de sonda.

Teoria (contribuições não-instantâneas)

Como dissemos no início desta seção, é necessário uma resposta não-instantânea do meio para que haja transferência de energia. No caso de uma amostra transparente, o tempo de resposta eletrônico é praticamente nulo. Consideraremos que todas as contribuições não-instantâneas estão relacionadas aos movimentos atômicos ou moleculares (contribuição Raman). A partir de agora, estas contribuições serão chamadas de *contribuições nucleares* [45].

Para entender como a contribuição nuclear afeta o sinal de acoplamento de dois feixes, consideramos que o campo elétrico total na amostra é definido como

$$E(\vec{r}, t, \tau) = A_1(t - \tau) \exp\left[i \left[\vec{k}_1 \cdot \vec{r} - \omega(t - \tau) \right]\right] + A_2(t) \exp\left[i \left[\vec{k}_2 \cdot \vec{r} - \omega(t) \right]\right] \quad (4.12)$$

onde A_1 e A_2 são os campos de excitação e de sonda, respectivamente. Consideramos que os campos tem perfis gaussianos e que o campo de excitação está atrasado em relação ao campo de sonda por um tempo τ :

$$A_1(t - \tau) = A_1 \exp\left[-\frac{1}{2} \left(\frac{t - \tau}{T_0}\right)^2 (1 + iC)\right]$$

e

$$A_2(t) = A_2 \exp\left[-\frac{1}{2} \left(\frac{t}{T_0}\right)^2 (1 + iC)\right], \quad (4.13)$$

onde T_0 é a largura temporal do pulso. Podemos obter, portanto, a intensidade total no meio

$$I = \frac{n_0 c}{8\pi} |E|^2 \quad (4.14)$$

Considerando que $\vec{q} = \vec{k}_2 - \vec{k}_1$, a expressão da intensidade fica

$$\begin{aligned} I(q, \tau) \approx & \left[A_1(t - \tau) A_1^*(t - \tau) + A_2(t) A_2^*(t) + \right. \\ & \left. + A_2(t) A_1^*(t - \tau) \exp[i(\vec{q} \cdot \vec{r} - \omega\tau)] \exp\left[i\frac{C}{2} \left(\left(\frac{\tau}{T_0}\right)^2 - \frac{2t\tau}{T_0^2} \right)\right] + c.c \right] \end{aligned} \quad (4.15)$$

Podemos perceber que a modulação espacial da grade $\exp[i(\vec{q} \cdot \vec{r} - \omega\tau)]$ depende do atraso entre os pulsos de excitação e de sonda. A grade formada por este padrão de interferência induz uma variação do índice de refração, onde os feixes serão espalhados. Consideramos que a amostra é fina o suficiente para que a modificação na intensidade do pulso de *excitação* durante a propagação seja desprezível. Ou seja, o experimento pode ser descrito considerando somente a propagação não-linear do pulso de *sonda* na amostra. A partir das equações de Maxwell, considerando uma polarização não-linear, a equação de evolução deve ser, usando o sistema de referenciais do pulso ($z' = z, t' = t - z/v_g$, v_g é a velocidade de grupo):

$$\frac{\partial A_2}{\partial z} = i \frac{4\pi^2}{n\lambda} P_{NL}^{(3)}(t) \quad (4.16)$$

onde $P_{NL}^{(3)}(t)$ é a polarização não-linear do meio, λ é o comprimento de onda do sonda e n é o índice de refração da amostra. Outra aproximação a ser considerada é que a varredura

de frequência C permanece constante dentro da amostra, isto é, os efeitos de dispersão no pulso serão desprezados. No caso do cristal de CdS, usado em nossos experimentos, essa aproximação já não é válida, pois além do efeito de absorção de dois fótons (TPA - *two-photon absorption*) e de modulação de fase cruzada (XPM - *cross-phase modulation*), os efeitos de dispersão (GVD) serão importantes para a propagação do pulso de sonda.

Para ilustrar o comportamento do sinal, consideramos dois casos possíveis de polarização: os dois feixes com polarizações paralelas e perpendiculares. No artigo de Hellwarth [45], ele mostra que a contribuição nuclear para $\chi^{(3)}$ só tem dois termos independentes, β_{xxxx} e β_{xxyy} , sendo que para líquidos a relação entre eles é de $\beta_{xxxx} = (4/3)\beta_{xxyy}$. Realizamos experimentos com dois esquemas de polarização no benzeno para comprovar esta relação.

Assumiremos, primeiramente, que as duas polarizações são paralelas e estão na direção do eixo x , perpendiculares ao plano de incidência. Neste caso, o sinal deve ser dependente somente da susceptibilidade de terceira ordem $\chi_{xxx}^{(3)}$. A polarização não-linear induzida no meio será:

$$P_{NL}^{(3)} = 2\Delta\chi_{xx}(t)A_{total}(t) \quad (4.17)$$

onde

$$A_{total}(t) = A_1(t - \tau) + A_2(t) \quad (4.18)$$

e

$$\Delta\chi_{xx}(t) = \Delta\chi_{xx}^{elec}(t) + \Delta\chi_{xx}^{nucl}(t) \quad (4.19)$$

onde $\Delta\chi_{xx}^{elec}(t)$ e $\Delta\chi_{xx}^{nucl}(t)$ são as variações das susceptibilidades eletrônicas e nucleares, respectivamente. Para determinar o comportamento destas susceptibilidades podemos usar o tratamento da Ref.[52], segundo o qual a resposta refrativa não-linear (n_{NL}) obedece a equação de relaxação de Debye:

$$\tau_{rot}\frac{dn_{NL}}{dt} + n_{NL} = \frac{3}{8n_0}\chi_{xxx}^{(3)}I \quad (4.20)$$

onde τ_{rot} é o tempo de vida rotacional, isto é, o tempo que o índice de refração não-linear atinge seu estado estacionário. No caso do *espalhamento Rayleigh estimulado*, discutido no capítulo 11 da Ref. [61], os campos A_1 e A_2 , num processo de mistura de duas ondas, induzem um movimento reorientacional nas moléculas, que por sua vez modifica a transmissão do feixes, pelo processo de acoplamento discutido anteriormente. A Eq.(4.20) vem da equação de movimento reorientacional e de re-distribuição das moléculas. Resolvendo

esta equação, o índice de refração não-linear é dado por

$$n_{NL}(t) = \frac{3\chi_{xxxx}^{(3)}}{8n_0\tau_{rot}} \int_{-\infty}^t I(t') \exp[(t-t')/\tau_{rot}] dt'. \quad (4.21)$$

Fazemos a aproximação de que $A(t)$ e a última exponencial da Eq.(4.15) variam lentamente comparado com $\exp[(t-t')/\tau_{rot}]$. Usando a dedução das Refs.[52, 53] é possível chegar às expressões das variações das susceptibilidades eletrônicas e nucleares:

$$\Delta\chi_{xx}^{elec}(\vec{q}, t) = \sigma_{xxxx} A_1 A_2^* \exp \left[i \left(\vec{q} \cdot \vec{r} - \frac{C\tau}{T_0^2} t \right) \right] \quad (4.22)$$

e

$$\Delta\chi_{xx}^{nucl}(\vec{q}, t) = \frac{\beta_{xxxx} A_1^* A_2 \exp [i (\vec{q} \cdot \vec{r} - (C\tau/T_0^2) t)]}{1 + i (C\tau/T_0^2) \tau_{rot}} \quad (4.23)$$

onde σ_{xxxx} e β_{xxxx} são as contribuições eletrônicas e nucleares da susceptibilidade de terceira ordem $\chi_{xxxx}^{(3)}$. No caso da susceptibilidade eletrônica, o tempo de resposta é instantâneo. Através da Eq.(4.16) é possível chegar à expressão do sinal medido no acoplamento de dois feixes. No nosso experimento estamos usando um foto-detector que integra a intensidade do feixe de sonda, isto é, o sinal medido é a energia total do sonda:

$$S(\tau, C, T_0, \tau_{rot}) = \frac{L (C\tau/T_0^2) \tau_{rot} \beta_{xxxx} \int_{-\infty}^{\infty} |A_1(t)|^2 |A_2(t-\tau)|^2 dt}{1 + [(C\tau/T_0^2) \tau_{rot}]^2} \quad (4.24)$$

onde L é o tamanho da amostra. De acordo com a Eq.(4.24), quando a varredura de frequência for positiva ($C > 0$), para atraso negativo ($\tau < 0$) o feixe de sonda perde energia e para atraso positivo ($\tau > 0$) o feixe ganha energia. Ocorrendo o contrário para $C < 0$. Como era de se esperar, em $\tau = 0$ o sinal é nulo. Na próxima seção utilizaremos esta equação para ajustar as curvas experimentais de acoplamento de dois feixes na molécula de benzeno.

4.2.3 Experimento

O experimento de acoplamento de dois feixes é realizado usando o arranjo experimental de excitação-sonda não-colinear ilustrado na Fig.4.4. Os pulsos são obtidos à partir do laser de Ti:safira de femtossegundos sintonizado no comprimento de onda de 800 nm ($\Delta = 12.16$ nm), com uma taxa de repetição de 82 MHz. Para controlar a varredura de frequência, C , usamos um par de grades e um telescópio de magnificação $M = 1$ [62], que permite gerar varredura de frequência positiva ou negativa nos pulsos de excitação-sonda (ver apêndice B). O feixe proveniente deste par de grades é separado num feixe

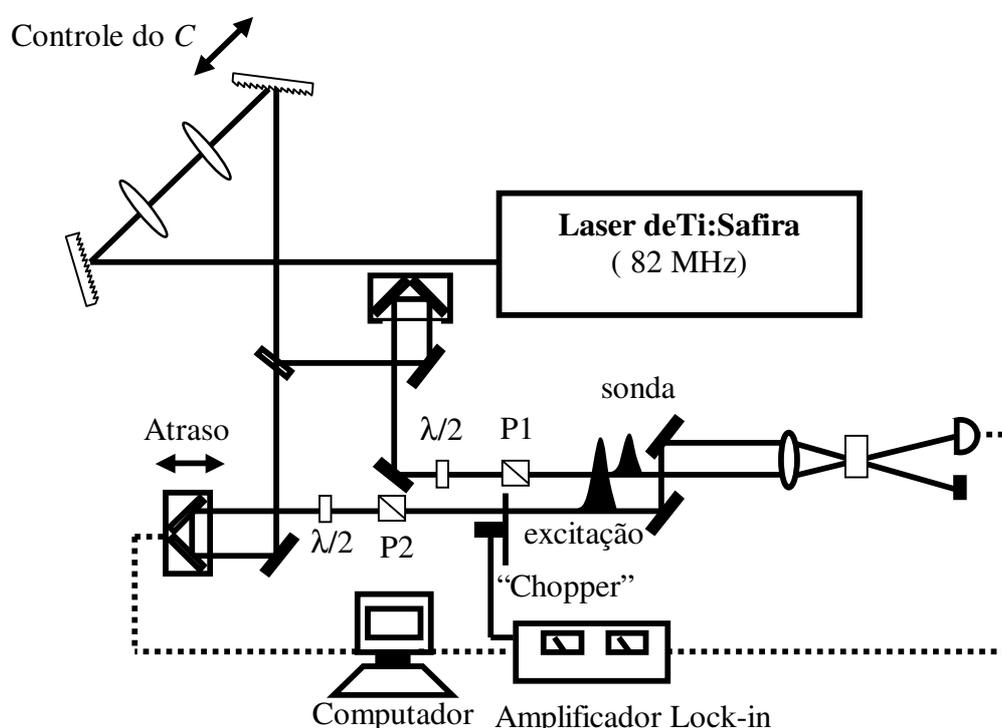


Figura 4.4: Arranjo para experimento de acoplamento de dois feixes resolvido no tempo. A varredura de frequência C é controlada por um par de grades e um telescópio (sintetizador de pulsos) que permite introduzir varredura positiva e negativa sobre os pulsos de excitação-sonda.

forte (excitação) e outro fraco (sonda) que são focalizados na amostra por uma lente de foco $f = 10$ cm. A relação entre suas intensidades é de 1:8. O atraso relativo entre os pulsos é controlado por um motor de passo ($0.1 \mu\text{m}$ de resolução). O feixe de excitação é modulado por um *chopper* e a variação na transmitância do sonda é detectada usando um fotodetector lento, que integra a intensidade do sonda e o sinal é processado em um amplificador *lock-in*. Nos experimentos usamos dois tipos de configurações: os dois feixes com polarizações paralelas e perpendiculares.

O primeiro passo, antes da realização das medidas, foi construir uma curva de calibração que permita relacionar a largura temporal à meia altura dos pulsos, $T_{1/2}$, com a varredura de frequência, C . Para isso realizamos medidas de autocorrelação (ver a seção 1.4 do Capítulo 1) para determinar a largura temporal do pulso em função da posição das grades, z . Como mostrado no Apêndice B, é possível encontrar uma expressão analítica que relaciona a varredura C com a posição das grades. Desta forma, podemos construir uma curva de $T_{1/2}$ em função de C , como mostrada na Fig. 4.5.

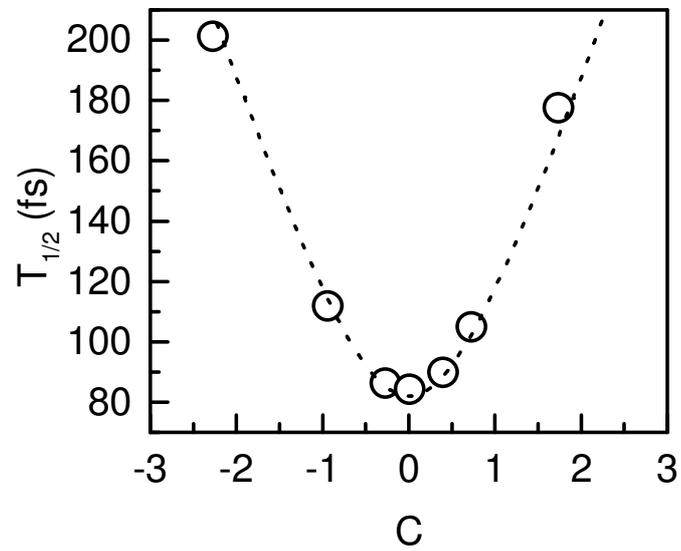


Figura 4.5: Curva da largura temporal à meia altura em função da varredura de frequência C obtida através da autocorrelação cruzada dos pulsos num cristal de BBO.

Através da curva de calibração podemos escolher os parâmetros de entrada ($T_{1/2}$ e C) na amostra a ser estudada.

4.2.4 Medidas de Acoplamento de Dois Feixes no Benzeno

Nesta sub-seção descrevemos um experimento de acoplamento de dois feixes, usando um composto orgânico transparente, para posteriormente analisar alguns meios que podem absorver dois fótons do nosso laser.

