



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

TESE DE DOUTORADO

**NÃO-LINEARIDADES DE TERCEIRA ORDEM DE NANOCOLÓIDES,
FILMES FINOS E VIDROS FOTÔNICOS**

por

Tâmara Pereira Ribeiro de Oliveira

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

Banca Examinadora:

Prof. Cid Bartolomeu de Araújo (Orientador-UFPE)
Prof. José Wellington Rocha Tabosa (DF-UFPE)
Prof. Antônio Azevedo da Costa (DF-UFPE)
Profa. Luciana Reyes Pires Kassab (FATEC-SP)
Profa. Isabel Cristina dos Santos Carvalho (DF-PUC-Rio)

Recife - PE, Brasil
Setembro - 2010

Oliveira, Tâmara Pereira Ribeiro de
Não-linearidades de terceira ordem de
nanocolóides, filmes finos e vidros fotônicos / Tâmara
Pereira Ribeiro de Oliveira. - Recife: O Autor, 2010.
114 folhas : il. fig. tab.

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

Inclui bibliografia e apêndice.

1.Análise espectral. 2.Nanopartículas . 3.Filmes fir
4. Materiais fotorrefrativos. I.Título.

543.5

(22.ed.)

FQ 2010-058



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

Parecer da Banca Examinadora de Defesa de Tese de Doutorado

Tâmara Pereira Ribeiro de Oliveira

NÃO-LINEARIDADES DE TERCEIRA ORDEM DE NANOCOLÓIDES, FILMES FINOS E VIDROS FOTÔNICOS

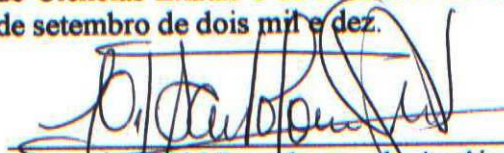
A Banca Examinadora composta pelos Professores Cid Bartolomeu de Araújo (Presidente e Orientador), José Wellington Rocha Tabosa, Antônio Azevedo da Costa, todos do Departamento de Física da Universidade Federal de Pernambuco, Luciana Reyes Pires Kassab, da Faculdade de Tecnologia de São Paulo e Isabel Cristina dos Santos Carvalho, do Departamento de Física da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, consideram a candidata:

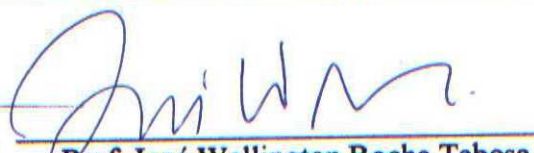
☒ Aprovada

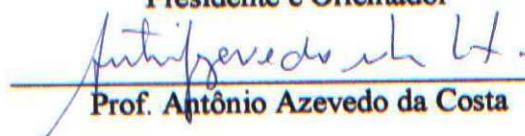
☐ Reprovada

☐ Em exigência

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


Prof. Cid Bartolomeu de Araújo
Presidente e Orientador


Prof. José Wellington Rocha Tabosa


Prof. Antônio Azevedo da Costa


Profa. Luciana Reyes Pires Kassab


Profa. Isabel Cristina dos Santos Carvalho

“O vento oposto pode levar ao lugar certo, depende de como manejamos a vela.”

Agradecimentos

Hoje eu gostaria de agradecer a todas as pessoas que me ajudaram e me incentivaram no desenvolvimento desta tese ao longo de quatro anos que, a propósito, passaram rápido, pois ainda me lembro de quando entrei na graduação aqui no DF.

Eu não tinha muita destreza na área experimental mas, depois da graduação, decidi mudar de Física Teórica para um laboratório, e escolhi o de Óptica Não-Linear. E então vi que, na verdade, não havia abandonado uma área, apenas a tinha aliado ao novo aprendizado que me esperava. Então, o prof^o Cid confiou a mim alguns experimentos iniciais e, hoje, depois de realizar atividades em *lasers* diferentes, com materiais diferentes, sob circunstâncias diferentes, só tenho a agradecer a ele pela oportunidade e pela confiança, e por toda a sua paciência ao discutir sobre um experimento e nos motivar quando erramos e temos de começar novamente por outro caminho.

Agradeço também aos meus colegas de laboratório pela ajuda nos momentos difíceis e, claro, por todos os momentos divertidos: Ernesto, Luis Arturo, Marcos André, Euclides, Hans, Jamil, Ronaldo, Marcos Nick (e seus colóides de óxido de ferro), Renato, Edílson (que me ajudou muito com suas dicas e me doou parte de seu tempo) e minhas amigas Gemima (e seus colóides de níquel), Milena e Denise. Obrigada!

Entrando nos laboratórios vizinhos, agradeço aos alunos do prof. Anderson, por terem me emprestado os equipamentos que pedi e me possibilitaram usar o laser de Ti: safira quando ainda não tínhamos o nosso. Caminhando mais um pouco, agora pelo corredor do primeiro andar, quero agradecer ao Marcos (da oficina eletrônica), por ter me ensinado pacientemente a montar o circuito do motor de passos e, principalmente, por todas as “cirurgias” que fez no *laser* do *Z-scan* quando ele teimava em não funcionar. Agradeço também a Virgínia, pelo suporte no laboratório de química e por ter me ensinado a usar o espectrofotômetro, e ao pessoal da oficina mecânica (lá no térreo), por montarem as peças que desenhei, as quais possibilitaram a finalização de alguns experimentos. Agradeço aos funcionários do DF que contribuem para que tenhamos um ambiente limpinho, nos auxiliam com materiais do dia-a-dia e nos atendem quando precisamos de algum documento (como Marcos e seu Joaquim, da limpeza; seu Claudésio, do almoxarifado; Carlos, do setor de compras; Paulo, da secretaria, e todos os outros).

Agradeço a Davinson e Danilo, por terem me entregado as amostras que pude medir, e pela convivência corrida, mas divertida, no laboratório; e a Diego, pelos vidros de bismuto.

Aos professores que contribuíram para minha formação acadêmica no DF (foram muitos), meu muito obrigada! Também agradeço por terem tirado minhas dúvidas, cedido equipamentos e

comentado sobre algumas medidas que fiz, como o prof. Lúcio e o prof. Rios, e pela discussão no trabalho das vitrocerâmicas com o prof. Leonardo.

Agradeço ao apoio financeiro do CNPq e da Facepe (bolsas de estudo), e da OSA, quando participei do *Student Chapter Meeting*.

Por fim, agradeço a Deus e àqueles que fazem parte da minha vida e que, com seu amor e compreensão, me ajudaram a superar os maus momentos e compartilham minhas alegrias: a minha irmã única que vale por muitas, Tacy; meu querido Rodolfo e sua família (Dona Adélia, Seu Válter, Luzia e Dona Zilda); tia Fau (obrigada pelo carinho e pelos almoços); minhas primas Dé e Duda e aos pais maravilhosos que tenho, Roberto e Maria José. Painho e mainha, obrigada pelo amor e por me transmitirem valores como bondade, perdão, honestidade e paciência. Dedico esta tese a vocês.

Índice

Resumo	9
Abstract	10
Introdução	11
Capítulo 1: Fundamentos Teóricos e Técnicas Experimentais	13
1.1 Efeitos Transversais Não-Lineares	13
1.2 A Varredura Longitudinal: <i>Z-Scan</i>	20
1.3 A Chave Kerr	31
Capítulo 2: Propriedades Ópticas Não-Lineares de Nanocolóides	38
2.1 Colóides de Nanopartículas de Níquel em Isopropanol: Introdução	38
2.1.1 Experimento	39
2.1.2 Resultados e Discussão	41
2.2 Colóides de Nanopartículas de Óxido de Ferro em Tolueno: Introdução	48
2.2.1 Experimento	49
2.2.2 Resultados e Discussão	53
Capítulo 3: Propriedades Ópticas Não-Lineares de Filmes Finos	57
3.1 Introdução	57
3.2 Experimento	58
3.3 Resultados e Discussão	62
Capítulo 4 : Propriedades Ópticas Não-Lineares de Vidros Fotônicos	68
4.1 Introdução	68
4.2 Vidros Germanatos com Óxido de Bismuto e Vitrocerâmicas	70
4.2.1 Experimento	70
4.2.2 Resultados e Discussão	76
4.3 Vidros Tungstato-Chumbo-Fosfatados e Vidros Teluritos	84
4.3.1 Experimento	84
4.3.2 Resultado e Discussão	87

Conclusões & Perspectivas	94
--------------------------------------	-----------

Participações em Congressos & Publicações	97
--	-----------

Apêndices	100
------------------	------------

A: Determinação do Diâmetro do Feixe Óptico: *Knife-Edge Technique*

B: Tratamento da Relação Sinal/Ruído pelo *Lock-in* nos Experimentos de Chave Kerr