Depois de construir a curva de calibração, escolhemos alguns valores de varredura de frequência para realizar as medidas. A primeira amostra estudada foi o benzeno (C_6H_6) e na Fig. 4.6 estão mostrados os resultados das medidas realizadas de transmissão do feixe de sonda em função do atraso relativo, para polarizações paralelas. Escolhemos valores de C positivos e negativos para demonstrar os efeitos descritos na Fig. 4.3. Através da Eq.(4.24) realizamos as simulações (curvas tracejadas), para as quais ajustamos a amplitude do sinal teórico com o sinal experimental para um determinado valor de C . As outras curvas são obtidas sem nenhum outro ajuste. Para comprovar a relação entre os

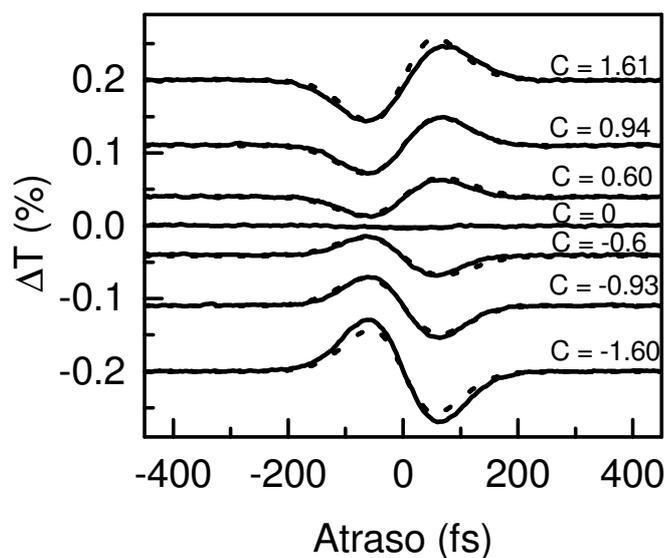


Figura 4.6: Variação da transmissão em função do atraso temporal entre os pulsos de sonda e de excitação para diferentes valores de C : curvas experimentais (linha sólida) e teóricas (linha tracejada).

dois elementos independentes da susceptibilidade nuclear, isto é $\beta_{xxxx} = (4/3)\beta_{xxyy}$, realizamos medidas em duas configurações: o campo de excitação-sonda com polarizações paralelas ou perpendiculares entre si. Na Fig. 4.7, onde é apresentada a variação de transmissão do sonda em função do atraso entre os pulsos para dois valores de C , podemos observar que a relação de amplitude entre as duas configurações (paralela e perpendicu-

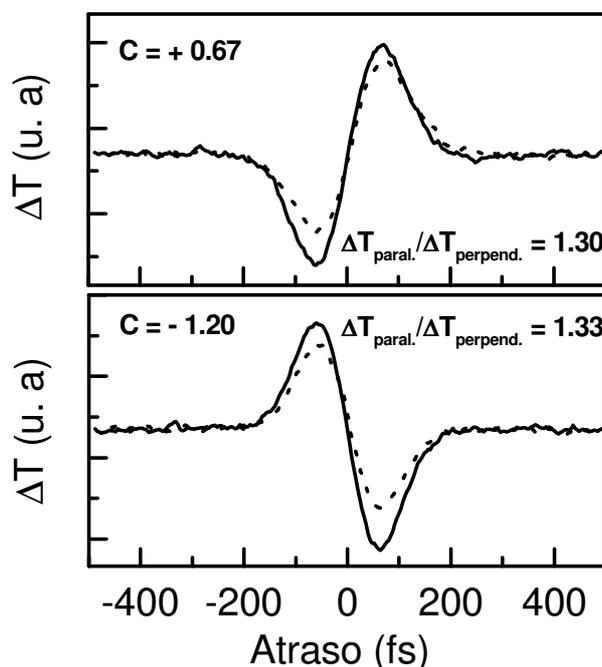


Figura 4.7: Variação da transmissão em função do atraso temporal para duas configurações de polarizações entre os pulsos: paralela (linha sólida) e perpendicular (linha tracejada). A relação de amplitude satisfaz a relação entre as componentes da susceptibilidade nuclear dos líquidos, $\beta_{xxxx} = 1.33\beta_{xyyy}$.

lar) satisfaz aproximadamente a mesma relação entre as os elementos independentes da susceptibilidade nuclear.

Esses resultados no benzeno já foram obtidos noutro trabalho [53], no entanto, sem o controle de varredura de frequência tão amplo quanto o nosso.

4.2.5 Compostos Orgânicos com Absorção de Dois Fótons

Nosso próximo passo foi utilizar a técnica de acoplamento de dois feixes, que a princípio deve dar informações sobre as contribuições nucleares, para estudar compostos orgânicos que podem absorver dois fótons. O objetivo neste caso é tentar separar estas duas contribuições. A primeira amostra que estudamos foi um composto orgânico mesoiônico (MIC) que demonstra grande potencial para aplicações em óptica não-linear [57, 58]. Estas moléculas são estruturas heterocíclicas planares e dipolares (ver Fig. 4.8), nas quais as cargas positivas e negativas são separadas e delocalizadas dentro de um sistema de elétrons π , possuindo um grande momento de dipolo. Essa amostra foi sintetizada pelo

grupo de química do DQF (Departamento de Física Fundamental - UFPE). A Fig. 4.8

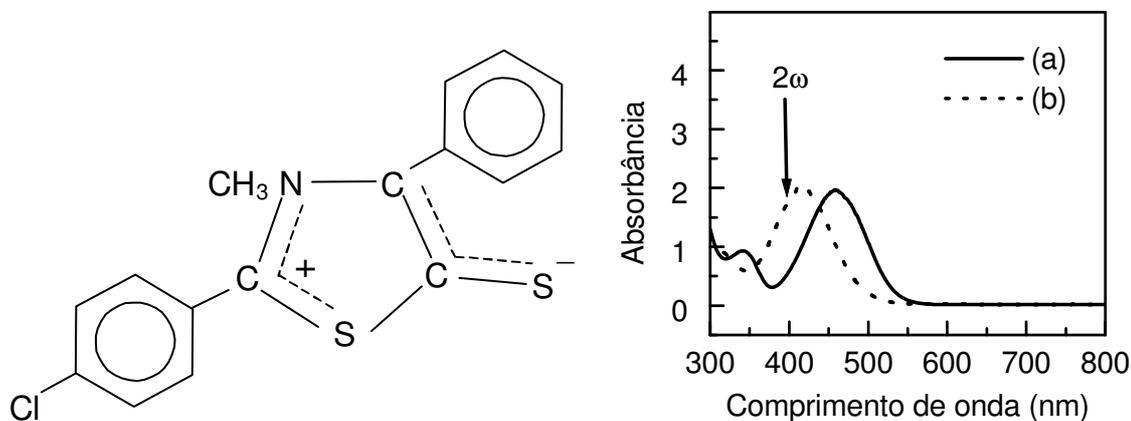


Figura 4.8: Curvas de absorção da molécula mesoiônica (MIC-1) para dois solventes: (a) em DMSO e (b) metanol. A concentração foi de 0.6 mg/ml.

apresenta a curva de absorção do composto mesoiônico para dois solventes: (a) em DMSO (*dimethylsulfoxide*) e (b) em metanol. Podemos observar que o pico da curva de absorção sofre um deslocamento em torno do comprimento de onda de dois fótons do laser ($\lambda = 790$ nm). No caso da solução com DMSO, a energia de dois fótons do laser está na asa da ressonância da absorção de dois fótons, enquanto a solução com metanol, a energia de dois fótons está próximo ao pico da ressonância. Para realizar as medidas de acoplamento de dois feixes, utilizamos o mesmo procedimento das medidas no benzeno; isto é, montamos uma curva de calibração ($T_{1/2}$ para diferentes varreduras de frequências) para depois escolher diferentes valores de C . Os resultados são apresentados na Fig. 4.9. No

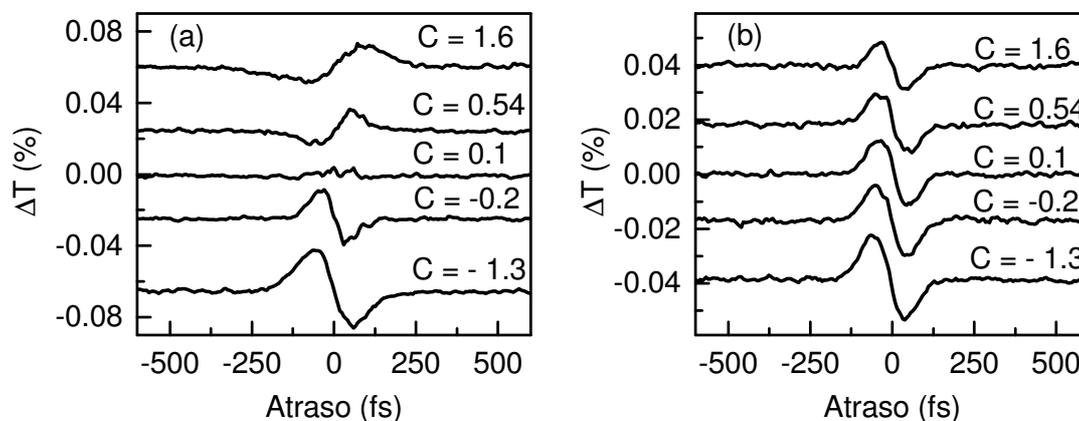


Figura 4.9: Acoplamento de dois feixes em $\lambda = 790$ nm para polarizações paralelas. (a) MIC em DMSO e (b) MIC em metanol.

caso do MIC em DMSO, Fig. 4.9(a), o comportamento é similar ao observado no benzeno,

Fig. 4.6. Neste caso a não-linearidade nuclear é dominante, e o comportamento da curva depende tanto da magnitude como do sinal de C . Quando o solvente é o metanol, e o comprimento de onda do laser está próximo da ressonância de dois fótons, o comportamento é bem diferente, conforme mostrado na Fig. 4.9(b). Neste caso o sinal de acoplamento de dois feixes não sofre nenhuma inversão com a varredura de frequência e a separação temporal pico e vale também não sofre alteração. Antes de procurar uma explicação para este efeito, realizamos o mesmo tipo de medida num corante orgânico coumarina 480 dissolvido em etanol, cujo espectro de absorção é dado na Fig. 4.10. Como no caso do mesoiônico em metanol, a energia de dois fótons do laser ($\lambda = 800$ nm) está próxima do pico de absorção. Os resultados de acoplamento de dois feixes na coumarina também

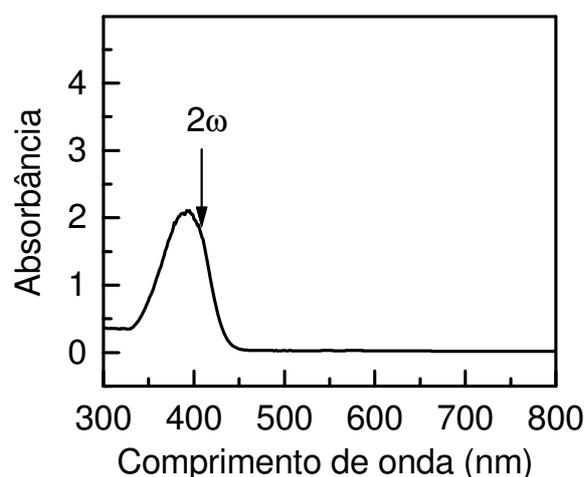


Figura 4.10: Espectro de absorção da coumarina 480. A seta indica a energia de dois fótons do pulso incidente.

foram semelhantes aos do mesoiônico, como podemos observar na Fig. 4.11(a). Acreditamos que esse resultado seja de origem térmica mediada pela absorção de dois fótons. Para comprovar esta afirmação, realizamos duas formas de medidas: a primeira é colocar as polarizações do pulso de excitação e de sonda ortogonais para diminuir os efeitos de intensidade. Feito isso, realizamos as mesmas medidas com os mesmos valores de C do caso anterior (ver Fig. 4.11(b)). Com este procedimento, chegamos a um sinal semelhante ao do benzeno, onde, agora, há uma dependência do sinal com C . A distância temporal entre o pico e o vale também está sendo influenciada pela largura temporal do pulso. Para estimar a relação entre as configurações paralelas ou perpendiculares, medimos a variação de transmissão $\Delta T(\%)$ para $C = -3$ nos dois casos: $\Delta T(\%)_{\parallel} / \Delta T(\%)_{\perp} \approx 5$.

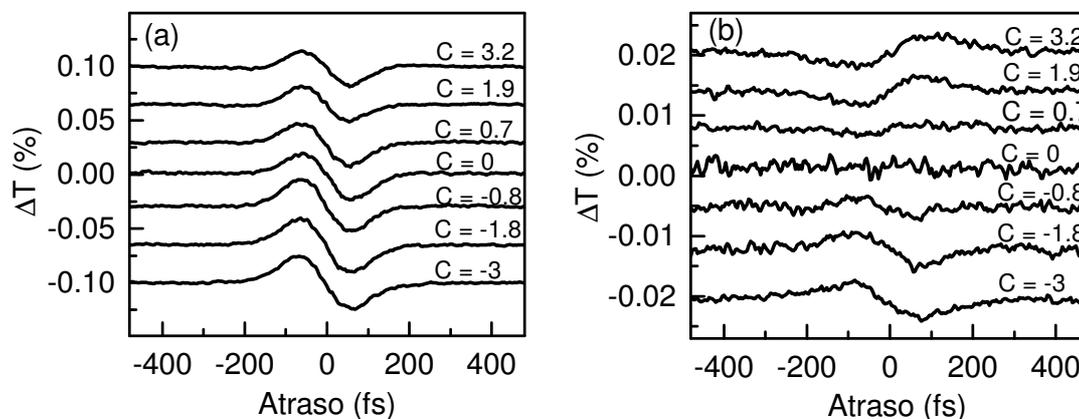


Figura 4.11: Acoplamento de dois feixes em $\lambda = 800$ nm em coumarina para dois tipos de polarizações dos feixes de excitação-sonda: (a) paralelas e (b) ortogonais.

Outra forma de comprovar a presença de algum efeito térmico, é observar sua dependência com o tempo de coerência do pulso. Para isto colocamos uma fenda entre as duas lentes do sintetizador de pulsos (ver Fig. 4.12(a)), para controlar a largura espectral do pulso e, conseqüentemente, o seu tempo de coerência. Antes de realizar a medida, fixamos uma largura temporal do pulso de 300 fs para duas larguras espectrais distintas ($\Delta\lambda = 7.1$ e 12.6 nm). Na Fig. 4.12(b) temos o sinal de acoplamento de dois feixes para as duas larguras espectrais. Podemos perceber que há uma alteração da largura temporal entre o pico e vale do sinal de acoplamento de dois feixes. Isso comprova que o sinal depende apenas do tempo de coerência e não da largura temporal do pulso, o que é característico de um efeito térmico. Ainda não encontramos, no entanto, uma teoria que pudesse simular tais efeitos térmicos.

4.3 Acoplamento de Dois Feixes no CdS

Nesta seção apresentaremos uma investigação teórica e experimental de um material absorvedor de dois fótons; o cristal de CdS, utilizando o acoplamento de dois feixes com pulsos com varredura de frequência C . Aqui, ao contrário dos compostos orgânicos que absorvem dois fótons, os resultados experimentais foram bem compreendidos teoricamente. Neste caso, os efeitos de automodulação de fase (SPM - *self-phase modulation*), modulação de fase cruzada (XPM - *cross-phase modulation*), dispersão (GVD - *group velocity dispersion*) e absorção de dois fótons (TPA - *two-photon absorption*) são contribuições relevantes para propagação do pulso dentro da amostra [7]. Na primeira parte desta seção

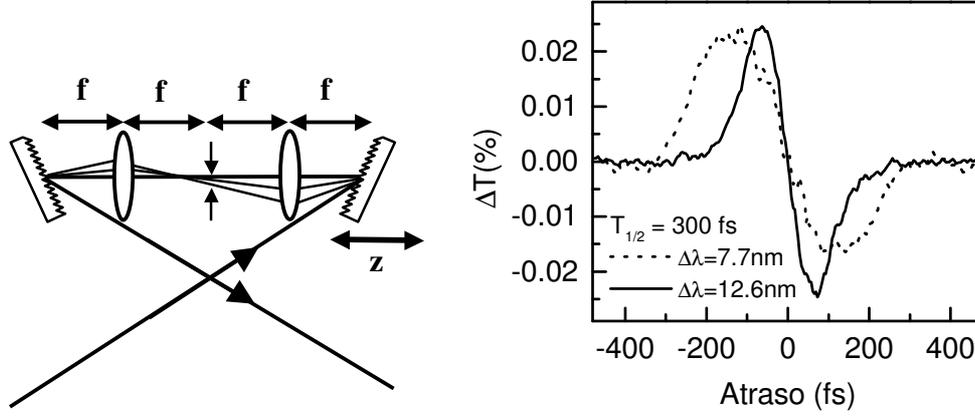


Figura 4.12: (a) Modulador de pulso com uma fenda entre as duas lentes para controlar a largura espectral do pulso. (b) Acoplamento de dois feixes em 800 nm para polarizações paralelas para duas larguras espectrais $\Delta\lambda = 7.1$ nm (linha tracejada) e $\Delta\lambda = 12.6$ nm (linha cheia). Nos dois casos, a largura temporal do pulso é de 300 fs.

será introduzida a teoria de propagação não-linear e o método numérico que utilizamos para fazer as simulações, e na segunda parte apresentaremos os resultados experimentais juntos com as simulações teóricas. No final, com a teoria bem estabelecida, manipulamos alguns dos principais parâmetros a fim de compreender, separadamente, o papel de cada contribuição na propagação do pulso.