C: Controlador da Linha de Atraso na Montagem da Chave Kerr

Referências	107
--------------------	------------

Resumo

A duração do pulso de um *laser* e a intensidade do feixe óptico ao qual um material é submetido são fatores importantes no desenvolvimento de sistemas de chaveamento e limitação óptica. Isso motiva a busca por novos materiais que apresentem alta não-linearidade óptica, a fim de que possam ser usados para aplicações fotônicas. Neste trabalho estudamos a resposta não-linear de materiais nanoestruturados (colóides e filmes contendo nanopartículas e vitrocerâmicas) e vidros especiais face a feixes ópticos suficientemente intensos, com a finalidade de caracterizá-los e explorar seu potencial para as aplicações mencionadas acima. As susceptibilidades de terceira ordem ($\chi^{(3)}$) de colóides contendo nanopartículas (NPs) de níquel e de colóides contendo NPs de óxido de ferro foram analisadas fazendo uso da técnica de varredura Z (*Z-scan*) utilizando um laser de Nd: YAG (532 nm). Um índice de refração não-linear, n_2 , de até uma ordem de grandeza maior que o do tolueno (material usado como referência) foi medido e um coeficiente de absorção não-linear, α_2 , de magnitude de até 96 cm/GW foi verificado no caso dos colóides com nanopartículas de níquel. A absorção não-linear (associada ao conceito de limitação óptica) de vitrocerâmicas contendo nanocristais de niobato de sódio foi analisada no visível no regime de nanossegundos. A dependência da refração não-linear e da absorção não-linear (associadas às partes real e imaginária de $\chi^{(3)}$ respectivamente) com os parâmetros desses materiais (como tamanho das NPs e o fator de preenchimento – razão entre o volume das NPs e o volume total do colóide ou da vitrocerâmica) foi interpretada e modelos teóricos foram aplicados aos resultados experimentais. O comportamento não-linear de filmes germanatos contendo NPs de ouro foi analisado através da varredura Z (532 nm) e da técnica da chave Kerr (800 nm) nos regimes de pico e fentosegundos, respectivamente, e um n_2 de até quatro ordens de grandeza maior que no dissulfeto de carbono (material usado na calibração experimental) foi obtido. A dinâmica temporal de filmes e vidros contendo óxido de bismuto foi estudada, bem como os índices de refração não-lineares, em 800 nm. No caso dos vidros, um estudo de limitação óptica também foi feito na região do visível (532 nm). Por fim, as propriedades ópticas não-lineares de vidros tungstato-chumbo-fosfatados e vidros teluritos foram medidas na região do infravermelho próximo e verificou-se que seu tempo de resposta é ultrarrápido (< 100 fs). Indicadores de mérito desses vidros foram calculados, demonstrando que são fortes candidatos para serem usados em chaves totalmente ópticas.

Palavras-chaves: espectroscopia não-linear, nanopartículas, filmes, vidros fotônicos.

Abstract

The pulse duration of a laser beam, its width and the intensity to which a material is submitted are important to develop optical switches and optical limiters. This motivates the search for new materials presenting high optical nonlinearities in order to be used in photonic applications. In this work, the nonlinear response of nanostructured materials (colloids, thin films and glass ceramics containing nanoparticles) and special glasses submitted to high intensity regimes were studied so as to be characterized and have their potential explored for the applications mentioned above. The third-order susceptibilities ($\chi^{(3)}$) of colloids containing nickel nanoparticles (NPs) and others containing iron oxide NPs were analyzed through the Z-scan technique using a Nd: YAG laser at 532 nm. A nonlinear refraction index, n_2 , up to one order of magnitude larger than that in toluene (a reference material) was measured and a nonlinear absorption coefficient, α_2 , with magnitude up to 96 cm/GW, was verified for the nickel colloids. The nonlinear absorption (associated with the concept of optical limiting) of glass ceramics containing sodium niobate nanocrystals was studied in the visible range at the nanosecond regime. The dependence of nonlinear refraction and nonlinear absorption (related to the real and imaginary parts of $\chi^{(3)}$ respectively) on these materials' parameters (such as the size of nanoparticles and the filling fraction – ratio between the volume of the nanoparticles and the entire colloidal volume) was interpreted and theoretical approaches were made according to the experimental data. The nonlinear behavior of lead - germanium films containing gold NPs was studied through the Z-scan setup (at 532 nm) and the optical Kerr shutter method (at 800 nm) at pico and femtosecond regimes, respectively, and a n_2 up to four orders of magnitude larger than that in carbon disulfide (material used to calibrate the system before the measurements) was obtained. The decay time of thin films and glasses containing bismuth oxide was analyzed, as well as their nonlinear refractive indexes, at 800 nm. In what concern the glasses, a study of the optical limiting was made in the visible (532 nm); the nonlinear optical properties of glasses based on lead and tungsten and tellurite glasses were measured in the near infrared and it was observed that they presented an ultrafast response time (< 100 fs). Figures-of-merit were obtained for these glasses and indicated that they are potential candidates to be used as all-optical switching.

Keywords: nonlinear spectroscopy, nanoparticles, films, photonic glasses.

Introdução

A busca por materiais funcionais com propriedades que permitam suas aplicações em múltiplas áreas de acordo com sua geometria, tamanho e síntese é grande atualmente [Yamane, 2000]. E a óptica não-linear é uma das ferramentas no estudo de fenômenos que possibilita não só a sua interpretação física como também abre um leque de opções para o desenvolvimento de dispositivos com aplicações nessas áreas (como fotônica, medicina, comunicações e biologia).

Materiais com propriedades ópticas não-lineares de segunda ordem, como polímeros e estruturas completamente cristalinas, já são estudados. As não-linearidades de terceira ordem, por sua vez, apresentam a vantagem de se trabalhar com sistemas isotrópicos. O controle de simetria é desnecessário nesses sistemas, o que aumenta as chances de serem usados em aplicações tecnológicas [Prasad, 1991]. Controlando-se a intensidade do feixe óptico é possível ativar, em maior ou menor grau, a não-linearidade óptica de terceira ordem de um meio dependendo da composição do mesmo e do regime de excitação ao qual é submetido. Essa não-linearidade está relacionada à mudança do índice de refração do material (induzida pelo campo elétrico do feixe incidente) e ao comportamento de sua absorção, por trás dos quais está o interesse de se desenvolver dispositivos que amplifiquem, modulem, chaveiem ou limitem a propagação da luz [Tanaka, 2005], podendo ser implementados com materiais volumares, nanopartículas, filmes e fibras, aumentando sua eficiência e protegendo os olhos humanos e detectores de danos que podem ser causados pela alta intensidade do *laser*.

Dentre os materiais com potencial para serem usados em alguns dos dispositivos citados acima estão os vidros e filmes baseados em óxidos de metais pesados, que apresentam alta não-linearidade de terceira ordem, resistência mecânica e estabilidade térmica. Entretanto, meios nanoestruturados, como colóides ou vitrocerâmicas contendo nanopartículas metálicas ou nanocristais dielétricos ou semicondutores [Alivisatos, 2001] [Banfi, 1998], também despertam o interesse porque possibilitam o estudo da interação da luz com a matéria em escala nanométrica. O confinamento da matéria em estruturas desse tipo dá origem, por exemplo, à ressonância de plasmons superficiais em partículas metálicas (aparecendo como uma banda de absorção que pode ir do visível ao infravermelho próximo). Dependendo do processo de fabricação das nanopartículas, do metal utilizado e de suas propriedades lineares, bem como as do meio hospedeiro (por exemplo, o solvente dentro do qual estarão as nanoestruturas), o campo elétrico dentro do sistema pode ser muito intensificado, o que abre possibilidades para esse sistema ser usado em óptica não-linear. No caso dos nanocristais

semicondutores, efeitos quânticos devido ao confinamento espacial dos elétrons podem também contribuir muito para o aumento da não-linearidade de vitrocerâmicas.

Nesta tese são abordadas as características lineares e sua influência, bem como a influência da intensidade do feixe óptico utilizado, no comportamento não-linear de colóides nanoestruturados, vitrocerâmicas contendo nanocristais, filmes finos e vidros fotônicos. No primeiro capítulo são comentados fundamentos da óptica não-linear e discutidos alguns efeitos transversais, e como as técnicas da varredura Z (usando um *laser* operando a baixa taxa de repetição) e da chave Kerr podem ser usadas para se estudar a resposta não-linear de um material. Nos capítulos seguintes são apresentadas as propriedades ópticas não-lineares de terceira ordem dos sistemas estudados neste trabalho, sua dinâmica temporal e suas implicações na determinação dos indicadores de mérito (usados na seleção do tipo de dispositivo óptico), no caso dos filmes e vidros, e a dependência dos seus índices de refração não-lineares (que definem o comportamento dos materiais como meios focalizadores ou desfocalizadores) e de suas absorções não-lineares em função de suas composições e concentrações, no caso dos colóides e vitrocerâmicas. Por último, as conclusões são expostas bem como as perspectivas para outros trabalhos.

Capítulo 1: Fundamentos Teóricos e Técnicas Experimentais

Neste capítulo serão abordados alguns conceitos em óptica não-linear, comentando-se sobre efeitos transversais não-lineares e fazendo sua analogia espaço-temporal. Duas técnicas espectroscópicas importantes para se estudar a resposta não-linear de materiais, quando os mesmos são submetidos a regimes de altas intensidades, serão discutidas: a varredura Z e a chave Kerr.

1.1 Efeitos Transversais Não-Lineares

O perfil de um feixe óptico pode conter uma grande quantidade de informações e este simples conceito constitui a base de importantes tecnologias tais como a fotolitografia e o processamento de imagens.

Efeitos transversais são fenômenos ópticos que podem ser observados em um meio linear (através da interferência, por exemplo) ou em um meio não-linear. Nesse caso, efeitos não-lineares podem modificar radicalmente o comportamento temporal, espectral ou espacial de um *laser* devido às contribuições não-lineares presentes quando um feixe de alta intensidade se propaga em um meio não-linear. Para estes efeitos contribuem mecanismos associados a transições eletrônicas, modos vibracionais, não-linearidades térmicas, entre outros. Nesta seção o meio considerado será aquele no qual a absorção não-linear - associada à parte imaginária da susceptibilidade $\chi^{(3)}$, a qual será comentada posteriormente - não está presente, isto é, o meio será um meio Kerr.

A seguir será feita uma abordagem dos efeitos transversais não-lineares do ponto de vista temporal e espacial.

No domínio temporal, a descrição matemática dos efeitos não-lineares pode ser entendida a partir da equação de onda não-linear, que tem a forma [Agrawal, 1989]:

$$\nabla^2 \vec{E} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = \mu_0 \frac{\partial^2 \vec{P}_L}{\partial t^2} + \mu_0 \frac{\partial^2 \vec{P}_{NL}}{\partial t^2}, \quad (1)$$

onde os vetores $\vec{E}$, $\vec{P}_L$ e $\vec{P}_{NL}$ representam o campo elétrico, a polarização linear e a polarização não-linear, respectivamente, sendo dados por:

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \frac{1}{2} [\vec{E}(\vec{r}, t) e^{-i\omega_0 t} + c.c.] \hat{x} \quad (2.a)$$

$$\vec{P}_L(\vec{r}, t) = \frac{1}{2} \left[\overline{P}_L(\vec{r}, t) e^{-i\omega_0 t} + c.c. \right] \hat{x} \quad (2.b)$$

$$\vec{P}_{NL}(\vec{r}, t) = \frac{1}{2} \left[\overline{P}_{NL}(\vec{r}, t) e^{-i\omega_0 t} + c.c. \right] \hat{x} , \quad (2.c)$$

com $\overline{E}(\vec{r}, t)$, $\overline{P}_L(\vec{r}, t)$ e $\overline{P}_{NL}(\vec{r}, t)$ sendo amplitudes de variação lenta. μ_0 , ω_0 e c são a permissividade do vácuo, a frequência do *laser* incidente e a velocidade da luz no vácuo, respectivamente.

Escrevendo a transformada de Fourier do campo elétrico como $\tilde{E}(\vec{r}, \omega - \omega_0) = \int_{-\infty}^{+\infty} \overline{E}(\vec{r}, t) e^{i(\omega - \omega_0)t} dt$ obtêm-se, respectivamente, para as amplitudes de variação lenta das polarizações linear e não-linear:

$$\overline{P}_L(\vec{r}, t) = \epsilon_0 \int_{-\infty}^{+\infty} \chi^{(1)} \tilde{E}(\vec{r}, \omega - \omega_0) e^{-i(\omega - \omega_0)t} d\omega \quad (3.a)$$

$$\overline{P}_{NL}(\vec{r}, t) = \epsilon_0 \epsilon_{NL} \overline{E}(\vec{r}, t) , \quad (3.b)$$

onde ϵ_{NL} representa a constante dielétrica não-linear, ϵ_0 é a constante dielétrica do vácuo e $\chi^{(1)}$ é a susceptibilidade de primeira ordem (ou linear). Substituindo as equações anteriores (3.a) e (3.b) na equação (1), chega-se a:

$$\nabla^2 \tilde{E} + \epsilon(\omega) k_0^2 \tilde{E} = 0 , \quad (4)$$

onde $k_0 = \frac{\omega}{c}$. Pelo método de separação de variáveis obtém-se a transformada de Fourier $\tilde{E}(\vec{r}, \omega - \omega_0)$, que tem a forma:

$$\tilde{E}(\vec{r}, \omega - \omega_0) = F(x, y) \tilde{A}(z, \omega - \omega_0) e^{i\beta_0 z} , \quad (5)$$

onde β_0 representa o número de onda, $\tilde{A}(z, \omega - \omega_0)$ é uma função de variável lenta e $F(x, y)$ é uma distribuição gaussiana. Tomando o laplaciano da eq. (5) em relação a z e substituindo na eq. (4) tem-se:

$$i \frac{\partial \tilde{A}}{\partial z} + (\beta(\omega) + \Delta\beta - \beta_0) \tilde{A} = 0 \quad . \quad (6)$$

O termo $\Delta\beta$ está associado ao coeficiente não-linear γ do meio e às perdas lineares α por:

$$\Delta\beta = \gamma |A|^2 + \frac{i}{2} \alpha \quad , \quad (7)$$

onde $\gamma = \frac{n_2^E \omega_0}{c A_{eff}}$, com $n_2^E = \frac{3\chi^{(3)}}{8n_0}$ (sendo n_0 o índice de refração linear e $\chi^{(3)}$ a susceptibilidade do material, respectivamente), ω_0 a frequência do *laser* e A_{eff} é a área transversal efetiva do feixe óptico.

Para $\Delta\omega \ll \omega_0$, $\beta(\omega)$ pode ser expandido em série de tal forma que:

$$\beta(\omega) = \beta_0 + (\omega - \omega_0)\beta_1 + \frac{1}{2}(\omega - \omega_0)^2 \beta_2 \quad , \quad (8)$$

com $\beta_1 = \frac{1}{v_g}$, onde v_g representa a velocidade de grupo, e com β_2 relacionado à dispersão da

velocidade de grupo (DVG), sendo dado por $-\frac{1}{v_g^2} \left(\frac{dv_g}{d\omega} \right)$ [Agrawal, 1989].

A transformada de Fourier inversa da função $\tilde{A}(z, \omega - \omega_0)$, sendo

$$A(z, t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \tilde{A}(z, \omega - \omega_0) e^{-i(\omega - \omega_0)t} d\omega \quad , \quad \text{e a expansão em série de } \beta(\omega) \text{ são usadas na}$$

equação (6), chegando-se a:

$$\frac{\partial A}{\partial z} = -\beta_1 \frac{\partial A}{\partial t} - \frac{i}{2} \beta_2 \frac{\partial^2 A}{\partial t^2} + i \Delta\beta A , \quad (9)$$

onde A representa a envoltória do pulso. Substituindo $\Delta\beta$ na equação (9) obtém-se:

$$i \frac{\partial A}{\partial z} = -i\beta_1 \frac{\partial A}{\partial t} + \frac{1}{2} \beta_2 \frac{\partial^2 A}{\partial t^2} - \frac{i}{2} \alpha A - \gamma |A|^2 A . \quad (10)$$

A equação (10) pode ser reescrita desconsiderando as perdas lineares e passando para um referencial viajando com a velocidade de grupo do pulso tal que o tempo reduzido é dado por $T = t - \beta_1 z$:

$$i \frac{\partial A}{\partial z} = \frac{1}{2} \beta_2 \frac{\partial^2 A}{\partial T^2} - \gamma |A|^2 A . \quad (11)$$

A equação (11) é conhecida como a equação não-linear de Schrödinger (ENLS). Ela é aplicada, por exemplo, no estudo da automodulação de fase (AMF) que surge em meios Kerr (líquidos e sólidos transparentes) e no contexto de sólitons [Agrawal, 1989]. O segundo membro da equação (11) indica que os efeitos devido à DVG e à AMF se superpõem, sendo compensados quando n_2 e β_2 tiverem sinais opostos. A competição entre esses dois efeitos pode ser analisada a partir da

comparação entre o comprimento de dispersão, $L_D = \frac{\tau_0^2}{|\beta_2|}$, e o comprimento não-linear,

$L_{NL} = \frac{1}{\gamma P_0}$, do meio [Agrawal, 1989]. Os comprimentos L_D e L_{NL} levam em conta a largura

inicial do pulso (T_0) e a potência de pico incidente (P_0), respectivamente.

Introduzindo-se uma amplitude normalizada U na definição da envoltória A tem-se:

$$A(z, \tau) = \sqrt{P_0} U(z, \tau) , \quad (12)$$

com $\tau = \frac{T}{T_0}$. Então, substituindo-se a equação (12) na ENLS, chega-se a:

$$i \frac{\partial U}{\partial z} = \frac{\pm 1}{2L_D} \frac{\partial^2 U}{\partial \tau^2} - \frac{|U|^2}{L_{NL}} U \quad (13)$$

O primeiro termo do segundo membro da equação (13) será positivo ou negativo a depender do sinal de β_2 . Daí estar escrito ± 1 no termo em questão. Se a espessura L do material for tal que $L_{NL} \gg L \gg L_D$, isto é, $\frac{L_D}{L_{NL}} \ll 1$, o efeito de DVG domina. Isso resulta em um aumento da largura do pulso inicial sem que o espectro deste pulso sofra mudança, conforme visto na figura 1(a).