4.3.1 Teoria

Será assumido que o meio absorvedor de dois fótons apresenta também uma não-linearidade refrativa, tal que a parte real do índice de refração pode ser escrita como $n = n_0 + n_2 I$, onde n_0 é o índice de refração linear e n_2 representa o coeficiente de refração não-linear, e I é a intensidade do campo de luz. Considerando que nosso campo total é dado pela soma do campo de excitação, E_1 , e de sonda, E_2 , isto é

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}_1(\vec{r}, t) + \vec{E}_2(\vec{r}, t), \quad (4.25)$$

para observarmos a origem da SPM e da XPM, devemos substituir a Eq.(4.25) na Eq.(4.26), abaixo:

$$\vec{P}_{NL}(\vec{r}, t) = \epsilon_0 \chi^{(3)} : \vec{E}(\vec{r}, t) \vec{E}(\vec{r}, t) \vec{E}(\vec{r}, t) \quad (4.26)$$

onde \vec{P}_{NL} é a polarização não-linear do meio e ϵ_0 é a permissividade no vácuo. Considerando que os dois campos tenham frequências centrais diferentes, ω_1 e ω_2 e polarizados

na direção \hat{x} , perpendicular ao plano de incidência. A polarização não-linear total será:

$$\begin{aligned} \vec{P}(r, t) = & \frac{1}{2} \hat{x} \{ P_{NL}(\omega_1) \exp(-i\omega_1 t) + P_{NL}(\omega_2) \exp(-i\omega_2 t) \\ & + P_{NL}(2\omega_1 - \omega_2) \exp[-i(2\omega_1 - \omega_2)t] \\ & + P_{NL}(2\omega_2 - \omega_1) \exp[-i(2\omega_2 - \omega_1)t] \} + c.c. , \end{aligned} \quad (4.27)$$

onde

$$P_{NL}(\omega_1) = \frac{3\epsilon_0}{4} \chi^{(3)} (|E_1|^2 + 2|E_2|^2) E_1 \quad (4.28)$$

$$P_{NL}(\omega_2) = \frac{3\epsilon_0}{4} \chi^{(3)} (|E_2|^2 + 2|E_1|^2) E_2 \quad (4.29)$$

$$P_{NL}(2\omega_1 - \omega_2) = \frac{3\epsilon_0}{4} \chi^{(3)} E_1^2 E_2^* \quad (4.30)$$

$$P_{NL}(2\omega_2 - \omega_1) = \frac{3\epsilon_0}{4} \chi^{(3)} E_2^2 E_1^* \quad (4.31)$$

As equações (4.30)-(4.31) são os termos da polarização não-linear oscilando em novas frequências $2\omega_1 - \omega_2$ e $2\omega_2 - \omega_1$. Estes termos resultam da mistura de quatro ondas que, como foi dito anteriormente, serão desprezados aqui. As duas expressões que serão consideradas aqui, são as Eqs.(4.28)-(4.29) relacionadas à mistura de duas ondas. Para compreender o papel de cada contribuição, considere que a polarização total induzida P_{total}^i ($i = 1, 2$) no meio pode ser descrita como a combinação da parte linear e não-linear, ou seja,

$$P_i^{total} = \epsilon_0 \epsilon_i E_i \quad (4.32)$$

onde

$$\epsilon_i = \epsilon_i^L + \epsilon_i^{NL} = (n_i + \Delta n_i)^2 \quad (4.33)$$

n_i é a parte linear do índice de refração e Δn_i é a mudança induzida pelos efeitos não-lineares de terceira ordem. Considerando que $\Delta n_i \ll n_i$, a parte não-linear do índice de refração é dada por

$$\Delta n_i \approx \frac{\epsilon_i^{NL}}{2n_i} = n_2 (|E_i|^2 + 2|E_{3-i}|^2), \quad (4.34)$$

onde o coeficiente não-linear do índice é

$$n_2 = \frac{3}{8n} \text{Re}(\chi^{(3)}), \quad (4.35)$$

desde que a parte linear do índice seja n para os dois campos. A Eq.(4.34) mostra que o índice de refração de um pulso de luz depende não somente da intensidade dele mesmo

mas também da intensidade do outro pulso co-propagante. Desprezando o efeito da GVD, este pulso adquire uma fase não-linear dependente da intensidade dado por

$$\phi_i^{NL} = \frac{\omega_0 z}{c} \Delta n_i = \frac{\omega_0 z n_2}{c} (|E_i|^2 + 2|E_{3-i}|^2), \quad (4.36)$$

O primeiro termo é responsável pela SPM, e o segundo termo resulta da modulação de fase de um pulso pelo outro pulso co-propagante que é responsável pela XPM. O fator de 2 mostra que XPM é duas vezes mais efetivo que a SPM para a mesma intensidade.

Os efeitos de propagação sobre o pulso de sonda e de excitação são importantes. Para compreender os efeitos de propagação devemos resolver um par de equações não-lineares acopladas obtidas das equações de Maxwell (ver capítulo 7 do Agrawal [7]):

$$\frac{\partial A_1}{\partial z} + \frac{1}{v_g} \frac{\partial A_1}{\partial t} + \frac{i}{2} \beta_2 \frac{\partial^2 A_1}{\partial t^2} + \frac{\alpha}{2} A_1 = i\Gamma (|A_1|^2 + 2|A_2|^2) A_1 \quad (4.37)$$

$$\frac{\partial A_2}{\partial z} + \frac{1}{v_g} \frac{\partial A_2}{\partial t} + \frac{i}{2} \beta_2 \frac{\partial^2 A_2}{\partial t^2} + \frac{\alpha}{2} A_2 = i\Gamma (|A_2|^2 + 2|A_1|^2) A_2 \quad (4.38)$$

onde v_g é a velocidade de grupo, β_2 é o coeficiente do GVD e Γ é a soma do coeficiente da não-linearidade refrativa γ mais o termo que contém o coeficiente de absorção de dois fótons (β_{TPA}), definimos como

$$\Gamma = \gamma + i \frac{\beta_{TPA}}{2A_{ef}} = \frac{n_2 2\pi}{A_{ef} \lambda} + i \frac{\beta_{TPA}}{2A_{ef}}, \quad (4.39)$$

onde A_{ef} é a área efetiva. Assumiremos que a envoltória do campo seja gaussiana, ou seja

$$A_i(z=0, t) = A_i \exp \left[-(1+iC) \frac{(2 \ln 2) t^2}{T_{1/2}^2} \right] \quad (4.40)$$

A varredura de frequência, como no caso dos líquidos, também será descrito por C , que pode assumir valores positivos e negativos. $T_{1/2}$ é a largura temporal à meia altura da intensidade do pulso na entrada da amostra. As equações acopladas só podem ser resolvidas numericamente, mas antes é útil introduzir os seguintes parâmetros de normalização:

$$\xi = \frac{z}{L_D} = \frac{z}{\left[T_{1/2}^2 / (4 \ln 2) |\beta_2| \right]}; \quad \tau = \frac{t - z/v_g}{(T_{1/2} / 2\sqrt{\ln 2})}; \quad U_i = \frac{A_i}{P_1} \quad (4.41)$$

Onde P_1 é a potência de pico do pulso de excitação. Com essas definições, chegamos às equações adimensionais acopladas:

$$\frac{\partial U_1}{\partial \xi} + \frac{i}{2} \text{sgn}(\beta_2) \frac{\partial^2 U_1}{\partial \tau^2} = i \left(\gamma + i \frac{\beta_{TPA}}{2A_{ef}} \right) P_1 L_D [|U_1|^2 + 2|U_2|^2] U_1 \quad (4.42)$$

$$\frac{\partial U_2}{\partial \xi} + \frac{i}{2} \frac{\partial^2 U_2}{\partial \tau^2} = i \left(\gamma + i \frac{\beta_{TPA}}{2A_{ef}} \right) P_1 L_D [|U_2|^2 + 2|U_1|^2] U_2 \quad (4.43)$$

No nosso caso a intensidade do pulso de excitação é muito maior que a intensidade do pulso de sonda, ou seja, podemos desprezar os termos contendo $|U_2|^2$ das equações acopladas. Como esperávamos, a Eq.(4.43), que descreve a propagação do pulso de sonda, inclui os efeitos de GVD (segundo termo do lado esquerdo da equação), XPM e TPA (primeiro e segundo termo do lado direito da equação). Após a propagação do pulso através da amostra a quantidade que é experimentalmente medida é a variação da energia de transmissão do sonda. Para compararmos as medidas experimentais com a teoria, calculamos a energia do pulso de sonda na presença e na ausência do pulso de excitação, a fim de obter a variação da transmissão do sonda:

$$\Delta T_{sonda} = \int_{-\infty}^{\infty} (|U_2(t)|_{com\ excit.}^2 - |U_2(t)|_{sem\ excit.}^2) dt \quad (4.44)$$

Para resolver estas equações utilizamos o método numérico conhecido por *split-step Fourier*. Para entender este método, é útil que a equação de propagação seja escrita da seguinte forma:

$$\frac{\partial A}{\partial z} = (\hat{D} + \hat{N}) A \quad (4.45)$$

onde \hat{D} é o operador diferencial responsável pela dispersão no meio e \hat{N} é um operador não-linear que governa os efeitos não-lineares sobre a propagação do pulso. A equação tem solução quando resolvemos separadamente o efeito dispersivo do efeito não-linear. Ou seja, o método de *split-step Fourier* produz uma solução aproximada assumindo que ao propagar por uma distância h , os efeitos dispersivos e não-lineares podem ser resolvidos independentemente. Mais especificamente, a propagação de z para $z + h$ ocorre em três passos, como ilustrado na Fig.4.13. No primeiro passo, a dispersão atua sozinha na primeira metade do segmento h , isto é, o operador $\hat{N} = 0$ na Eq.(4.45). Noutro passo, o efeito da não-linearidade é incluída no meio do segmento sem a presença do operador dispersão; no fim, na outra metade do segmento h , o efeito da dispersão atua novamente. Este procedimento está descrito na Eq.(4.46).

$$A(z + h, t) \cong \exp\left(\frac{h}{2}\hat{D}\right) \exp\left(\int_z^{z+h} \hat{N}(z') dz'\right) \exp\left(\frac{h}{2}\hat{D}\right) A(z, t) \quad (4.46)$$

Devido à forma simétrica dos operadores exponenciais, este método é mais conhecido como *split-step Fourier* simetrizado. A integral na exponencial mostra a dependência do operador não-linearidade \hat{N} com z . Se o tamanho do passo h é muito pequeno, essa

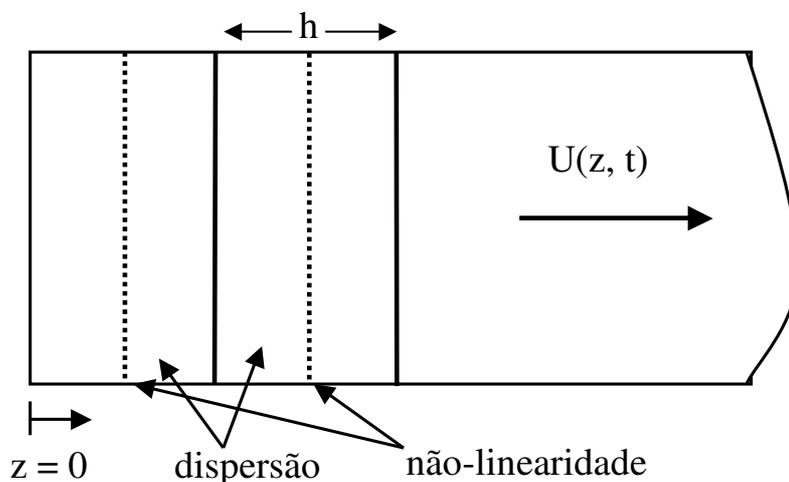


Figura 4.13: Ilustração do método de *split-step Fourier* usado para as simulações numéricas. A amostra é dividida num número grande de pequenos segmentos de largura h . Dentro de um segmento, o efeito da não-linearidade está incluído num meio do segmento como mostrado pela linha tracejada.

exponencial pode ser aproximada para $\exp(h\hat{N})$. A execução de um operador exponencial $\exp(\frac{h}{2}\hat{D})$ deve ser efetuada no domínio de Fourier da seguinte forma:

$$\exp\left(\frac{h}{2}\hat{D}\right) A(z, t) = \left\{ F^{-1} \exp\left[\frac{h}{2}\hat{D}(i\omega)\right] F \right\} A(z, t) \quad (4.47)$$

onde F corresponde a operação transformada de Fourier. O operador $\hat{D}(i\omega)$ é obtido substituindo o operador diferencial $\partial/\partial t$ por $i\omega$, onde ω é a frequência do domínio de Fourier. Logo o operador $\hat{D}(i\omega)$ é apenas um número no espaço de Fourier, simplificando a solução da Eq.(4.47). O uso de um algoritmo FFT (*Fast-Fourier-transform*) torna a avaliação numérica da Eq.(4.46) relativamente rápida. Escrevemos o algoritmo utilizando o software MATHEMATICA 4.1 .

4.3.2 Resultados Experimentais

Para realizar as medidas com o CdS, utilizamos o mesmo procedimento descrito na seção 4.2.2. O laser de Ti:safira, no entanto, foi sintonizado para o comprimento de 785 nm e todas as medidas foram realizadas na configuração paralela; no mais, todos os outros parâmetros são semelhantes aos utilizados nas medidas realizadas nos líquidos. O primeiro passo foi calibrar o controle da varredura de frequência do nosso par de grades relacionando o deslocamento espacial com C . A curva de calibração é apresentada na Fig.

4.14, onde temos as medidas de largura à meia altura da intensidade do sinal de segundo harmônico (obtida via autocorrelação no cristal de BBO) em função de C .

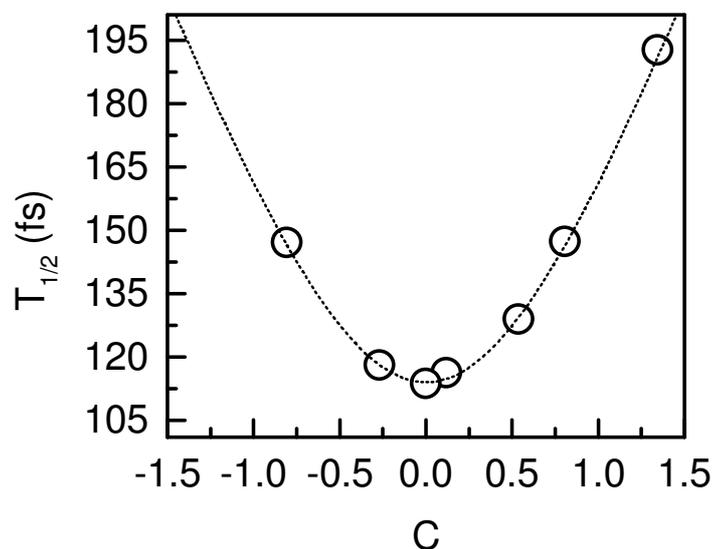


Figura 4.14: Curva da largura temporal a meia altura em função da varredura de frequência C obtida através da autocorrelação cruzada dos pulsos num cristal de BBO.

Depois de conhecida a curva de calibração, realizamos medidas de acoplamento de dois feixes no cristal de CdS, que apresenta um coeficiente de absorção de dois fótons grande e bem conhecido. A amostra tem $L = 3.2$ mm de espessura e sua curva de absorção é apresentada na Fig. 4.15. Em todas as medidas realizadas, os pulsos de excitação-sonda foram polarizados na direção do eixo c do cristal de CdS. Os feixes foram superpostos na entrada da amostra para evitar que os pulsos adquirissem varredura de frequência antes da região de interação. Apesar da presença de uma pequena automodulação de fase, absorção de dois-fótons e dispersão da velocidade de grupo, esses efeitos não são detectados pelo amplificador *lock-in* quando o pulso de sonda estiver fora da região de interação. Nas nossas simulações numéricas os dois únicos parâmetros de ajuste são o comprimento de interação e a área efetiva, cujos valores estão próximos da estimativa que calculamos para essas quantidades.

Na Fig. 4.16 apresentamos uma medida de acoplamento de dois feixes no cristal de CdS e sua curva teórica. Esse sinal foi obtido considerando $C = 0$ no início da região de interação. A fluência média de excitação foi de 0.19 mJ/cm². Como podemos observar, o sinal é devido, predominantemente, à absorção de dois fótons; os efeitos nucleares, ao contrário do benzeno, não foram observados aqui. Agora, consideramos a largura à meia

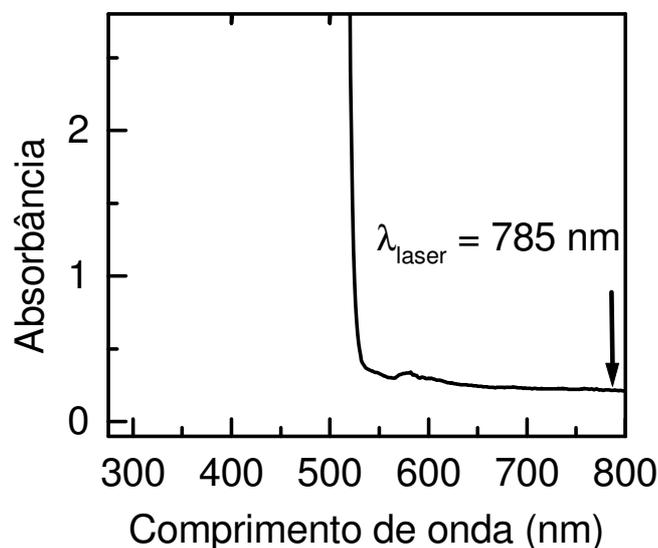


Figura 4.15: Curva de absorbância de uma amostra de 3.2 mm de CdS.

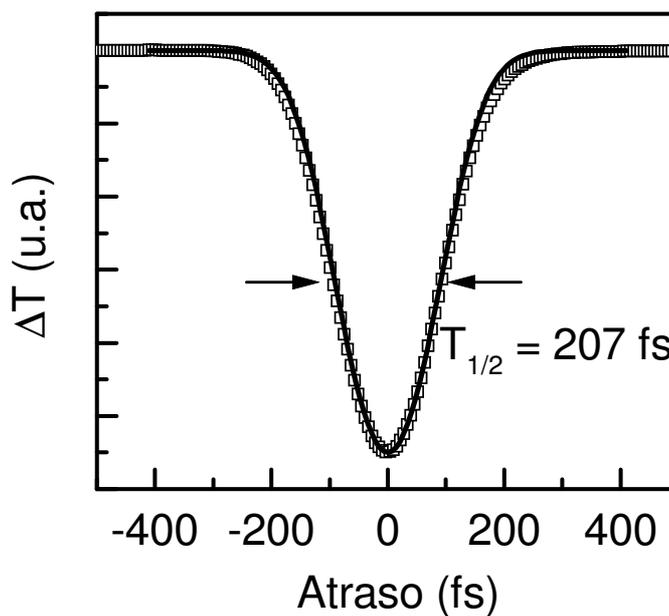


Figura 4.16: Sinal de acoplamento de dois fótons (quadrados abertos) considerando $C = 0$ no pulso de entrada. A fluência média de excitação foi de 0.19 mJ/cm^2 . A curva teórica (linha cheia) ajusta muito bem o resultado experimental.

altura desse sinal, $T_{1/2}$, como o parâmetro experimental relevante. Nosso interesse é fazer várias medidas de $T_{1/2}$ em função da varredura de frequência inicial do pulso, C , a fim de visualizar os efeitos lineares e não lineares. Os resultados para este tipo de medida são mostrados na Fig. 4.17, que foram obtidas para fluência de 0.19 mJ/cm^2 (curvas

de cima) e $1.5 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ (curvas de baixo). Para as simulações numéricas utilizamos os parâmetros não-lineares obtidos na literatura [55], $\beta_{TPA} = 7.3 \text{ cm}/\text{GW}$ e $n_2 = 4.71 \times 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{W}$. O parâmetro da GVD foi obtido, conhecendo-se o índice de refração em função do comprimento de onda, $n(\lambda)$, do CdS [63], através do seguinte cálculo

$$\beta_2 = \frac{\lambda^3}{2\pi c^2} \frac{d^2 n}{d\lambda^2} \quad (4.48)$$

Para $\lambda = 785 \text{ nm}$ obtemos ² $\beta_2 = 1.4 \times 10^4 \text{ fs}^2/\text{cm}$. Para obter os pontos teóricos escolhemos apenas um determinado valor de C , ajusto o ponto teórico com o experimental para alta e baixa fluência utilizando apenas dois parâmetros - o comprimento de interação ($L_{int.} = 1.53 \text{ mm}$) e a área efetiva ($A_{ef.} = 3.6 \times 10^{-6} \text{ cm}^2$). Encontrado esses dois parâmetros, todos os demais pontos são obtidos sem nenhum outro ajuste.

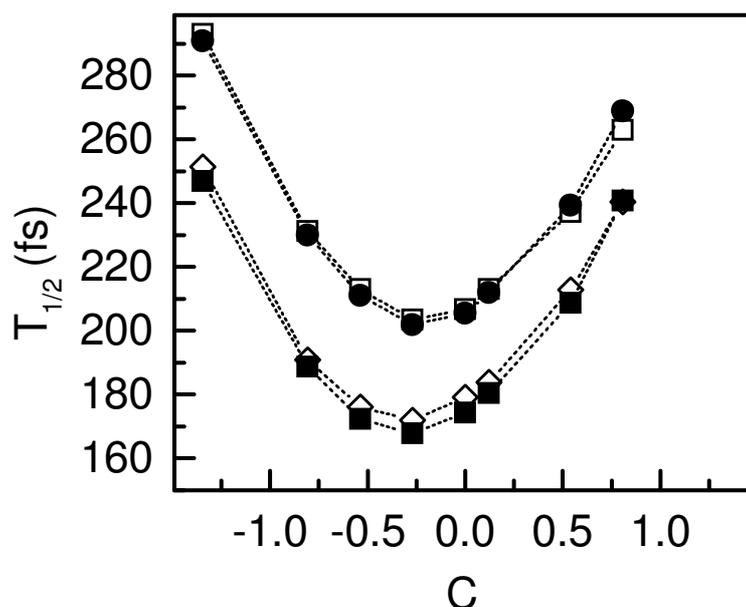


Figura 4.17: Comparação entre as simulações numéricas (quadrados e círculos fechados) e as medidas experimentais (quadrados e diamantes abertos) da largura a meia altura do sinal de acoplamento de dois fótons $T_{1/2}$ para diferentes valores de C . Estas curvas foram obtidas para uma fluência de $0.19 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ (quadrados abertos e círculos fechados) e $1.5 \mu \text{ J}/\text{cm}^2$ (quadrados fechados e diamantes abertos).

Na Fig. 4.17, para curva de mais alta fluência, é possível observar dois aspectos. O primeiro é um aumento da largura a meia altura $T_{1/2}$ se comparado com a curva de calibração, atribuído ao efeito de absorção de dois fótons; segundo, um pequeno deslocamento

²Este valor foi obtido considerando o pulso na saída do comprimento de interação.

da mínima duração de $T_{1/2}$ no sentido de C negativo, neste caso, um efeito linear. Devemos lembrar que no regime de dispersão normal, que é o caso apresentado aqui, quando o pulso possui uma varredura de frequência negativa, a varredura total será reduzida durante a propagação, levando a um estreitamento do pulso. No caso da curva para menor fluência, o efeito de absorção de dois fótons é menor; no entanto, a mínima duração de $T_{1/2}$ continua praticamente no mesmo lugar. Para melhor visualizar estes argumentos, nós modificamos a dispersão e os efeitos não-lineares no nosso cálculo numérico. Na Fig. 4.18, primeiramente, eliminamos apenas os efeitos dispersivos (quadrados vazios) e verificamos que, com os mesmo parâmetros da medida anterior ($F = 0.19 \text{ mJ/cm}^2$), a mesma deslocase para a direita (quadrados cheios), tendo o seu mínimo em $C = 0$. Isto mostra que os efeitos dispersivos podem ser visualizados pelo deslocamento que a curva pode fazer para direita ou para esquerda em relação a $C = 0$. No caso da absorção de dois fótons (efeito dependente da potência), sua contribuição sobre a propagação do pulso pode ser observada quando reduzimos a quase a zero a potência do feixe de excitação. A curva teórica (círculos cheios) coincide com a curva experimental de calibração (círculos abertos) obtidas pela geração de segundo harmônico num cristal de BBO. Ou seja, reproduzimos teoricamente, através da absorção de dois fótons, uma medida de auto-correlação do pulso. Experimentalmente, só seria possível obter a largura temporal do pulso se utilizássemos um cristal de CdS tão fino quanto o cristal de BBO, pois assim tanto os efeitos dispersivos com não-lineares seriam bastante reduzidos na propagação do pulso.

Nas simulações das medidas de acoplamento de dois feixes, não verificamos efetivamente a contribuição da não-linearidade eletrônica e nuclear. No entanto, resolvemos simular teoricamente qual é o efeito da não-linearidade sobre o perfil de intensidade do pulso de sonda.

A Fig. 4.19 mostra o perfil de intensidade do pulso de sonda em função do tempo para cada atraso temporal entre o mesmo e o pulso de excitação. Nestas simulações utilizamos todos os parâmetros do CdS ($n_2, \beta_2, \beta_{TPA}$). Consideramos que o pulso de entrada na amostra tem seu pico de intensidade normalizada a 1 e possui *chirp* nulo, $C = 0$, e equivale a largura temporal de 114 fs (ver Fig. 4.14). Todas as curvas foram obtidas após a passagem na amostra. Para o atraso de -400 fs entre o pulso de sonda e de excitação, ainda não é percebida a influência do pulso de excitação sobre o perfil de intensidade do sonda. Apenas há um alargamento temporal (114 fs \rightarrow 129 fs) devido ao efeito dispersivo³.

³Efeitos não-lineares devido ao próprio pulso de sonda foram desprezados na Eq.(4.43).

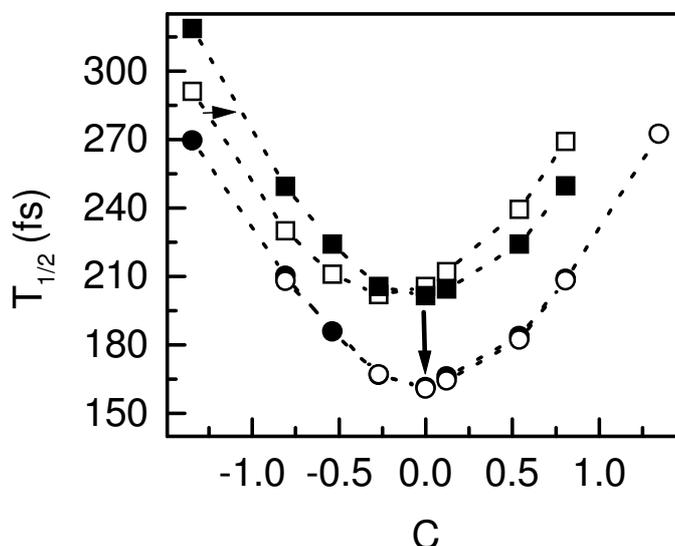


Figura 4.18: A primeira curva teórica (quadrados abertos) são utilizados todos os parâmetros do CdS para fluência de 0.19 mJ/cm^2 , na segunda curva (quadrados cheios), eliminamos o efeito dispersivo e, conseqüentemente, a curva tem seu mínimo em $C = 0$. Na terceira curva teórica (círculos cheios), reduzimos a quase zero os efeitos não-lineares, com isso chegamos ao mesmo resultado das medidas experimentais (círculos abertos) de autocorrelação no BBO (pulsos convoluídos).

À medida que os dois pulsos vão se encontrando temporalmente, os efeitos não-lineares de XPM e TPA, passam a alterar o perfil de intensidade do pulso. O efeito de TPA deve diminuir a energia total do pulso enquanto o XPM deve gerar novas frequências dentro da envoltória do pulso. Na Fig. 4.19 é visível uma mudança no perfil de intensidade para atrasos entre -200 fs e 200 fs .

Um interessante efeito pode ser observado para o atraso de -200 fs ou 200 fs . O pulso de sonda sofre um encurtamento temporal com relação ao pulso de entrada: $114 \text{ fs} \rightarrow 87 \text{ fs}$. Isso ocorre pela relação entre o efeito de dispersão (GVD) e a não-linearidade n_2 que afeta o atraso relativo entre as diferentes componentes do pulso. O pulso de excitação gera novas componentes de frequência no pulso de sonda enquanto a GVD diminui a diferença temporal relativa destas componentes de frequência. Desta forma, à medida que o pulso se propaga, a varredura total vai sendo compensada até que a largura temporal atinge o seu menor valor. Caso a varredura de frequência seja compensada, se a largura espectral do pulso aumenta, a largura temporal diminui quando comparada com a do pulso de entrada. No entanto, este fenômeno está ocorrendo para um atraso relativo diferente de zero. Para compreender o porque deste efeito, vamos separar o papel de cada contribuição não-linear.

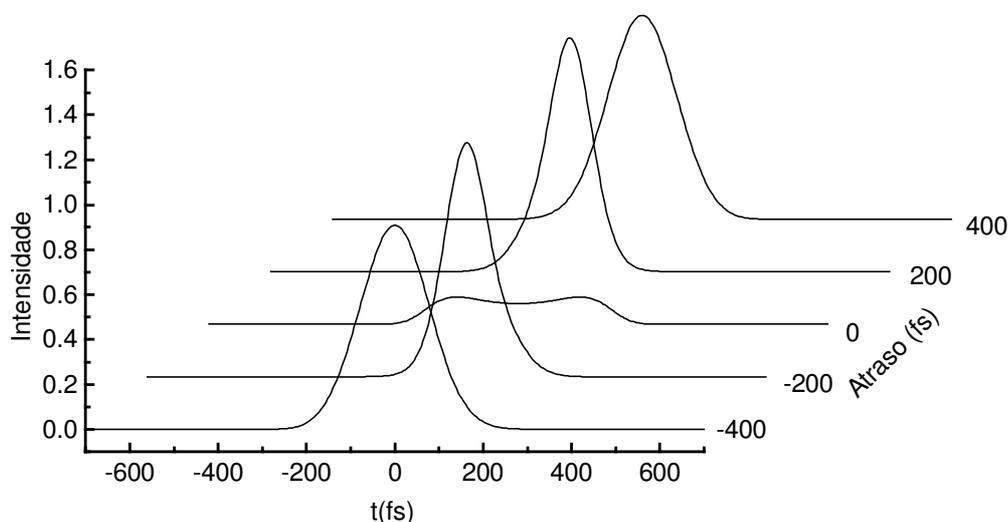


Figura 4.19: Perfil de intensidade do pulso de sonda para diferentes atrasos temporais entre os pulsos de excitação-sonda. Todos os parâmetros do CdS foram utilizados.