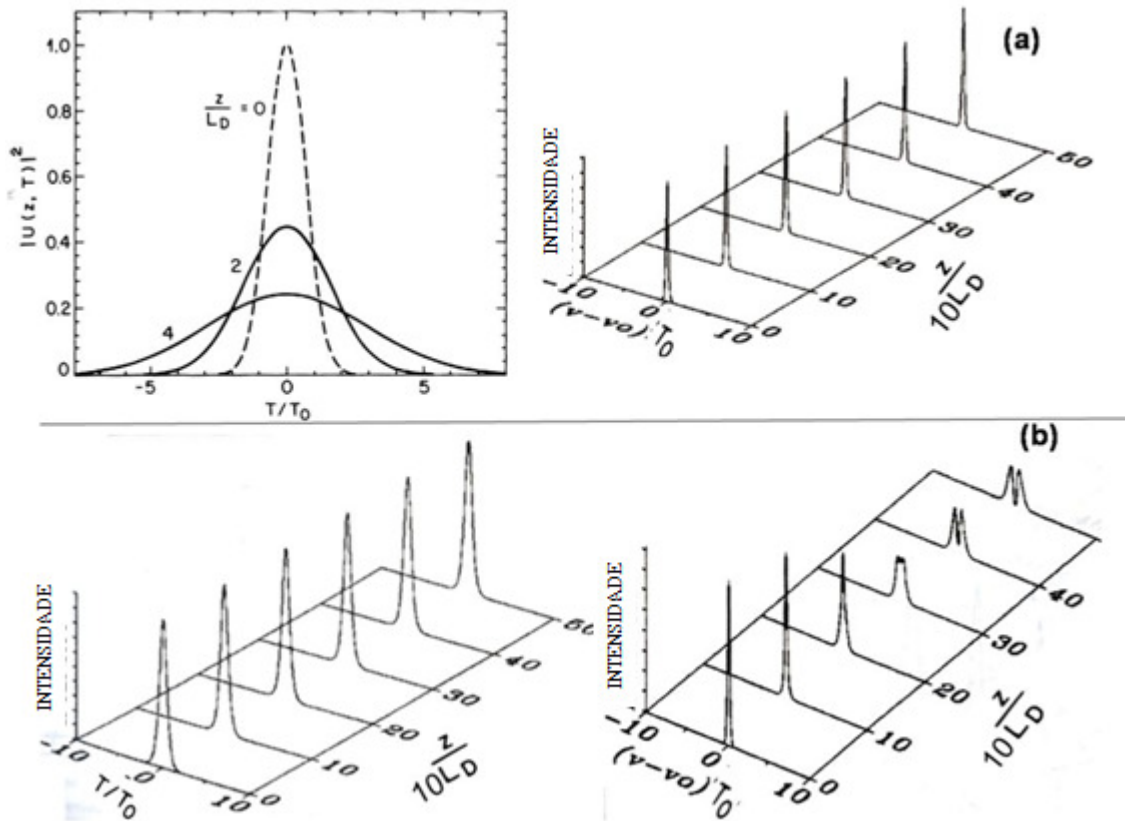


Figura 1: Evoluções temporal e espectral para um pulso gaussiano quando (a) o efeito de DVG domina sobre o efeito de AMF e (b) quando a AMF domina sobre a DVG [Agrawal, 1989], [Hickmann, 1991].

Neste caso, à medida que z aumenta ($z = 0, 2L_D, 4L_D$), tem-se uma duração diferente do pulso. Enquanto isso, no domínio espectral, ele não varia. Mas se $L_{NL} \ll L \ll L_D$, ou seja, $\frac{L_D}{L_{NL}} \gg 1$, o efeito de AMF domina e o resultado é um alargamento espectral do pulso sem variação na duração do mesmo, como visto na figura 1(b), à medida que z aumenta.

No caso das fibras ópticas, para um $n_2 > 0$, β_2 pode ser positivo ou negativo. No primeiro caso ($\beta_2 > 0$), onde a dispersão é normal, ocorre a compressão do pulso óptico e, no caso de dispersão anômala ($\beta_2 < 0$), pode ocorrer a geração de sólitons temporais (que se propagam sem distorções por grandes distâncias e permanecem inalterados após colidirem uns com os outros). Para o segundo caso os efeitos de AMF e DVG se compensam.

Já a mudança no perfil espacial de um feixe óptico durante a sua propagação pode ser analisada partindo-se da equação de onda no domínio espacial:

$$\nabla^2 \vec{E} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 [(n_0 + \Delta n)^2 \vec{E}]}{\partial t^2} = 0, \quad (14)$$

com n_0 e Δn sendo o índice de refração linear e a variação não-linear do índice de refração do meio, respectivamente. O campo elétrico $\vec{E}$ será descrito agora como:

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{A}(\vec{r}) e^{i(kz - \omega t)}, \quad (15)$$

com $\vec{A}(\vec{r})$ representando uma amplitude de variação lenta. Usando a aproximação de variação lenta (SVEA – *slowly varying envelope approximation*) [Agrawal, 1989] na equação (15) e substituindo-a na equação (14), considerando que $\Delta n = n_2^E |\vec{E}|^2$, obtém-se:

$$i \frac{\partial \vec{A}}{\partial z} = -\frac{1}{2k} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right) \vec{A} + \frac{1}{2k} \left[k^2 - \frac{\omega^2}{c^2} \left(n_0 + n_2^E |\vec{A}|^2 \right)^2 \right] \vec{A}. \quad (16)$$

No segundo termo do segundo membro da equação (16), o termo $|\vec{A}|^4$ é desprezado e considera-se $k = n_0 \frac{\omega}{c}$. Assim, a equação acima é reescrita como:

$$i \frac{\partial \vec{A}}{\partial z} = -\frac{1}{2k} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right) \vec{A} - \frac{n_2^E}{n_0} k |\vec{A}|^2 \vec{A}, \quad (17)$$

onde o primeiro termo do segundo membro relaciona-se à difração que atua sobre o perfil espacial do feixe. O segundo termo é responsável pela mudança no índice de refração a depender da intensidade incidente no meio.

Quando analisado no domínio espacial um meio Kerr, por exemplo, sofre o efeito de autofocalização (para $n_2 > 0$) ou autodesfocalização (para $n_2 < 0$). O meio não-linear se comporta, dessa forma, como uma lente convergente ou divergente. Assim, a autofocalização e a autodesfocalização se superpõem ao efeito de difração, o qual contribui para o crescimento das dimensões transversais do feixe óptico.

A analogia formal entre a propagação de um pulso em um meio Kerr, gerando AMF, com a propagação de um perfil sujeito à AF ou à AD foi percebida na fase inicial dos estudos de Óptica Não-Linear [Akhmanov, 1969].

Comparando as equações (11) e (16) verifica-se a analogia entre as variáveis de espaço e tempo, conforme representada pela tabela 1.

Percebe-se, ainda que, no domínio temporal, a dispersão pode ser positiva ou negativa enquanto que, no domínio espacial, a difração sempre contribui com sinal negativo.

Os efeitos não-lineares transversais vêm sendo estudados em Óptica Não-Linear [Boyd, 2003] buscando se entender fenômenos como a filamentação que sofre um feixe de alta intensidade ao se propagar em meios transparentes ou absorvedores, os efeitos de AF e AD de um feixe e efeitos de deslocamento transversal (*light bending*). Recentemente, efeitos tais como formação e propagação de ondas X [Kolesik, 2004] e difração cônica [Alencar, 2006] têm sido estudados.

Neste trabalho de tese, são estudados os efeitos espaciais de AF e AD através da técnica de varredura longitudinal (*Z-scan*). A técnica espectroscópica conhecida como Chave Kerr, baseada no efeito de birrefringência não-linear induzida em um material, também é utilizada para analisar a resposta não-linear de filmes finos e vidros fotônicos.

Domínio Temporal	Domínio Espacial
Direção de propagação z	Direção de propagação z
Tempo T	Posição transversal x ou y
Envoltória temporal $A(T) \propto \exp\left(-T^2/2T_0^2\right)$	Perfil espacial $A(x) \propto \exp\left(-x^2/2w_0^2\right)$
Dispersão Compressão Alargamento	Difração Focalização Desfocalização
AMF	Autofocalização (AF) Autodesfocalização (AD)
Espectro	Perfil na região de campo distante

Tabela 1: Analogia espaço-temporal de alguns efeitos não-lineares e suas grandezas.

Os resultados obtidos pelas duas técnicas possibilitam a análise dos comportamentos não-lineares da refração e da absorção do material (a qual também será levada em conta deste ponto em diante), bem como a análise da dinâmica temporal do mesmo, o que influencia na sua aplicação. Ambas as técnicas são descritas a seguir.