Na Fig. 4.20 (a) eliminamos a contribuição de TPA, assim, a energia total do pulso deve permanecer constante para qualquer atraso temporal. A forma do pulso de excitação será modificada pela combinação de efeitos de SPM e GVD. Por outro lado, o pulso de sonda será governado pelos efeitos de XPM e GVD. Quando o atraso relativo entre os pulsos for igual a zero, o efeitos de XPM sobre o pulso de sonda será semelhante ao de SPM. Com isso, como tanto n_2 como β_2 são positivos, os efeitos de XPM e GVD vão colaborar conjuntamente para o aumento da varredura de frequência. Desta forma, o pulso deve sair com a maior largura temporal possível (289 fs). Quando o atraso temporal entre os pulsos é de -200 fs, a forma como estas novas componentes de frequências são geradas no pulso de sonda é assimétrica. Algumas componentes de frequência serão favorecidas em relação às outras dentro da envoltória do pulso, havendo, portanto, uma assimetria no perfil de intensidade, como é possível observar na Fig. 4.20 (a). No caso do atraso relativo ser 200 fs, o fenômeno é o mesmo. No entanto, a assimetria é invertida. Algo semelhante ocorre na Ref. [64], no domínio espacial. Neste caso, o efeito de XPM provoca um encurtamento espacial do pulso de sonda apenas quando há uma separação temporal entre os feixes de excitação-sonda.

O efeito de XPM altera o perfil espectral do pulso de sonda, mas caso não existisse dispersão, a forma temporal do pulso permaneceria inalterada para qualquer atraso. A GVD tem o papel de diminuir ou aumentar a varredura de frequência, alterando o perfil

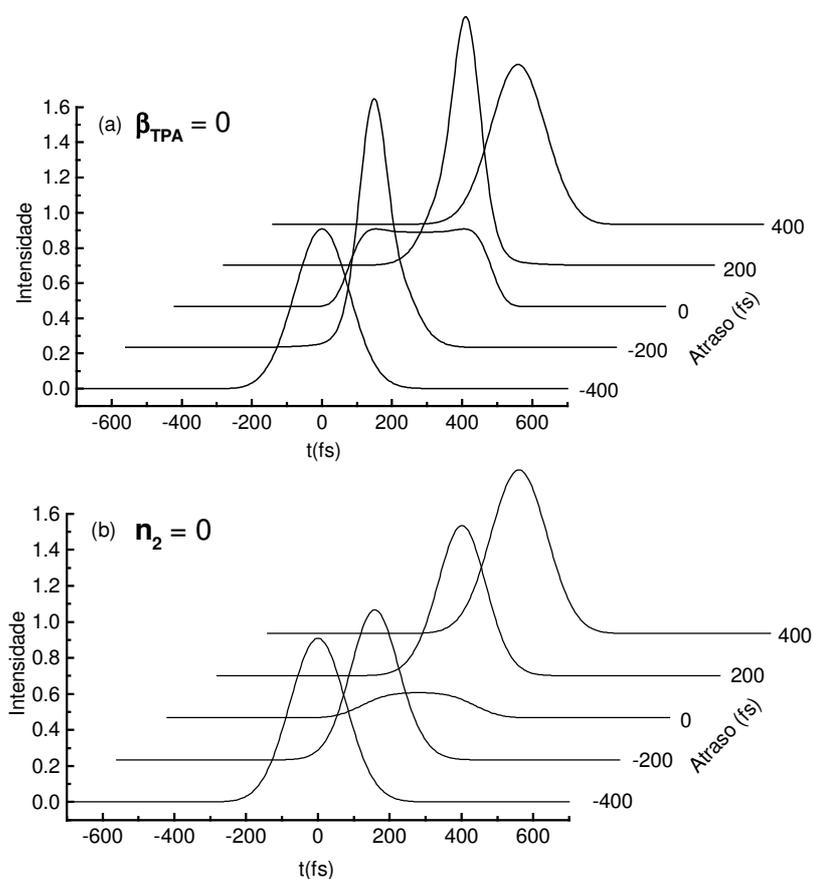


Figura 4.20: Perfil de intensidade do pulso de sonda para diferentes atrasos temporais entre os pulsos de excitação-sonda em diferentes condições: (a) $\beta_2 = 0$ e (b) $n_2 = 0$.

temporal do pulso. Neste caso, o efeito de encurtamento é maior comparado com a situação anterior (114 fs \rightarrow 76 fs), pois a energia total do pulso é maior sem a presença do TPA.

Na Fig. 4.20 (b) eliminamos o efeito de n_2 . À medida que os dois pulsos se superpõem temporalmente, a energia total do pulso de sonda vai diminuindo devido ao efeito não-linear de TPA. Nesta situação não haverá encurtamento temporal do pulso.

Concluimos que através das medidas de acoplamento de dois feixes da Fig. 4.17 não é perceptível a influência de n_2 sobre a medida de acoplamento de dois feixes. No entanto, ela tem um papel importante sobre o perfil temporal do pulso.

Conclusões e Perspectivas

Nesta tese percorremos diversos ramos relacionados à área de fenômenos ultra-rápidos que, nos últimos anos, tem sido alvo de interesse tanto na ciência básica como para possíveis aplicações tecnológicas: espectroscopia de excitação e sonda em metais, pulsos ultra-sônicos de picosegundos, acoplamento de dois feixes em líquidos orgânicos e num cristal, e efeito Kerr magneto-óptico resolvido no tempo. Tudo isso foi possível através da manipulação de pulsos ultra-curtos de luz.

Abrimos a tese com o entendimento da geração de um trem de pulsos via travamento de modos passivo num laser de Ti:safira. Este laser gera pulsos com aproximadamente 100 fs. Na maioria de nossas medidas utilizamos um pulso de luz para excitar a amostra e um segundo pulso, atrasado temporalmente em relação ao primeiro, para observar como esta amostra responde no tempo. Iniciamos com a espectroscopia de excitação e sonda em metais nobres, cuja dinâmica eletrônica é muito bem compreendida e encontra-se na literatura. Nosso sistema foi capaz de observar a termo-modulação de fentosegundos no ouro e na prata. Na última amostra conseguimos gerar o segundo harmônico resolvido no tempo. Todo o capítulo 1 foi um preparação para o estudo da dinâmica eletrônica como também na geração e detecção de pulsos ultra-sônicos em filmes finos de NiFe/NiO.

O estudo em filmes finos de NiFe/NiO foi dividido em dois capítulos. Na primeira parte do capítulo 2, nas medidas experimentais de termo-modulação de fentosegundos no filme fino de NiFe observamos uma forte dependência da dinâmica eletrônica com a segunda camada. Camadas de NiFe sobre Si também foram estudadas. Para uma dada fluência de excitação, o tempo de relaxação eletrônica no NiFe foi maior quando a segunda camada era NiO em vez de Si. Um dos caminhos possíveis para o processo de resfriamento eletrônico é o transporte balístico de elétrons. Acreditamos que os elétrons sofrem o efeito de uma barreira gerada pelo NiO, pelo fato deste ser um dielétrico isolante, que é maior que a do semicondutor silício, que tem sua função trabalho próxima ao NiFe. No futuro,

para espessuras menores de NiO, tentaremos observar efeitos de tunelamento eletrônico resolvido no tempo.

Ainda no capítulo 2, apresentamos resultados experimentais de efeito Kerr magneto-óptico resolvido no tempo (TRMOKE). Neste tipo de medida observamos a dinâmica de magnetização num tempo ultra-rápido. Nosso propósito foi de tentar eliminar ou pelo menos diminuir bastante as contribuições não-magnéticas neste tipo de medida. Para isso utilizamos duas técnicas de TRMOKE: com detecção diferencial e com dupla-modulação. Na técnica com detecção diferencial não observamos um sinal que dependesse somente da magnetização; pois, nas medidas experimentais, houve a presença de pulsos acústicos, que é uma contribuição não-magnética. Acreditando que a parte não-magnética deve permanecer constante para qualquer campo externo aplicado, subtraímos os sinais obtidos para diversos campos magnéticos com aquele que mais se aproximava do sinal próximo de zero. Após este procedimento as oscilações desapareceram, indicando que o termo não magnético, apesar de ainda estar presente, foi bastante diminuído. Através da técnica de dupla-modulação obtemos um sinal bastante semelhante à medida anterior, reforçando ainda mais nossa tentativa de obter um sinal dependente, predominantemente, da magnetização. No futuro pretendemos realizar medidas de TRMOKE na configuração polar. Desta forma esperamos aumentar ainda mais o efeito da magnetização sobre a rotação da polarização do pulso de sonda. Outro ponto interessante para experimentos futuros é a geração de segundo harmônico resolvido no tempo nos filmes de NiFe/NiO. Como sabemos, a geração do segundo harmônico ocorre devido a quebra de simetria na interface do metal; com isso, estaremos investigando uma nova dinâmica, tanto eletrônica como magnética.

No capítulo 3 dedicamos nossa atenção a geração e detecção de pulsos acústicos em filmes de NiFe/NiO. Nos últimos anos, esta técnica tem sido importante para medidas de espessuras e propriedades ópticas de filmes finos. No nosso caso, realizamos uma série de medidas em diferentes espessuras das amostras. Observamos uma forte dependência do acoplamento foto-elástico com o comprimento de onda do pulso de sonda. Em 400 nm, conseguimos visualizar duas oscilações distintas, uma no filme de NiO e outra no Si. Desta forma, conhecendo a velocidade do som, recalibramos as espessuras do filmes de NiO e também construímos as curvas de dispersão do NiO e do Si. Além disso, abrimos caminho para determinação das partes real e imaginária da susceptibilidade óptica de filmes finos.

No capítulo 4 utilizamos a técnica de acoplamento de dois feixes para estudar pro-

priedades não-lineares do cristal de CdS e de compostos orgânicos transparentes e compostos que podem absorver dois fótons do laser. Através do controle da varredura de frequência (C) do pulso conseguimos observar nas nossas medidas experimentais a contribuição nuclear para a não-linearidade da molécula de benzeno. Com os compostos orgânicos que absorvem dois fótons observamos um interessante efeito que não depende de C , acreditamos que haja um efeito térmico devido ao processo de absorção de dois fótons. Ainda precisamos construir uma teoria que explique este efeito. No futuro, esperamos diminuir o efeito térmico através de um redutor da taxa de repetição do laser ou colocar o líquido num jato contínuo. No caso do cristal de CdS, nossas simulações numéricas reproduzem muito bem os resultados experimentais. Nas medidas de acoplamento de dois fótons, observamos que os efeitos não-lineares são praticamente dependentes da absorção de dois fótons. No entanto, a não-linearidade eletrônica afeta o perfil temporal do pulso, onde observamos um interessante processo de encurtamento devido ao efeito de modulação de fase cruzada.

Trabalhos em Revistas Internacionais no Doutorado

1. “Accumulative effects in temporal coherent control”, D. Felinto, C. A. C. Bosco, L. H. Acioli, e S. S. Vianna. *Physical Review A*, 64, 63413, (2001).
2. “Laser-wavelength dependence of picosecond ultrasonic response of NiFe/NiO/Si structure, C. A. C. Bosco, A. Azevedo e L. H. Acioli. *Physical Review B*, 66, 125406 (2002) (Este artigo foi selecionado para a revista “Virtual Journal of Ultrafast Science”, outubro 2002.).
3. “Coherent accumulation in two-level atoms excited by a train of ultrashort pulses”, D. Felinto, C. A. C. Bosco, L. H. Acioli, e S. S. Vianna, *Optics Communications*, 215, 69 (2003).
4. “Near-infrared nonlinear properties of a glass-ceramic containing sodium niobate nanocrystals”, C. A. C. Bosco, E. L. Falcão-Filho, G. S. Maciel, L. H. Acioli e Cid. B. de Araújo, submetido a “Applied Physics Letters”.
5. “Ultrafast nonlinearity of antimony polyphosphate glasses”, E. L. Falcão-Filho, C. A. C. Bosco, G. S. Maciel, L. H. Acioli e Cid. B. de Araújo, submetido a “Applied Physics Letters”.
6. “Substrate dependent ultrafast dynamics in thin NiFe films”, C. A. C. Bosco, A. Azevedo e L. H. Acioli, submetido a “Applied Physics Letters”.
7. “Kerr nonlinearity and two-photon absorption in two-beam coupling of femtosecond pulses”, C. A. C. Bosco, Claudio Florida, G. S. Maciel, Cid B. de Araújo e L. H. Acioli, em preparação para ser submetido a “Journal of the Optical Society of America B”.

Trabalhos em Conferências Internacionais no Doutorado

1. “Two-beam coupling with chirp controlled pulses in media with two-photon resonances”, C. A. C. Bosco, G. S. Maciel, Cid. B. de Araújo e L. H. Acioli, Paper QWA 15, QELS - Quantum Electronics and Laser Science Conference, Califórnia, EUA (2002).

2. “Accumulative effects in coherent control with trains of ultrashort pulses”, D. Felinto, C. A. C. Bosco, L. H. Acioli, e S. S. Vianna, Reg. no.1028, IQEC/LAT - International Quantum Electronics Conference/ Lasers, Applications and Technologies, Moscou, Rússia (2002).
3. “Ultrafast electron transport in thin NiFe films on NiO”, C. A. C. Bosco, A. Azevedo e L. H. Acioli, trabalho aceito na CLEO/Europe-EQEC Conference, que será realizado em 23-27 Junho de 2003 em Munique, Alemanha.
4. “Nonlinear refractive behavior of a transparent glass-ceramic containing NaNbO₃ nanocrystals in the infrared”, Cid B. de Araújo, C. A. C. Bosco, E. L. Falcão-filho, G. S. Maciel, L. H. Acioli, trabalho aceito na CLEO/Europe-EQEC Conference, que será realizado em 23-27 Junho de 2003 em Munique, Alemanha.

Apêndice A

Propriedades Acústicas dos Sólidos

O estudo da propagação de ondas acústicas em sólidos tem sido usada para determinar as constantes elásticas de cristais. No nosso caso as propriedades acústicas dos materiais estudados (NiO e Si) já são conhecidas, portanto, este apêndice visa fazer um breve resumo sobre constantes elásticas num meio material e como elas influenciam a propagação da onda acústica.

A.1 Análise da Deformação nos Eixos da Célula de um Cristal

Como a passagem de um pulso acústico pode deformar o tamanho e os ângulos entre os eixos de uma célula unitária, é útil especificar essa deformação em termos de seis componentes (e_{xx} , e_{yy} , e_{zz} , e_{xy} , e_{yz} e e_{zx}), que serão definidas adiante. Antes vamos imaginar que três eixos ortogonais \mathbf{f} , \mathbf{g} , \mathbf{h} de comprimento unitário estão vinculados a um sólido sem deformação (Fig. A.1(a)). Supondo, agora, que haja uma pequena deformação passando pelo sólido; neste caso, os eixos são distorcidos na orientação e também no comprimento de tal forma que

$$\begin{aligned}\mathbf{f}' &= (1 + \epsilon_{xx})\mathbf{f} + \epsilon_{xy}\mathbf{g} + \epsilon_{xz}\mathbf{h}; \\ \mathbf{g}' &= \epsilon_{yx}\mathbf{f} + (1 + \epsilon_{yy})\mathbf{g} + \epsilon_{yz}\mathbf{h}; \\ \mathbf{h}' &= \epsilon_{zx}\mathbf{f} + \epsilon_{zy}\mathbf{g} + (1 + \epsilon_{zz})\mathbf{h}.\end{aligned}\tag{A.1}$$

As mudanças fracionais nos comprimentos dos eixos \mathbf{f} , \mathbf{g} e \mathbf{h} são ϵ_{xx} , ϵ_{yy} e ϵ_{zz} , respectivamente, em primeira ordem. As componentes da deformação e_{xx} , e_{yy} e e_{zz} são definidas

pelas relações

$$e_{xx} = \epsilon_{xx}; \quad e_{yy} = \epsilon_{yy}; \quad e_{zz} = \epsilon_{zz}. \quad (\text{A.2})$$

As componentes e_{xy} , e_{yz} e e_{zx} podem ser definidas como as mudanças ocorridas entre os

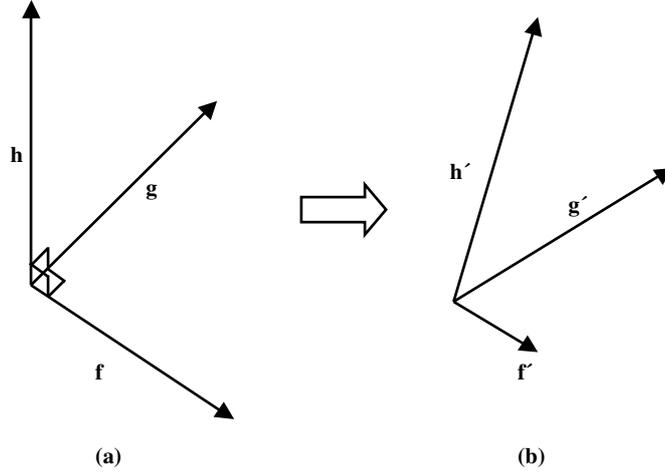


Figura A.1: Eixos de coordenadas para um (a) cristal não deformado e (b) outro cristal deformado.