1.2 A Técnica de Varredura Longitudinal: Z-Scan

A técnica de varredura longitudinal, ou *Z-scan*, ou ainda varredura Z, é um método tradicional usado para se medir não-linearidades ópticas, em particular a refração não-linear e a absorção não-linear [Sheik-Bahae, 2000]. Ela complementa ou pode substituir outras técnicas espectroscópicas como: mistura de quatro ondas [Sutherland, 2003]. A vantagem do *Z-scan* é que ele indica de imediato o sinal (positivo ou negativo) do índice de refração não-linear e o tipo de não-linearidade (refrativa e/ou absorvedora) do material. A técnica tem sido usada para analisar o comportamento não-linear de semicondutores [Said, 1992], vidros e dielétricos [Ma, 1992] e moléculas orgânicas [Said, 1994], com não-linearidade variando numa escala de milissegundos [Oliveira, 1994] a femtossegundos [Krauss, 1994].

A fim de se obter medidas de boa qualidade usando a técnica de varredura Z, é preciso manter sob controle alguns parâmetros experimentais como a qualidade do feixe, a potência e as características temporais do *laser*, a posição dos detectores que coletam a luz transmitida pelo material a ser estudado, a espessura e a qualidade da amostra. Por isso o método de fabricação do material também é considerado um fator importante.

No *Z-scan*, um feixe óptico é focalizado na amostra a ser estudada enquanto a mesma é deslocada ao longo do eixo de propagação do feixe incidente (eixo z). Sendo este feixe suficientemente intenso, a polarização (usando a notação de tensores) no meio a ser estudado e sua i -ésima componente são dadas, respectivamente, por [Boyd, 2003]:

$$\vec{P} = \epsilon_0 \chi^{(1)} : \vec{E} + \epsilon_0 \chi^{(2)} : \vec{E}\vec{E} + \epsilon_0 \chi^{(3)} : \vec{E}\vec{E}\vec{E} + \dots, \quad (18.a)$$

$$P_i = \epsilon_0 \sum_j \chi_{ij}^{(1)} E_j + \epsilon_0 \sum_{j,k} \chi_{ijk}^{(2)} E_j E_k + \epsilon_0 \sum_{j,k,l} \chi_{ijkl}^{(3)} E_j E_k E_l + \dots, \quad (18.b)$$

onde ϵ_0 é a constante dielétrica do vácuo, $\chi^{(i)}$, $i = 1, 2, 3, \dots$, é a susceptibilidade de primeira, segunda, terceira ordem e assim por diante, e $\vec{E}$ é o campo elétrico.

O campo propagando-se ao longo do eixo z é descrito por [Sheik-Bahae, 1990]:

$$E(z, r, t) = A(r, z) B(t) e^{i(\vec{k} \cdot \vec{z} - \omega t)}, \quad (19)$$

com $k = k' + i k'' = \tilde{n} \frac{\omega}{c}$. A frequência do *laser* é dada por ω , c é a velocidade da luz no vácuo e o índice de refração complexo do meio é $\tilde{n} = n_0 + i \kappa$, com κ sendo o coeficiente de extinção e n_0 o índice de refração linear. Assim, $k' = n_0 \frac{\omega}{c}$ e $k'' = \kappa \frac{\omega}{c}$. A intensidade do feixe é proporcional ao módulo ao quadrado da equação (19), $I \propto e^{-2k''z}$, relacionando a parte imaginária do módulo do vetor de onda (k'') com o coeficiente de absorção do material, $\alpha = 2k''$. Fazendo uso das definições de k e $\tilde{n}$ tem-se que:

$$\kappa = \frac{c}{2\omega} \alpha \approx \frac{c}{2\omega} (\alpha_0 + \Delta\alpha) , \quad (20)$$

onde α_0 representa as perdas lineares por absorção do meio e $\Delta\alpha$ é a variação da absorção. O índice de refração complexo $\tilde{n}$ também pode ser escrito como $\sqrt{1 + \chi' + i\chi''}$ [Sheik-Bahae, 2000], onde χ' e χ'' representam as partes real e imaginária da susceptibilidade. Usando esta definição na equação $k' + ik'' = \tilde{n} \frac{\omega}{c}$ (definida anteriormente) e considerando $k' \gg k''$ chega-se a:

$$k'^2 + ik'2k'' = (1 + \chi' + i\chi'') \left(\frac{\omega}{c} \right)^2 . \quad (21)$$

A consideração de $k' \gg k''$ significa que as perdas ópticas não-lineares são muito pequenas dentro do material em estudo. Por exemplo, para um colóide com absorção linear de $0,77 \text{ cm}^{-1}$ (estudado nesta tese e descrito em capítulo posterior) no comprimento de onda de 532 nm, tem-se que $k' \approx 10^5 \text{ cm}^{-1}$ e $k'' \approx 10^{-1} \text{ cm}^{-1}$, o que justifica a aproximação feita acima.

Igualando as partes real e imaginária dos dois lados da equação (21) e utilizando que $\alpha = 2k''$ obtêm-se, para o coeficiente de absorção e o índice de refração, respectivamente:

$$\alpha = \left(\frac{\omega}{c} \right)^2 \frac{1}{k'} \chi'' \quad (22.a)$$

$$n_0 = \sqrt{1 + \chi'} . \quad (22.b)$$

As equações (22.a) e (22.b) mostram que o coeficiente de absorção e o índice de refração linear estão relacionados às partes real e imaginária da susceptibilidade χ . Da mesma forma que na equação (20), o índice de refração de um material pode ser escrito como $n = n_0 + \Delta n$ e está relacionado à parte imaginária de χ . Assim, no experimento de *Z-scan*, a partir da análise de α e n , é possível calcular a susceptibilidade do material em estudo. Além disso, α e n dependem da intensidade do feixe incidente na amostra e os seus comportamentos são importantes para se estimar

o indicador de mérito, que determina o quanto um material é bom para ser usado como dispositivo totalmente óptico (*all optical switching*) [Stryland, 1998] [Yoshino, 2004]. Para verificar a dependência explícita de n e α com a intensidade, parte-se do princípio de que a polarização complexa para um meio isotrópico ($\chi^{(2)} = 0$), com não-linearidade de ordem mais alta sendo a de terceira ordem, é dada por [Sheik-Bahae, 2000]:

$$\tilde{P} = \frac{\epsilon_0}{2} \left[\tilde{\chi}^{(1)} + \frac{3}{4} \tilde{\chi}^{(3)} E^2 \right] E, \quad (23)$$

onde $\tilde{\chi}^{(3)}$ é a susceptibilidade complexa não-linear de terceira ordem do material e $E^2 = \left(\frac{2}{c\epsilon_0 n_0} \right) I$. Para se chegar à equação (23), o termo $\epsilon_0 \chi^{(2)} : \vec{E}\vec{E}$ da equação (18.a) foi desprezado e foi usada a simetria de Kleinman [Boyd, 2003]: $\chi_{xxyy}^{(3)} = \chi_{xyxy}^{(3)} = \chi_{yyxx}^{(3)} = \frac{1}{3} \chi_{xxxx}^{(3)}$, com $\chi_{xxxx}^{(3)} = \tilde{\chi}^{(3)}$. Na equação (23), $\frac{3}{4} \tilde{\chi}^{(3)} E^2$ está relacionado a uma variação da constante dielétrica $\tilde{\epsilon}$, a qual depende da intensidade I . Esta constante é dada por:

$$\tilde{\epsilon} = \tilde{n}^2 = (n_0^2 - \kappa^2) + 2in_0\kappa. \quad (24)$$

A variação de $\tilde{\epsilon}$ também é complexa. Considerando que a excitação do *laser* está fora da ressonância tem-se que $n_0 \gg \kappa$ e:

$$d\tilde{\epsilon} = 2n_0 dn + i2n_0 d\kappa. \quad (25)$$

Assim, levando em conta que $\tilde{\chi}^{(3)}$ está associada à variação $d\tilde{\epsilon}$, tem-se que:

$$\frac{3}{2c\epsilon_0 n_0} I \left[\text{Re } \chi^{(3)} + i \text{Im } \chi^{(3)} \right] = 2n_0 dn + i2n_0 d\kappa. \quad (26)$$

Trocando dn por Δn e $d\kappa$ por $\left(\frac{c}{2\omega}\right)\Delta\alpha$ e igualando as partes real e imaginária dos dois lados da equação (26):

$$\Delta n = \frac{3}{4c\epsilon_0 n_0^2} \text{Re } \chi^{(3)} I = n_2 I \quad (27.a)$$

$$\Delta\alpha = \frac{3\omega}{2c^2 \epsilon_0 n_0^2} \text{Im } \chi^{(3)} I = \alpha_2 I, \quad (27.b)$$

onde n_2 é o índice de refração não-linear e α_2 , o coeficiente de absorção não-linear do material. Assim, verifica-se que o índice de refração, $n = n_0 + n_2 I$, e o coeficiente de absorção, $\alpha = \alpha_0 + \alpha_2 I$, dependem da intensidade do feixe de excitação na amostra.

As mudanças ocorridas em n e α só se manifestam se a intensidade do *laser* for suficientemente alta de tal forma que o material passa a funcionar como uma lente, comportando-se como um meio focalizador ($n_2 > 0$) ou desfocalizador ($n_2 < 0$).

Para $n_2 > 0$, quando a amostra está antes do plano focal (correspondente à posição $z = 0$), aumenta a divergência do *laser* na região de campo distante, conforme visto na figura 2. Isso resulta uma transmitância menor através do orifício localizado em frente a um detector. Na figura 2(a), r_a é o raio da abertura em frente ao detector. No experimento, esta abertura é formada por uma íris quase totalmente fechada de tal forma que apenas a parte central do feixe transmitido seja coletada. É o que se chama “Z-scan fechado” (*closed Z-scan*).

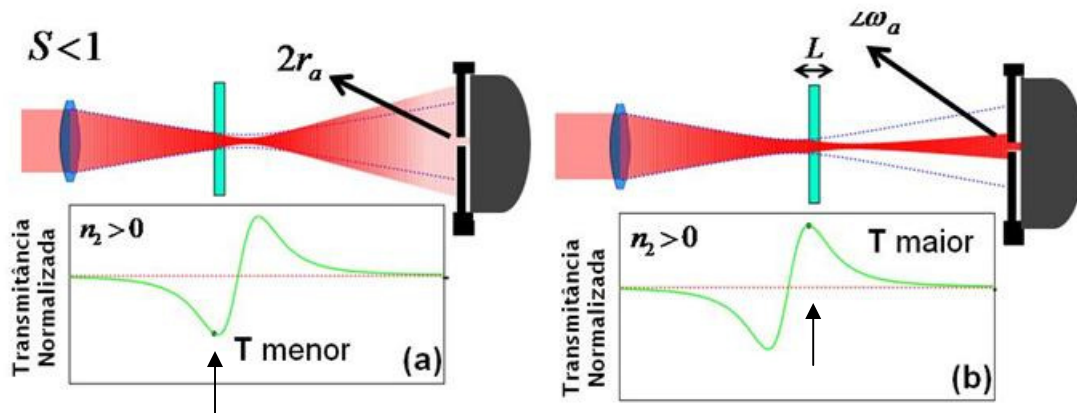


Figura 2: Varredura Z em um material focalizador, mostrando o perfil do feixe na região de campo distante dependendo da posição do material em relação ao plano focal. As setas indicam as posições pré e pós-focal, onde a transmitância é mínima (vale da curva) e máxima (pico da curva), respectivamente.

Na figura 2(b), a amostra já tem passado pela posição $z = 0$, reduzindo a divergência do feixe óptico na região de campo distante. Consequentemente a transmitância através da íris é maior. O comportamento oposto ocorre para um meio com $n_2 < 0$ (meio desfocalizador).

A transmitância linear do feixe óptico que chega à abertura em frente ao detector da figura 2 é dada por $S = 1 - \exp\left(-\frac{2r_a^2}{\omega_a^2}\right)$, onde ω_a é o diâmetro do feixe gaussiano ao atingir a abertura da íris. Neste caso, $S < 1$. Se a íris for retirada da frente do detector e toda a luz for coletada, tem-se $S = 1$, caracterizando um “Z-scan aberto” (*open Z-scan*), como visto na figura 3.

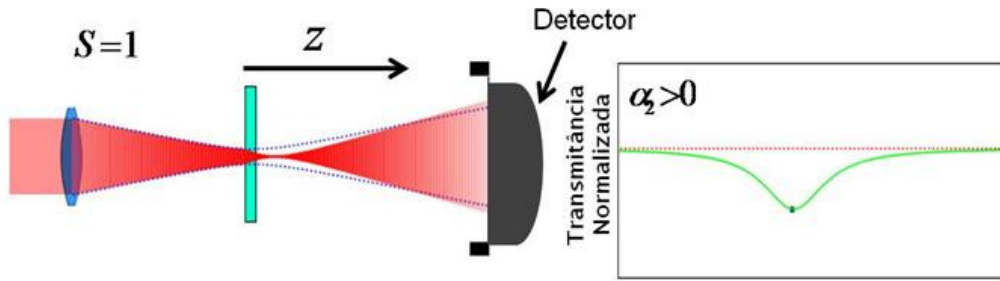


Figura 3: *Open Z-scan*.

Nos experimentos, foi utilizado o segundo harmônico de um *laser* Nd:YAG operando a uma taxa de repetição baixa (6 ou 7 Hz). Um seletor de pulsos foi usado para selecionar pulsos com duração de 80 ps a partir de trens de pulsos com duração de ≈ 250 ns, como visto na figura 4(a). A figura 4(b) mostra a montagem experimental utilizada neste trabalho nas experiências com a técnica de varredura Z.

Antes da lente de focalização na amostra, um divisor de feixes foi utilizado para direcionar uma parte do feixe incidente a detectores de referência (um relacionado à parte refrativa, D4, e outro à absorção, D3). Eles foram usados com o objetivo de melhorar a razão sinal-ruído das medidas [Ma, 1991]. Isso foi necessário devido às flutuações na potência do *laser*, que podem ocorrer durante a varredura Z. Os detectores D1, D2, D3 e D4 são conectados ao *boxcar* (integrador de sinais no tempo). A transmitância normalizada devido à absorção não-linear é dada pela

razão $T_{abs} = \frac{I_2}{I_3}$ (sinal medido por D2 dividido pelo sinal de referência vindo de D3). Já a

transmitância associada à refração não-linear é dada pela razão $T_{refra} = \frac{I_1}{I_4}$ (sinal medido por D1 dividido pelo sinal de referência vindo de D4). Entretanto, no caso do sinal de refração, o efeito da absorção não-linear também pode afetar a leitura do detector D1. Assim, a fim de se obter um sinal elétrico devido apenas à refração, divide-se $\frac{T_{refra}}{T_{abs}}$ [Stryland, 1998].

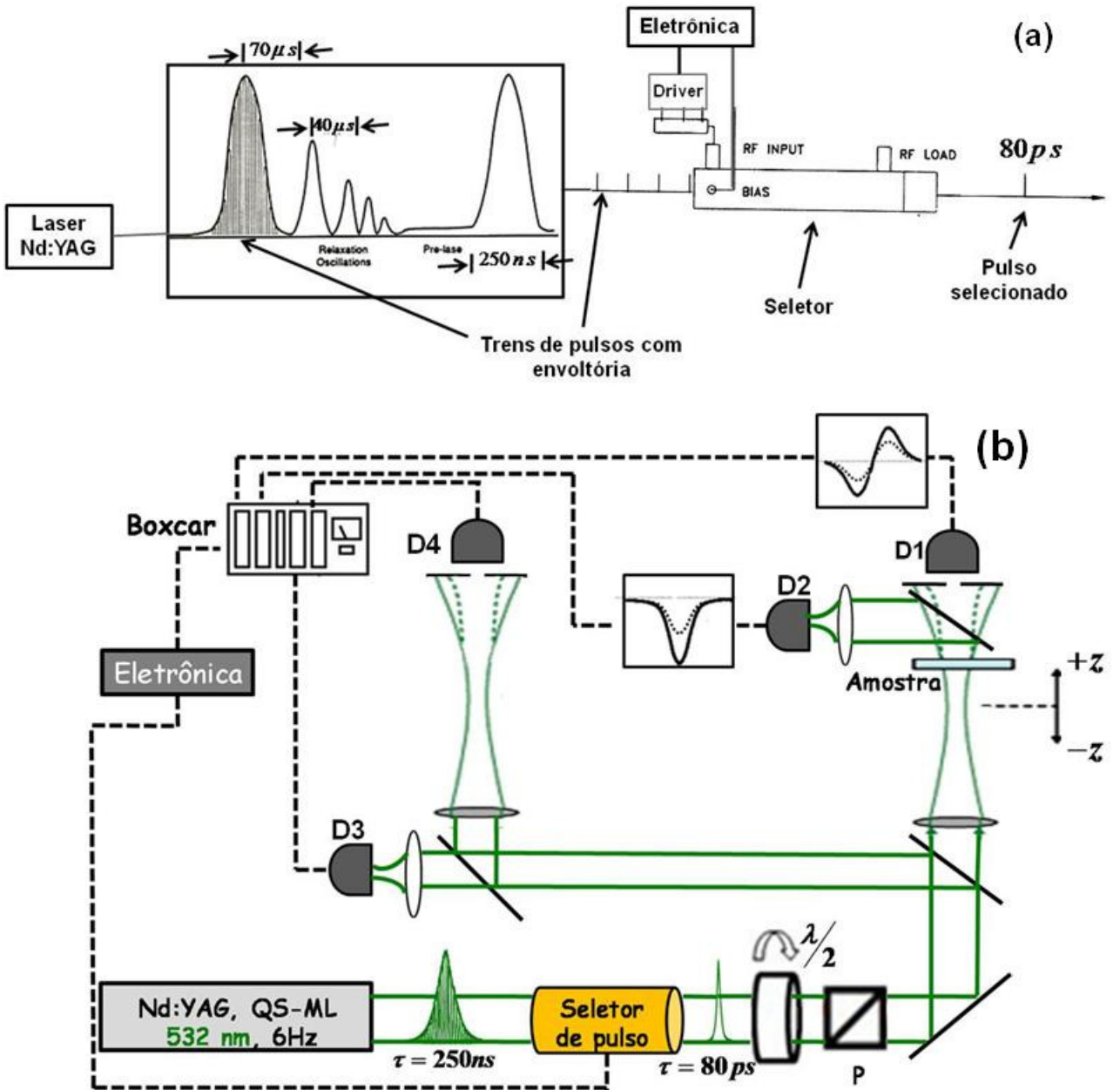


Figura 4: Montagem experimental do Z-scan. O pulso é selecionado a partir de um trem de pulsos (a). A intensidade na amostra é controlada usando-se uma placa de meia onda e um polarizador P (b). A amostra é movida através de um translador conectado a um motor de passos.