ângulos dos eixos. De fato, em primeira ordem temos

$$\begin{aligned} e_{xx} &= \mathbf{f}' \cdot \mathbf{g}' = \epsilon_{yx} + \epsilon_{xy}; \\ e_{yz} &= \mathbf{g}' \cdot \mathbf{h}' = \epsilon_{zy} + \epsilon_{yz}; \\ e_{zx} &= \mathbf{h}' \cdot \mathbf{f}' = \epsilon_{zx} + \epsilon_{xz}. \end{aligned} \quad (\text{A.3})$$

A deformação é uniforme se os valores das componentes da deformação forem independentes da escolha da origem.

Se girarmos os eixos, os ângulos entre eles devem permanecer inalterados. Usando a Eq.(A.3) é possível observar que numa rotação $\epsilon_{yx} = -\epsilon_{xy}$; $\epsilon_{zy} = -\epsilon_{yz}$; $\epsilon_{zx} = -\epsilon_{xz}$. Considerando que as rotações não tem importância aqui, é possível sem perda de generalidade fazer: $\epsilon_{yx} = \epsilon_{xy}$; $\epsilon_{zy} = \epsilon_{yz}$; $\epsilon_{zx} = \epsilon_{xz}$. Logo os eixos em termos das componentes da deformação são

$$\begin{aligned} \mathbf{f}' - \mathbf{f} &= e_{xx}\mathbf{f} + \frac{1}{2}e_{xy}\mathbf{g} + \frac{1}{2}e_{xz}\mathbf{h}; \\ \mathbf{g}' - \mathbf{g} &= \frac{1}{2}e_{xy}\mathbf{f} + e_{yy}\mathbf{g} + \frac{1}{2}e_{yz}\mathbf{h}; \\ \mathbf{h}' - \mathbf{h} &= \frac{1}{2}e_{zx}\mathbf{f} + \frac{1}{2}e_{yz}\mathbf{g} + e_{zz}\mathbf{h}. \end{aligned} \quad (\text{A.4})$$

Antes da deformação, considere uma célula unitária localizada na seguinte posição

$$\mathbf{r} = x\mathbf{f} + y\mathbf{g} + z\mathbf{h}; \quad (\text{A.5})$$

Depois da deformação a célula estará em

$$\mathbf{r}' = x\mathbf{f}' + y\mathbf{g}' + z\mathbf{h}'; \quad (\text{A.6})$$

Então o deslocamento sofrido pela célula será

$$\mathbf{d} = \mathbf{r}' - \mathbf{r} = x(\mathbf{f}' - \mathbf{f}) + y(\mathbf{g}' - \mathbf{g}) + z(\mathbf{h}' - \mathbf{h}); \quad (\text{A.7})$$

Reescrevendo o deslocamento como

$$\mathbf{d} = u\mathbf{f}' + v\mathbf{g}' + w\mathbf{h}'; \quad (\text{A.8})$$

De A.4 e A.7 obtemos as expressões para as componentes da deformação

$$\begin{aligned} e_{xx} &= \frac{\partial u}{\partial x}; & e_{yy} &= \frac{\partial v}{\partial y}; & e_{zz} &= \frac{\partial w}{\partial z}; \\ e_{xy} &= \frac{\partial v}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial y}; & e_{yz} &= \frac{\partial w}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial z}; & e_{zx} &= \frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial x}. \end{aligned} \quad (\text{A.9})$$

Escrevemos em termos de derivadas para aplicação no caso de considerarmos uma deformação não uniforme.

A.1.1 Componentes da Tensão

Vamos definir a força que atua sobre uma unidade de área num sólido como tensão. São ao todo nove componentes da tensão: $X_x, X_y, X_z, Y_x, Y_y, Y_z, Z_x, Z_y, Z_z$. A letra grande corresponde a direção da força, e o sub-índice representa a normal ao plano na qual a força é aplicada. Desta forma, na componente de tensão X_x , a letra grande representa a força aplicada na direção x para uma unidade de área cuja normal está na direção x , representado pelo sub-índice. O número de componentes independentes de tensão é reduzido a seis quando aplicado ao caso de um cubo, como é possível observar na Fig. A.2, a condição de que a aceleração angular desaparece, ou seja, o torque total deve ser zero. Logo,

$$Y_z = Z_z; \quad Z_x = X_z; \quad X_y = Y_x \quad (\text{A.10})$$

e as componentes independentes devem ser $X_x, X_z, Y_y, Y_z, Z_x, Z_z$.

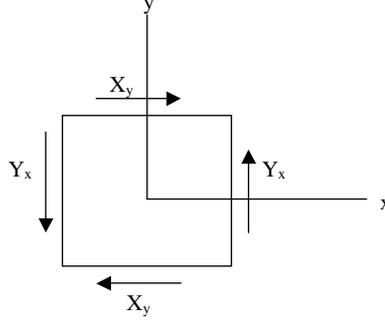


Figura A.2: Demonstração de que se $Y_x = X_y$ não há rotação no corpo.

A.1.2 Constantes Elásticas

A lei de Hooke [65, 66] diz que para pequenas deformações o pulso acústico é proporcional à tensão, onde se pode afirmar que as componentes desse pulso são linearmente proporcionais às componentes da tensão:

$$\begin{aligned}
 e_{xx} &= s_{11}X_x + s_{12}Y_y + s_{13}Z_z + s_{14}Y_z + s_{15}Z_x + s_{16}X_y \\
 e_{yy} &= s_{21}X_x + s_{22}Y_y + s_{23}Z_z + s_{24}Y_z + s_{25}Z_x + s_{26}X_y \\
 e_{zz} &= s_{31}X_x + s_{32}Y_y + s_{33}Z_z + s_{34}Y_z + s_{35}Z_x + s_{36}X_y \\
 e_{yz} &= s_{41}X_x + s_{42}Y_y + s_{43}Z_z + s_{44}Y_z + s_{45}Z_x + s_{46}X_y \\
 e_{zx} &= s_{51}X_x + s_{52}Y_y + s_{53}Z_z + s_{54}Y_z + s_{55}Z_x + s_{56}X_y \\
 e_{xy} &= s_{61}X_x + s_{62}Y_y + s_{63}Z_z + s_{64}Y_z + s_{65}Z_x + s_{66}X_y
 \end{aligned} \tag{A.11}$$

Da mesma forma, as componentes da tensão são funções lineares das componentes do pulso acústico:

$$\begin{aligned}
 X_x &= c_{11}e_{xx} + c_{12}e_{yy} + c_{13}e_{zz} + c_{14}e_{yz} + c_{15}e_{zx} + c_{16}e_{xy} \\
 Y_y &= c_{21}e_{xx} + c_{22}e_{yy} + c_{23}e_{zz} + c_{24}e_{yz} + c_{25}e_{zx} + c_{26}e_{xy} \\
 Z_z &= c_{31}e_{xx} + c_{32}e_{yy} + c_{33}e_{zz} + c_{34}e_{yz} + c_{35}e_{zx} + c_{36}e_{xy} \\
 Y_z &= c_{41}e_{xx} + c_{42}e_{yy} + c_{43}e_{zz} + c_{44}e_{yz} + c_{45}e_{zx} + c_{46}e_{xy} \\
 Z_x &= c_{51}e_{xx} + c_{52}e_{yy} + c_{53}e_{zz} + c_{54}e_{yz} + c_{55}e_{zx} + c_{56}e_{xy} \\
 X_y &= c_{61}e_{xx} + c_{62}e_{yy} + c_{63}e_{zz} + c_{64}e_{yz} + c_{65}e_{zx} + c_{66}e_{xy}.
 \end{aligned} \tag{A.12}$$

As quantidades c_{11}, c_{12}, \dots serão chamadas aqui de constantes elásticas do sólido.

A.2 Equações de Movimento num Cristal Cúbico

Vamos considerar uma pequena variação na tensão através de um pequeno cubo. As componentes da tensão irão variar através de suas faces. Para obter a força atuando em cada face, é preciso multiplicar o valor da tensão vezes a área de cada face. Como podemos observar na Fig. A.3, seis forças irão agir paralelamente a cada eixo.

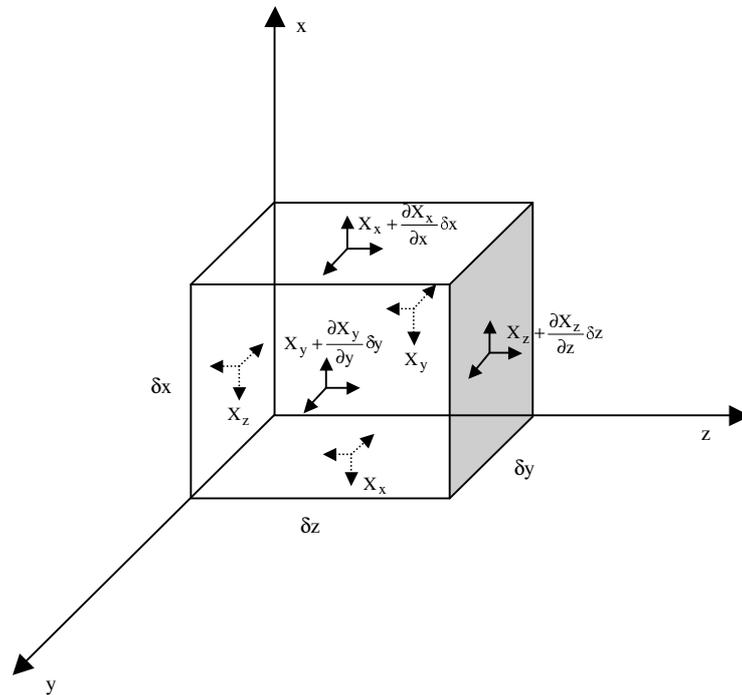


Figura A.3: Distribuição da tensão sobre um pequeno cubo.

Se considerarmos a força resultante atuando na direção x , usando a segunda lei de Newton, teremos a equação de movimento na direção x :

$$\begin{aligned}
 & \left(X_x + \frac{\partial X_x}{\partial x} \delta x \right) \delta y \delta z - X_x \delta y \delta z \\
 & + \left(X_y + \frac{\partial X_y}{\partial y} \delta y \right) \delta x \delta z - X_y \delta x \delta z \\
 & + \left(X_z + \frac{\partial X_z}{\partial z} \right) \delta z \delta x \delta y - X_z \delta x \delta y \\
 & = \left(\frac{\partial X_x}{\partial x} + \frac{\partial X_y}{\partial y} + \frac{\partial X_z}{\partial z} \right) \delta x \delta y \delta z \\
 & = (\rho \delta x \delta y \delta z) \frac{\partial^2 u}{\partial t^2}
 \end{aligned} \tag{A.13}$$

Na equação acima, ρ é a densidade do material e u é o deslocamento na direção x . Podemos fazer da mesma forma para y e z . As equações de movimento para qualquer tensão-deformação num meio são, portanto

$$\begin{aligned}\rho \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} &= \frac{\partial X_x}{\partial x} + \frac{\partial X_y}{\partial y} + \frac{\partial X_z}{\partial z} \\ \rho \frac{\partial^2 v}{\partial t^2} &= \frac{\partial Y_x}{\partial x} + \frac{\partial Y_y}{\partial y} + \frac{\partial Y_z}{\partial z} \\ \rho \frac{\partial^2 w}{\partial t^2} &= \frac{\partial Z_x}{\partial x} + \frac{\partial Z_y}{\partial y} + \frac{\partial Z_z}{\partial z}\end{aligned}\tag{A.14}$$

Num cristal que possui elementos de simetria, o número de constantes elásticas independentes é reduzido. No caso de um cristal cúbico há apenas três constantes independentes (vale lembrar que o NiO e Si têm a estrutura de um cristal cúbico), como veremos adiante. Supondo que os eixos de coordenadas são paralelos às arestas do cubo. Obtemos da Eq.A.12 que

$$c_{11} = c_{22} = c_{33}; \quad c_{44} = c_{55} = c_{66}.$$

Além disso, há um plano imagem perpendicular a cada eixo; por isso a reversão da direção de um dos eixos de coordenadas deve deixar a tensão inalterada, levando em consideração esta restrição mais o fato de que num cristal cúbico $c_{ij} = c_{ji}$, teremos

$$c_{14} = c_{41} = c_{25} = c_{52} = c_{36} = c_{63} = 0,$$

$$c_{45} = c_{54} = c_{64} = c_{46} = c_{65} = c_{56} = 0,$$

$$c_{15} = c_{51} = c_{26} = c_{62} = c_{34} = c_{43} = c_{16} = c_{61} = c_{24} = c_{42} = c_{35} = c_{53} = 0,$$

A série de valores das constantes elásticas podem, portanto, serem reduzidas, num cristal cúbico, para uma matriz

$$\|c_{ij}\| = \begin{vmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{12} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{11} & c_{12} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{12} & c_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} \end{vmatrix}\tag{A.15}$$

Na tabela A.1 estão colocados as constantes elásticas para alguns cristais cúbicos. É comum definir essas constantes elásticas em termos da constantes de Lamé λ e da

rigidez μ , que contém toda informação elástica do sólido isotrópico, sendo $c_{11} = \lambda + 2\mu$, $c_{12} = \lambda$ e $c_{44} = \mu$. Outro termo que é comum encontrar na literatura é relação de Poisson $\nu = 3 \frac{\lambda + 2\mu}{3\lambda + 2\mu}$.