Antes de realizar uma medida, também foi feita a calibração do sistema com um material de referência com o objetivo de ser ter um controle maior sobre parâmetros como intensidade do feixe (I_0) em $z = 0$ e parâmetro confocal z_0 (comprimento de Rayleigh). Nos experimentos de *Z-scan* deste trabalho foram usados como material de referência o dissulfeto de carbono (CS_2) ou o tolueno, cujas absorções não-lineares são desprezíveis nas intensidades estudadas.

A amostra de espessura L e índice de refração linear n_0 usada na varredura Z deve ser delgada o suficiente para que nem a difração nem a refração não-linear causem mudanças no comportamento espacial do feixe dentro da amostra. Ou seja, deve-se verificar se $L < n_0 z_0$ e se $L < n_0 \left(\frac{z_0}{\Delta\phi_0} \right)$, com $\Delta\phi_0$ correspondendo à máxima distorção de fase não-linear induzida no material ($\Delta\phi_0 = \Delta\phi(z=0)$). Em geral ambos os critérios são satisfeitos com $L < 2z_0$ e $\Delta\phi_0 < 1$. Nessas condições, as variações de fase (dentro da amostra) são muito pequenas e o campo elétrico propagando-se no meio não-linear, usando SVEA na equação de onda, leva a [Sheik-Bahae, 1990]:

$$\frac{d \Delta\phi}{dz'} = \frac{2\pi}{\lambda} \Delta n(I) \quad (28.a)$$

$$\frac{d I}{dz'} = -\alpha(I) I \quad , \quad (28.b)$$

onde z' é a distância percorrida dentro do material, $\Delta n(I) = n_2 I$ e $\alpha(I) = \alpha_0 + \alpha_2 I$. Por sua vez, a variação na fase é dada por:

$$\Delta\phi(z, r, t) = \Delta\phi_0(z, t) \exp\left(-2 \frac{r^2}{w^2(z)}\right) \quad , \quad (29)$$

onde r é a distância radial na seção transversal do feixe e $w(z)$ é o raio do feixe para cada posição da amostra ao longo do eixo z , como mostra a figura 5.

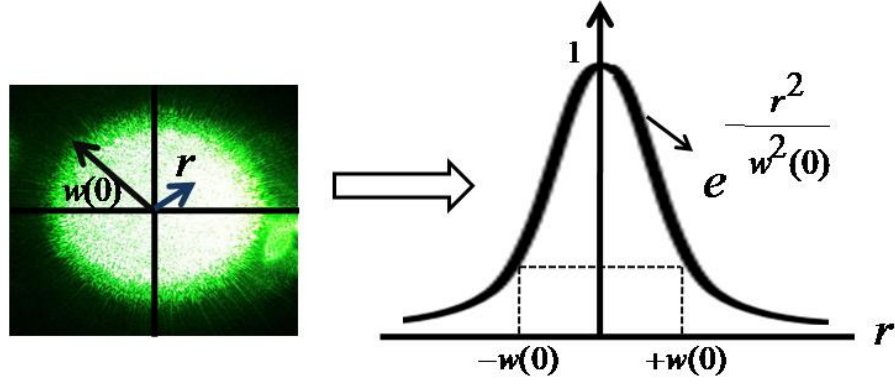


Figura 5: Perfil transversal do feixe em $z=0$, e $w(0) = w_0$ indicado no gráfico do campo elétrico em função de r .

Já $\Delta\phi_0(z, t)$ é escrito como:

$$\Delta\phi_0(z, t) = \frac{\Delta\phi_0(t)}{1 + \left(\frac{z}{z_0}\right)^2}, \quad (30)$$

com $\Delta\phi_0(t) = \left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)n_2 I_0 L_{eff}$ sendo a variação na fase na posição focal ($z = 0$), $I_0 = I(z = 0)$,

$L_{eff} = \frac{[1 - \exp(-\alpha_0 L)]}{\alpha_0}$ a espessura efetiva da amostra e α_0 o coeficiente de absorção linear do

material. z_0 é o parâmetro confocal dado por $n_0 \pi \frac{w_0^2}{\lambda}$. A transmitância normalizada relaciona-se

a $\Delta\phi_0(t)$ por:

$$T(z, \Delta\phi_0) = 1 + \frac{4\Delta\phi_0}{\left[\left(\frac{z}{z_0}\right)^2 + 1\right]\left[\left(\frac{z}{z_0}\right)^2 + 9\right]} \frac{z}{z_0}. \quad (31)$$

A variação na transmitância entre o pico e o vale, ΔT_{P-V} , na medida de varredura Z para o CS₂ é ilustrada na figura 6 e descrita por:

$$\Delta T_{P-V} = 0.406 (1 - S)^{0.25} |\Delta \phi_0| . \quad (32)$$

Para $S \ll 1$, a equação (32) é escrita como:

$$\Delta T_{P-V} = 0.406 \frac{2\pi}{\lambda} n_2 I_0 L_{eff} . \quad (33)$$

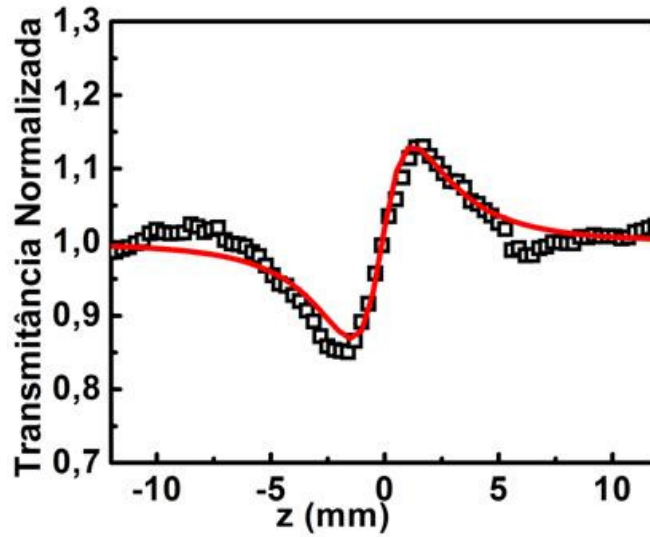


Figura 6: *Z-scan* para o dissulfeto de carbono. Espessura da cubeta: 1 mm. A linha sólida é o ajuste teórico feito usando a equação (31).

Para materiais com $\alpha_0 \ll 1$, como o CS_2 , $L_{eff} \approx L$. Substituindo-se os dados experimentais na equação acima calcula-se o índice de refração não-linear da amostra, n_2 , devido à susceptibilidade não-linear de terceira ordem, $\chi^{(3)}$. O valor de I_0 usado nos experimentos de *Z-scan* nesta tese foi obtido durante a calibração de cada experimento usando o valor de n_2 para o CS_2 como $3,1 \times 10^{-18} \text{ m}^2/\text{W}$ ou para o tolueno como $1,8 \times 10^{-18} \text{ m}^2/\text{W}$, em 532 nm [Sutherland, 2003].

Apesar da equação (33) representar o comportamento não-linear para um meio refrativo apenas, ela pôde ser usada no cálculo do n_2 dos materiais estudados nesta tese, que também apresentam absorção não-linear. Isso foi possível devido a T_{refra} ter sido dividida por T_{abs} (como

foi explicado anteriormente), descontando a possível influência da absorção não-linear no comportamento da curva não-linear da refração.