Material	ρ Mg/m^3	c_{11}	c_{12}	c_{44}	“Bulk Modulus” $B = \frac{1}{3}(c_{11} + 2c_{12})$
Si	2.33	165.7	63.9	79.6	97.8
NiO	6.828	344.6	141	40	205
Ni	8.7	250	160	118.5	190
Au	19.28	191	162	42.4	171.7
Ag	10.4	119	89.4	43.7	99.3

Tabela A.1: Constantes elásticas em 10^9 Newton/ m^3 e as densidades para alguns cristais cúbicos

Através das constantes elásticas é possível calcular a velocidade do som para uma determinada orientação do plano no cristal. Vamos considerar o caso da onda propagando-se na direção longitudinal z , da Eq.(A.14) temos a equação de movimento:

$$\rho \frac{\partial^2 w}{\partial t^2} = \frac{\partial Z_x}{\partial x} + \frac{\partial Z_y}{\partial y} + \frac{\partial Z_z}{\partial z} \quad (A.16)$$

Das Eq.(A.12) e (A.15) segue, colocando as arestas do cubo nas direções x , y e z , que

$$\rho \frac{\partial^2 w}{\partial t^2} = c_{11} \frac{\partial e_{zz}}{\partial z} + c_{12} \left(\frac{\partial e_{xx}}{\partial z} + \frac{\partial e_{yy}}{\partial z} \right) + c_{44} \left(\frac{\partial e_{zx}}{\partial x} + \frac{\partial e_{yz}}{\partial y} \right), \quad (A.17)$$

sendo possível ser reduzida, usando a Eq.(A.9), para

$$\rho \frac{\partial^2 w}{\partial t^2} = c_{11} \frac{\partial^2 w}{\partial z^2} + c_{44} \left(\frac{\partial^2 w}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 w}{\partial y^2} \right) + (c_{12} + c_{44}) \left(\frac{\partial^2 u}{\partial z \partial x} + \frac{\partial^2 v}{\partial z \partial y} \right), \quad (A.18)$$

Considere uma solução possível uma onda longitudinal percorrendo a direção z do cubo,

$$w = w_0 e^{i(\omega t - kz)}, \quad (A.19)$$

Da Eq.(A.18), temos que

$$-\omega^2 \rho = -k^2 c_{11}, \quad (A.20)$$

Logo a velocidade do som longitudinal, no plano (001), é dada por

$$v = \frac{\omega}{k} = \sqrt{\frac{c_{11}}{\rho}}, \quad (A.21)$$

Uma outra solução é dada por uma onda transversal que se move ao longo de y , dada por

$$v = v_0 e^{i(\omega t - ky)}, \quad (\text{A.22})$$

Substituindo a expressão acima na Eq.(A.18),

$$-\omega^2 \rho = -k^2 c_{44}, \quad (\text{A.23})$$

Logo a velocidade do som transversal

$$v = \frac{\omega}{k} = \sqrt{\frac{c_{44}}{\rho}}, \quad (\text{A.24})$$

Nos experimentos apresentados no capítulo 3, estamos interessados em calcular a velocidade do som no NiO, cuja orientação está no plano [111]. Neste caso temos que considerar a onda longitudinal da seguinte forma:

$$\vec{x} = (u, v, w) = \left(u_0 e^{i(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r})}, v_0 e^{i(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r})}, w_0 e^{i(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r})} \right), \quad (\text{A.25})$$

onde $|\vec{k}|^2 = k_x^2 + k_y^2 + k_z^2$. Substituindo a equação acima na Eq.(A.18) e considerando que $k_x = k_y = k_z = 1/\sqrt{3} |\vec{k}|$ e que as componentes do vetor na direção (1,1,1) devem ter as mesmas amplitudes, chegamos à seguinte relação:

$$-\omega^2 \rho = -\frac{k^2}{3} [-c_{11} - 2c_{12} - 4c_{44}], \quad (\text{A.26})$$

A velocidade do som longitudinal será

$$v_{long.} = \frac{\omega}{k} = \sqrt{\frac{c_{11} + 2c_{12} + 4c_{44}}{3\rho}}. \quad (\text{A.27})$$

Usando as constantes da tabela A.1 teremos

$$v_{long.} = 6.20 \text{ km/s}. \quad (\text{A.28})$$

Essa é a velocidade do som utilizada para calibrar a espessuras das nossas amostras.

A.3 Reflectividade Transiente em Presença de um Pulso Acústico

Nesta seção vamos deduzir a Eq.(3.33) da seção 3.2. Vamos expandir o pulso acústico em termos de uma série de Fourier, considerando os termos propagantes e contrapropagantes, isto é

$$\eta(z, t) = \sum_{q>0} \{ \eta_+(q) \exp[-i(\omega_q t - qz)] + \eta_-(q) \exp[-i(\omega_q t + qz)] + cc \}, \quad (\text{A.29})$$

onde vale lembrar que $\eta_+(q) = |\eta_+(q)| e^{i\varphi_+}$. Escrevendo de outra forma a mesma equação:

$$\eta(z, t) = \sum_{q>0} \{f(q, z)e^{-i\omega_q t} + f^*(q, z)e^{i\omega_q t}\} , \quad (\text{A.30})$$

onde

$$f(q, z) = \eta_+(q)e^{iqz} + \eta_-(q)e^{-iqz} \quad (\text{A.31})$$

A variação da reflectividade, lembrando a Eq.(3.27), deve ter uma integração de 0 a L (espessura da amostra) em torno do pulso acústico. Essa variação será, portanto, uma função do seguinte tipo:

$$\Delta r \approx \sum_{q>0} [A(q, k)e^{-i\omega_q t} + B(q, k)e^{i\omega_q t}] , \quad (\text{A.32})$$

onde

$$\begin{aligned} A(q, k) &\equiv \int_0^L e^{2ikz} f(q, z) dz \\ B(q, k) &\equiv \int_0^L e^{2ikz} f^*(q, z) dz , \end{aligned} \quad (\text{A.33})$$

onde k é o vetor de onda da luz. Para determinar os coeficientes $\eta^\pm(q)$, vamos supor as seguintes condições de contorno: (a) $\eta(z, t) = 0$, para $z = 0$; e que (b) o pulso acústico tenha seus máximos em $z = L$. Pela condição (a) encontramos a seguinte relação

$$\eta^+(q) = \eta^-(q) . \quad (\text{A.34})$$

Substituindo a condição Eq.(A.34) na Eq.(A.29), obtemos que

$$\eta(z, t) = \sum_{q>0} 2i [\eta_+(q)e^{-i\omega_q t} - \eta_+^*(q)e^{i\omega_q t}] \sin(qz) . \quad (\text{A.35})$$

Para que esta função tenha um máximo em $z = L$ [condição (b)], devemos ter

$$\sin(qL) = \pm 1 \Rightarrow q = (2n + 1) \frac{\pi}{2L} .$$

Vamos considerar que em $t=0$, o pulso acústico também deve ser nulo; neste caso devemos supor que $\eta_+(q)$ é uma função real. Nosso pulso acústico deve ter, então, a seguinte forma

$$\eta(z, t) = - \sum_{q>0} 4\eta_+(q) \sin(\omega_q t) \sin(qz) . \quad (\text{A.36})$$

Substituindo a Eq.(A.36) na Eq.(A.32), vamos ter a seguinte situação

$$\Delta r \approx \sum_{q>0} \frac{C(q)e^{i\varphi}}{4i} \{F(k, q) - F(k, -q)\} \sin(\omega_q t) \quad (\text{A.37})$$

onde $C(q)$ é uma função de $\eta_+(q)$ e

$$F(k, \pm q) = \int_0^L e^{i(2k \pm q)z} dz = \frac{\exp[i(2k \pm q)L] - 1}{i(2k \pm q)}, \quad (\text{A.38})$$

é a nossa função filtro. É bom lembrar que o vetor de onda luz é definido da seguinte forma

$$k = n \frac{\omega}{c} = (n_0 + i\kappa) \frac{\omega}{c} \quad (\text{A.39})$$

No caso de $\kappa = 0$ nossa função filtro passa a ser:

$$F(k, q) = L \operatorname{sinc} \left[\left(k + \frac{q}{2} \right) L \right], \quad (\text{A.40})$$

Essa função tem uma largura que é da ordem do inverso de L . Como podemos observar na figura A.4, o seu centro está na posição $-2k$. Como já dissemos na seção 3.2.2, o efeito

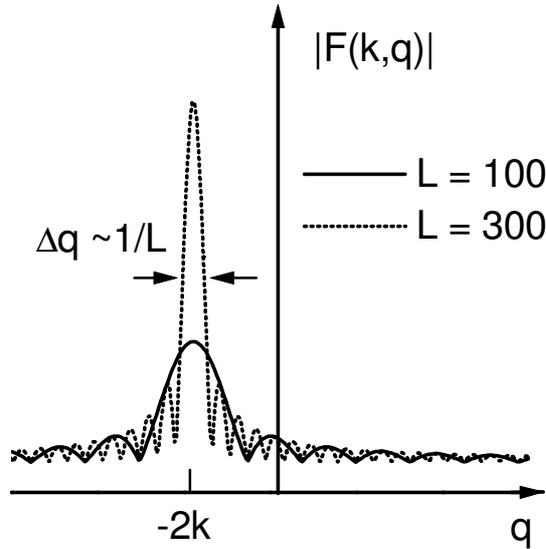


Figura A.4: Função filtro para dois valores de L (em nm). Quanto menor o L maior será a largura de banda do nosso filtro.

da largura de banda do laser $\Delta k \approx 10^{-4} \text{ nm}^{-1}$ é pequena se comparada com a largura do filtro $\Delta q \approx 10^{-2} \text{ nm}^{-1}$. No caso do material ser muito absoritivo, a largura da função filtro torna-se muito grande, não havendo seleção em vetor de onda da onda acústica. Um exemplo disso está na Fig. 3.3, onde a detecção foi feita no próprio transdutor de NiFe (meio muito absoritivo). Neste sinal não há seleção das componentes de Fourier do pulso acústico, mas sim do pulso inteiro.

Apêndice B

Controle da Varredura de Frequência

Para realizar as medidas do capítulo 4, utilizamos um elemento dispersivo fora da cavidade do nosso laser para controle da varredura de frequência C do pulso. O objetivo deste apêndice é explicar a operação e o processo de calibração desse sistema. A configuração utilizada é basicamente a mesma descrita por Martinez [62], onde faz-se uso de um par de grades de difração e um par de lentes, como o que é mostrado na Fig. B.1. Além

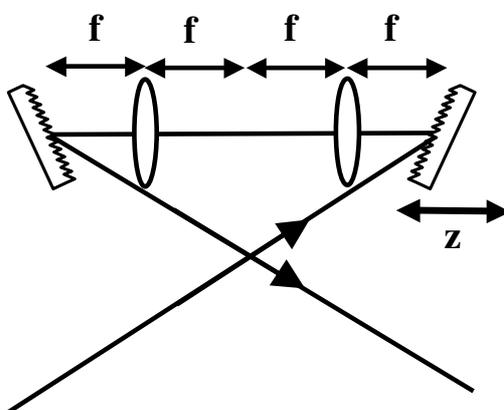


Figura B.1: Par de grades para o controle da varredura de frequência.

de permitir compensar a varredura de frequência do pulso, a grande vantagem deste tipo de configuração é a possibilidade de gerar C positivo e negativo. Além disso é possível modificar o espectro do pulso com uma fenda, ou com o uso de um dispositivo de cristal líquido para modular espacialmente o espectro da luz (LC-SLM - *liquid crystal spatial light modulator*). Tais dispositivos são colocados entre as duas lentes.

O par de grades tem o papel de separar as diferentes componentes de frequência do pulso, fazendo com que cada uma delas tenha um caminho óptico diferente. Desta forma

é possível controlar o caminho óptico das diferentes componentes de frequências do pulso. O tempo de atraso para cada frequência será

$$t_a(\omega) = \frac{l(\omega)}{c} = \frac{d\phi_c}{d\omega} \quad (\text{B.1})$$

onde $l(\omega)$ é o caminho óptico e ϕ_c é o mudança de fase. Para calcular o parâmetro da dispersão de velocidade de grupo (GVD - *group velocity dispersion*) de segunda ordem é importante observar o esquema da Fig. B.2. A dependência do ângulo de difração α com a frequência é dada pela lei de difração [7]. No caso da difração de primeira ordem

$$\text{sen}\alpha = \frac{2\pi c}{\omega\Lambda} - \text{sen}\beta \quad (\text{B.2})$$

onde β é o ângulo de incidência e Λ é o espaçamento das linhas da grade. A diferença

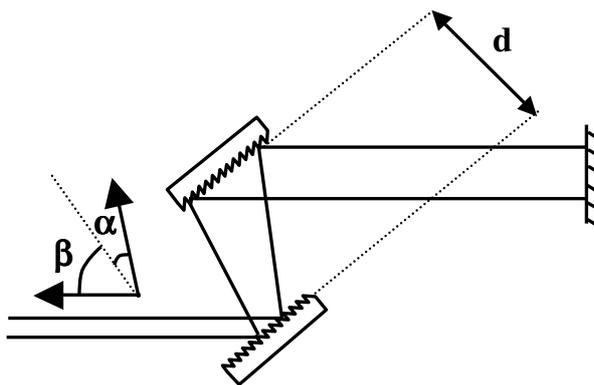


Figura B.2: Esquema tradicional de um par de grades de difração.

de caminho óptico pode ser determinada usando argumentos geométricos simples, e o resultado é

$$l(\omega) = d \frac{\cos(\alpha - \beta)}{\cos(\alpha)} \quad (\text{B.3})$$

Expandindo o termo de fase ϕ_c em torno da frequência central ω_0 do pulso teremos

$$\phi_c = \phi_0 + t_c(\omega - \omega_0) + \frac{d^2\phi_c}{d\omega^2}(\omega - \omega_0)^2 + \frac{d^3\phi_c}{d\omega^3}(\omega - \omega_0)^3 + \dots \quad (\text{B.4})$$

onde ϕ_0 é uma constante, t_c é um atraso constante, independente de ω , e os parâmetros $d^2\phi/d\omega^2$ e $d^3\phi/d\omega^3$ estão relacionados à GVD de segunda e terceira ordem, respectivamente. Nosso interesse é calcular apenas o termo de segunda ordem, para isso devemos usar as Eqs. (B.1) - (B.4) e expandir $l(\omega)$ numa série de Taylor. É possível mostrar que:

$$\frac{d^2\phi_c}{d\omega^2} = -\frac{4\pi^2cd}{\omega_0^3\Lambda^2\cos^2\alpha} = -\beta_2d \quad (\text{B.5})$$

Na configuração com um telescópio entre as grades (Fig.B.1) a dispersão de segunda ordem depende da posição das grades (z_1 e z_2) em relação ao foco das lentes (f_1 e f_2) e da magnificação M do telescópio. Podemos considerar que

$$\frac{d^2\phi}{d\omega^2} = -\beta_2(z_1 + M^2 z_2) \quad (\text{B.6})$$

onde

$$M = \frac{f_1}{f_2} \quad (\text{B.7})$$

Para o nosso caso, as duas lentes tem mesmo foco ($f_1 = f_2$) e a posição de uma das grades está no foco ($z_1 = 0$), ou seja, nossa configuração acaba tendo o mesmo efeito de um par de grades convencional (Fig.B.2), no entanto, dependendo do sinal de z_2 ¹, o meio pode gerar dispersão positiva ou negativa. No caso em que as duas grades estiverem nos focos das lentes, isto é, $z_1 = z_2 = 0$, o pulso deve sair com a mesma varredura de frequência com que entrou.

B.1 Dispersão num Par de Grades

Agora devemos propagar um pulso gaussiano nesse sistema e encontrar uma expressão que relaciona a varredura de frequência C com a posição z das grades. Considere o pulso gaussiano abaixo [60]:

$$A(t) = \exp [a(z)t^2] \exp i [\omega_0 t + b(z)t^2] = \exp [-\Gamma(z)t^2] \exp i(\omega_0 t) \quad (\text{B.8})$$

onde vamos utilizar o parâmetro gaussiano complexo $\Gamma(z) = a(z) - ib(z)$ para descrever à propagação do pulso em função de z . O parâmetro a está relacionado a largura temporal do pulso:

$$a = \frac{1}{2T_0^2} = \frac{2 \ln(2)}{T_{1/2}^2} \quad (\text{B.9})$$

Sendo $T_{1/2}$ a largura a meia altura da intensidade do pulso. O parâmetro b está relacionado à varredura de frequência C , quando comparamos a Eq.(B.8) e Eq.(4.13),

$$C(z) = -\frac{b(z)}{a(z)} \quad (\text{B.10})$$

Vamos supor que o pulso tenha uma largura temporal e um determinado valor para parâmetro de varredura de inicial, o parâmetro gaussiano complexo inicial do pulso será

¹Vamos considerar, daqui para frente, $z_2 = z$

$\Gamma_0 = a_0 - ib_0$. Considerando que o nosso sistema de grades tem o parâmetro dispersivo β_2 da Eq.(B.5). O parâmetro gaussiano na saída do sistema deve ser [60]:

$$\begin{aligned} \frac{1}{\Gamma(z)} &= \frac{1}{\Gamma_0} + 2i\beta_2 z = \frac{a_0}{a_0^2 + b_0^2} + i \left(\frac{b_0}{a_0^2 + b_0^2} + 2\beta_2 z \right) \\ &= \frac{1}{a(z) - ib(z)} = \frac{a(z)}{a_0^2 + b_0^2} + i \frac{b(z)}{a(z)^2 + b(z)^2} \end{aligned} \quad (\text{B.11})$$

Comparando a parte real e imaginária da equação acima, temos que

$$\frac{a(z)}{a(z)^2 + b(z)^2} = \frac{a_0}{a_0^2 + b_0^2} \quad (\text{B.12})$$

e

$$\frac{b(z)}{a(z)^2 + b(z)^2} = \frac{b_0}{a_0^2 + b_0^2} + 2\beta_2 z \quad (\text{B.13})$$

Os parâmetros do pulso na saída do par de grades serão, portanto,

$$a(z) = \frac{2 \ln(2)}{T_{1/2}^2(z)} = \frac{a_0}{(1 + 2\beta_2 z b_0)^2 + (2\beta_2 z a_0)^2} \quad (\text{B.14})$$

e

$$b(z) = \frac{b_0(1 + 2\beta_2 z b_0) + 2\beta_2 z a_0^2}{(1 + 2\beta_2 z b_0)^2 + (2\beta_2 z a_0)^2} \quad (\text{B.15})$$

Com isso, chegamos a varredura de frequência em função da posição das grades:

$$C(z) = -\frac{b(z)}{a(z)} = -\frac{T_{1/2}^2(z)}{2 \ln(2)} \left[b_0(1 + 2\beta_2 z b_0) + 8 \ln^2(2) \frac{\beta_2 z}{T_{1/2}^4(0)} \right] \quad (\text{B.16})$$

Após encontrarmos a relação acima, é necessário calibrar a separação das grades através de medidas de autocorrelação do pulso. Construímos, assim, o gráfico da largura temporal a meia altura para diferentes posições das grades. Depois disso, fazemos pequenos ajustes nos parâmetros iniciais (parâmetro de varredura de inicial b_0 e o ângulo de reflexão na grade α) da Eq.(B.14) para ajustar a curva experimental. Com os parâmetros iniciais podemos determinar, então, a curva da varredura de frequência em função de z . Na seção 4.3, onde detalhamos o experimento, é apresentada uma curva da largura temporal em função de C .

Referências Bibliográficas

- [1] J. Diels e W. Rudolph. *Ultrashort Laser Pulse Phenomena*. Academic Press, (1996).
- [2] Th. Udem, R. Holzwarth, e T. W. Hänsch. “Optical frequency metrology”. *Nature*, **416**:233–237, (2002).
- [3] **C. A. C. Bosco**. *Propagação Não-linear em Lasers de Ti:safira para Geração de Pulsos Curtos*. Tese de Mestrado, DF - UFPE, (1998).
- [4] C. H. Brito Cruz e H. L. Fragnito. *Fenômenos Ultra-rápidos*. VII Escola Jorge André Swieca, (2000).
- [5] L. E. Hargrove, R. L. Fork, e M. A. Pollack. “Locking of He-Ne laser modes induced by synchronous intracavity modulation”. *Appl. Phys. Lett.*, **5**(1): 4, (1964).
- [6] Femtolasers Produktions GMBH. “Femtolasers”. (1999).
- [7] G. P. Agrawal. *Nonlinear Fiber Optics*. Academic Press, (1989).
- [8] K. L. Sala, G. A. Kenney-Wallace, e G. E. Hall. “CW auto-correlation measurements of picosecond laser-pulses”. *IEEE J. Quantum Electron.*, **QE-16**(9): 990, (1980).
- [9] J. C. M. Diels, J. J. Fontaine, e I. C. McMichael and F. Simoni. “Control and measurement of ultrashort pulse shapes (in amplitude and phase) with femtosecond accuracy”. *Appl. Opt.*, **24**(9): 1270, (1985).
- [10] Z. Vardeny e J. Tauc. “Picosecond coherence coupling in the pump and probe technique”. *Optics Comm.*, **39**: 396, (1981).
- [11] H. J. Eichler, D. Langhans, e F. Massmann. “Coherence peaks in picosecond sampling experiments”. *Optics Comm.*, **50**: 117, (1984).

- [12] S. D. Brorson. *Femtosecond thermomodulation measurements of transport and relaxation in metals and superconductors*. PhD thesis, MIT, (1990).
- [13] V. A. Gasparov e R. Huguenin. “Electron-phonon, electron-electron and electron surface scattering in metals from ballistic effects”. *Adv. Phys.*, **42**: 393, (1993).
- [14] C. K. Sun, F. Vallée, L. H. Acioli, E. P. Ippen, e J. G. Fujimoto. “Femtosecond investigation of electron thermalization in gold”. *Phys. Rev. B*, **48**(16): 12365, (1993).
- [15] C. K. Sun, F. Vallée, L. H. Acioli, E. P. Ippen, e J. G. Fujimoto. “Femtosecond-tunable measurement of electron thermalization in gold”. *Phys. Rev. B*, **50**(20): 15337, (1994).
- [16] J. Hohfeld, S. Wellershoff, J. Güdde, U. Conrad, V. Jähnke, e E. Matthias. “Electron and lattice dynamics following optical excitation of metals”. *Chem. Phys.*, **251**: 237, (2000).
- [17] N. W. Aschcroft e N. D. Mermin. *Solid State Physics*. Saunders College, Philadelphia, (1976).
- [18] P. B. Allen. “Theory of thermal relaxation of electrons in metals”. *Phys. Rev. Lett.*, **59**(13): 1460, (1987).
- [19] N. Del Fatti, C. Voisin, M. Achermann, S. Tzortzakis, D. Christofilos, e F. Vallée. “Nonequilibrium electron dynamics in noble metals”. *Phys. Rev. B*, **61**(24): 237, (2000).
- [20] W. K. Hiebert, A. Stankiewicz, e M. R. Freeman. “Direct observation of magnetic relaxation in a small permalloy disk by time-resolved scanning kerr microscopy”. *Appl. Phys. Lett.*, **79**(15): 1134, (1997).
- [21] T. M. Crawford, P. Kabos, e T. J. Silva. “Coherent control of precessional dynamics in thin film permalloy”. *Appl. Phys. Lett.*, **76**(15): 2113, (2000).
- [22] G. Ju e A. V. Nurmikko. “Ultrafast time-resolved photoinduced magnetization rotation in a ferromagnetic/antiferromagnetic exchange coupled system”. *Phys. Rev. Lett.*, **82**(18): 3705, (1999).

- [23] G. Ju, A. V. Nurmikko, R. F. C. Farrow, R. F. Marks, M. J. Carey, e B. A. Gurney. “Coherent magnetization rotation induced by optical modulation in ferromagnetic/antiferromagnetic exchange-coupled bilayers”. *Phys. Rev. B*, **62**(2): 1171, (2000).
- [24] J. Gdde, U. Conrad, V. Jhnke, J. Hohlfeld, e E. Matthias. “Magnetization dynamics of Ni and Co films on Cu(001) and of bulk nickel surfaces”. *Phys. Rev. B*, **89**(10): 6608, (1999).
- [25] B. Koopmans, M. van Kampen, J. T. Kohlhepp, e W. J. M. de Jonge. “Ultrafast magneto-optics in nickel: magnetism or optics?”. *Phys. Rev. Lett.*, **85**(4): 844, (2000).
- [26] L. Guidoni, E. Beaurepaire, e J. Y. Bigot. “Magneto-optics in the ultrafast regime: thermalization of spin populations in ferromagnetic films”. *Phys. Rev. Lett.*, **89**: 017401, (2002).
- [27] T. L. Perelman S. I. Anisimov, B. L. Kapeliov. “Electron-emission from surface of metals induced by ultrashort laser pulses”. *Zh. Eksp. Teor. Fiz.*, **66**: 776, (1974).
- [28] S. D. Brorson, J. G. Fujimoto, e E. P. Ippen. “Femtosecond electronic heat-transport dynamics in thin gold film”. *Phys. Rev. Lett.*, **59**(17): 1962, (1990).
- [29] C. Kittel. *Introduction to Solid State Physics*. John Wiley & Sons, (1996).
- [30] D. Y. Petrovykh, K. N. Altmann, H. Hchst, M. Laubscher, S. Maat, G. J. Mankey, e F. J. Himpsel. “Spin-dependent band structure, Fermi surface, and carrier lifetime of permalloy”. *Appl. Phys. Lett.*, **73**(23): 3458, (1998).
- [31] B. A. Gurney, V.S. Speriosu, J. P. Nozieres, H. Lefakis, D. R. Wilhoit, e O. U. Need. “Direct measurement of spin-dependent conduction-electron mean free paths in ferromagnetic metals”. *Phys. Rev. Lett.*, **71**(24): 4023, (1993).
- [32] I. Polishchuk, P. Ranade, Tsu-JaeKing, e C. Hu. “Dual work function metal gate CMOS technology using metal interdiffusion”. *IEEE Electron Device Lett.*, **22**(9): 444, (2001).
- [33] Z. J. Yang e M. R. Scheinfein. “Combined three-axis surface magneto-optical Kerr effects in the study of surface and ultrathin-film magnetism”. *J. Appl. Phys.*, **74**(11): 6810, (1993).

- [34] E. Beaurepaire, M. Maret, V. Halté, J.-C. Merle, A. Daunois, e J.-Y. Bigot. “Spin dynamics in CoPt₃ alloy films: A magnetic phase transition in the femtosecond time scale”. *Phys. Rev. B*, **58**(18): 12134, (2000).
- [35] C. Thomsen, H. T. Grahn, H. J. Maris, e J. Tauc. “Surface generation and detection of phonons by picosecond light-pulses”. *Phys. Rev. B*, **34**(6): 4129, (1986).
- [36] B. Perrin, B. Bonello, J. C. Jeannet, , e E. Romatet. “Picosecond ultrasonics study of metallic multilayers”. *Physica B*, **219**: 681, (1996).
- [37] A. Melikyan e H. Minassian. “Phonon confinement in ultrathin nickel films”. *Chem. Phys. Lett.*, **331**: 115, (2000).
- [38] P. Basséras, S. M. Gracewski, G. W. Wicks, e R. J. D. Miller. “Optical generation of high-frequency acoustic waves in GaAs/Al_xGa_{1-x}As periodic multilayer structures”. *J. Appl. Phys.*, **75**(6): 2761, (1994).
- [39] O. Matsuda e O. B. Wright. “Reflection and transmission of light in multilayers perturbed by picosecond strain pulse propagation”. *J. Opt. Soc. Am. B*, **19**(12): 3028, (2002).
- [40] H.-Y. Hao e H. J. Maris. “Study of phonon dispersion in silicon and germanium at long wavelengths using picosecond ultrasonics”. *Phys. Rev. Lett.*, **84**(24): 5556, (2000).
- [41] H.-Y.Hao e H. J. Maris. “Experiments with acoustic solitons in crystalline solids”. *Phys. Rev. B*, **64**: 064302, (2001).
- [42] C. A. C. Bosco, A. Azevedo, e L. H. Acioli. “Laser-wavelength dependence of the picosecond ultrasonic response of a NiFe/NiO/Si structure”. *Phys. Rev. B*, **66**(12): 125406, (2002).
- [43] R. J. Powell e W. E. Spicer. “Optical properties of NiO and CuO”. *Phys. Rev.*, **2**(6): 1550, (1970).
- [44] M. L. Cohen e J. R. Chelikowsky. *Electronic Structure and Optical Properties of Semiconductors*. Springer Series in Solid-State Sciences, (1989).
- [45] R. W. Hellwarth. “Third-Order optical susceptibilities of liquids and solids”. *Prog. Quant. Electr.*, **5**: 1–68, (1977).

- [46] H. Kanbara, H. Kobayashi, T. Kaino, T. Kurihara, N. Ooba, e K. Kubodera. “Highly efficient ultrafast optical Kerr shutters with the use of organic nonlinear materials”. *J. Opt. Soc. Am. B*, **11**(11): 2216, (1994).
- [47] M. Sheik-Bahae, A. A. Said, e E. W. van Stryland. “High-sensitivity, single-beam n_2 measurements”. *Opt. Lett.*, **14**(17): 955, (1989).
- [48] H. Ma e A. S. L. Gomes C. B. de Araújo. “Measurements of nondegenerate optical nonlinearity using a 2-color single beam method”. *Appl. Phys. Lett.*, **59**(21): 2666, (1991).
- [49] R. W. Hellwarth, J. Cherlow, e Tien-Tsai Yang. “Origin and frequency dependence of nonlinear optical susceptibilities of glasses ”. *Prog. Quant. Electr.*, **11**(2): 964, (1975).
- [50] R. H. Stolen e W. J. Tomlinson. “Effect of the Raman part of the nonlinear refractive-index on propagation of ultrashort optical pulses in fibers”. *J. Opt. Soc. Am. B*, **9**(4): 565, (1992).
- [51] A. Dogariu e D. J. Hagan. “Low frequency Raman gain measurements using chirped pulses”. *Optics Express*, **1**(3): 459, (1997).
- [52] A. Dogariu, T. Xia, D. J. Hagan, A. A. Said, E. W. Van Stryland, e N. Bloembergen. “Purely refractive transient energy transfer by stimulated Rayleigh-wing scattering”. *J. Opt. Soc. Am. B*, **14**(4): 796, (1997).
- [53] P. Langot, S. Montant, e E. Freysz. “Measurement of non-instantaneous contribution to the $\chi^{(3)}$ in different liquids using femtosecond chirped pulses”. *Opt. Commun.*, **176**: 459, (2000).
- [54] Sylvia Smolorz e Frank Wise. “Femtosecond two-beam coupling energy transfer from Raman and electronic nonlinearities”. *J. Opt. Soc. Am. B*, **17**(9): 1636, (2000).
- [55] I. Kang, T. Krauss, e F. Wise. “Sensitive measurement of nonlinear refraction and two-photon absorption by spectrally resolved two-beam coupling”. *Opt. Lett.*, **22**(14): 1077, (1997).

- [56] S. Smolorz, F. Wise, e N. F. Borrelli. “Measurement of the nonlinear optical response of optical fiber materials by use of spectrally resolved two-beam coupling”. *Opt. Lett.*, **24**(16): 1103, (1999).
- [57] N. Rakov, Cid. B. de Araújo, G. B da Rocha, A. M. Simas, P. A. F. Athayde-Filho, e J. Miller. “Two-photon absorption in mesoionic compounds pumped at the visible at the infrared”. *Chem. Phys. Lett.*, **332**: 13, (2000).
- [58] G. B da Rocha, A. M. Simas, e J. Miller. “Mesoionic rings as efficient asymmetric bridges for the design of compounds with large optical nonlinearities”. *Chem. Phys. Lett.*, **257**(5-7): 639, (1996).
- [59] H. J. Eichler, M. Glotz, A. Kummrow, K. Richter, e X. Yang. “Picosecond pulse amplification by coherent wave mixing in silicon”. *Phys. Rev. A*, **35**(11): 4673, (1987).
- [60] A. E. Siegmann. *Lasers*. University Science Books, (1986).
- [61] Y. R. Shen. *The Principles of Nonlinear Optics*. John Wiley & Sons, (1984).
- [62] O. E. Martinez. “3000 times grating compressor with positive group velocity dispersion: application to fiber compensation in 1.3-1.6 μm region”. *IEEE J. Quantum Electron.*, **QE-23**(1): 59, (1987).
- [63] *Handbook of Optics*. McGraw-Hill, (1978).
- [64] J. Miguel Hickmann, A. S. L. Gomes, e C. B. de Araújo. “Observation of spatial cross-phase modulation effects in self-defocusing nonlinear medium”. *Phys. Rev. Lett.*, **68**(24): 3547, (1992).
- [65] J. Sapriel. *Acousto-Optics*. John Wiley & Sons, (1979).
- [66] I. Tolstoy. *Wave Propagation*. McGRAW-HILL, (1973).