No caso da absorção não-linear, a integração da equação (28.b) em relação a z' leva à expressão:

$$I_L = \frac{(1-R)^2 I(z, r, t) e^{-\alpha_0 L}}{1 + (1-R) \alpha_2 I(z, r, t) L_{eff}} , \quad (34)$$

com I_L sendo a intensidade do feixe após ter percorrido a amostra de espessura L . Integrando I_L sobre r tem-se a potência transmitida:

$$P(z, t) = P_i(z, t) e^{-\alpha_0 L} \ln[1 + q_0(z, t)] , \quad (35)$$

com $q_0(z, t) = \frac{\alpha_2 I_0(t) L_{eff}}{1 + \left(\frac{z}{z_0}\right)^2}$. Considerando um pulso gaussiano e integrando a potência

transmitida no tempo, chega-se à transmitância normalizada para $S = 1$:

$$T(z, S = 1) = \frac{1}{\sqrt{\pi} q_0(z, 0)} \int_{-\infty}^{+\infty} \ln[1 + q_0(z, 0) e^{-\tau^2}] d\tau . \quad (36)$$

Para $q_0 \ll 1$, a quantidade acima pode ser expressa como um somatório do tipo [Sheik-Bahae, 1990]:

$$T(z, S = 1) = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{[-q_0(z, 0)]^m}{(m+1)_2^{\frac{3}{2}}} . \quad (37)$$

Considerando os termos $m = 0$ e $m = 1$ na equação acima, obtém-se a transmitância normalizada para um meio que apresenta absorção não-linear devido à susceptibilidade não-linear de terceira ordem $\chi^{(3)}$.

A variação da transmitância, ΔT , é medida experimentalmente e substituída na equação (37) para $z = 0$ de forma que:

$$\Delta T = \frac{1}{2^{3/2}} \alpha_2 I_0 L_{eff} . \quad (38)$$

Usando os dados experimentais na equação (38), determina-se o valor do coeficiente de absorção não-linear do material, α_2 .

Toda a análise descrita previamente refere-se à técnica *Z-scan* usada nesta tese. Existem também outras técnicas, variantes da tradicional, como o *eclipse Z-scan* [Gomes, 2007a], o *two color Z-scan* [Ma, 1991], o *top-hat beam Z-scan* [Zhao, 1994] e o *Z-scan* resolvido no tempo [Wang, 1994]. A escolha das variações existentes é determinada pelas características das amostras e dos *lasers* empregados.

1.3 A Chave Kerr

A área de comunicações ópticas de alta velocidade necessita de dispositivos ópticos de processamento ultrarrápido. A análise do índice de refração não-linear de materiais com propriedades de terceira ordem é útil para selecionar e comparar quais materiais são mais promissores para serem usados nesses dispositivos. O efeito Kerr óptico permite essa análise pois, através dele, é possível medir, além do n_2 , o tempo de resposta do material.

Nesta tese, a amplitude da susceptibilidade de terceira ordem e a dinâmica temporal das amostras foram medidas usando-se o método convencional da “chave Kerr”, introduzido por [Duguay, 1969] na forma implementada por [Falcão-Filho, 2004a]. Neste método, a polarização de um feixe de *laser* de alta intensidade (feixe forte ou feixe de excitação) é fixada formando um ângulo de 45° com a polarização de um feixe de intensidade mais baixa (feixe fraco ou feixe de prova). Ambos os feixes são focalizados em um material não-linear e, quando superpostos espacial e temporalmente, o feixe forte induz uma birrefringência não-linear na amostra, o que resulta uma rotação da polarização do feixe fraco, como ilustrado na figura 7.

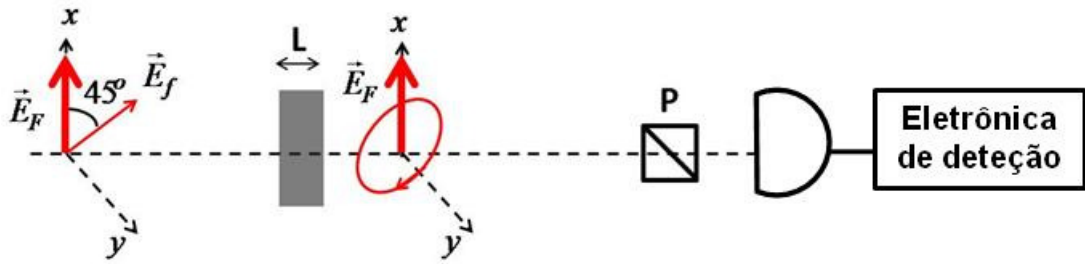


Figura 7: Efeito Kerr óptico. $\vec{E}_f$ está no plano xy. Quando os feixes passam pela amostra, a polarização do feixe fraco é influenciada pela presença do feixe forte, e uma fração do sinal do feixe fraco é transmitida pelo polarizador sendo coletada pelo fotodetector.

Na figura, um polarizador foi fixado (depois da amostra) no percurso do feixe fraco de forma que ficasse perpendicular à polarização original deste feixe. Desse modo, uma fração da intensidade do feixe de prova é transmitida pelo polarizador quando os feixes de excitação e de prova encontram-se superpostos. A fração de sinal do feixe fraco transmitida pelo polarizador é coletada por um fotodetector e processada por um amplificador *lock-in* ligado a um computador como visto na figura 8, que mostra o esquema experimental do sistema usado neste trabalho.

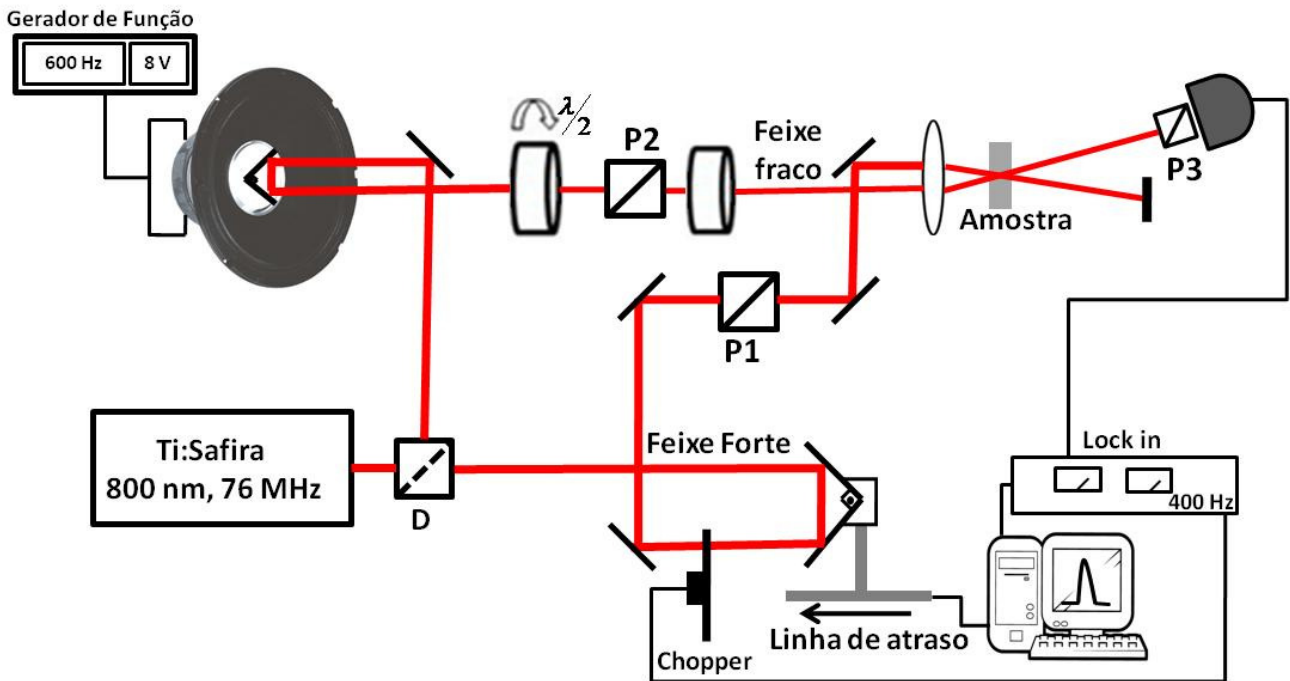


Figura 8: Montagem experimental da “chave Kerr”.

Um *laser* Ti:safira, operando em 800 nm com taxa de repetição de 76 MHz e duração de pulso de 100 fs, foi usado como fonte de luz. Um divisor de feixes separou o feixe de *laser* em dois e suas

intensidades foram selecionadas a uma razão de 1:10. Esta razão foi controlada pelo conjunto formado por uma placa de $\lambda/2$ e um polarizador (P2), posicionado no caminho a ser percorrido pelo feixe fraco. Outra placa de meia onda foi posicionada após P2 com o objetivo de fixar em 45° o ângulo entre os campos elétricos dos feixes forte e fraco. Um *chopper* (disco girante com perfurações), operando a 400 Hz, foi usado para modular o feixe forte, o qual estava associado a uma linha de atraso (controlada por computador), a qual ajustava a superposição temporal dos feixes. O polarizador cruzado P3 permitia a passagem de uma fração do feixe fraco quando o feixe forte passava pela posição de superposição. No experimento também foi usado um altofalante conectado a uma fonte de 8V e fixado conforme a figura 8 a fim de se melhorar a relação sinal-ruído durante as medidas, se fazendo necessário nas medidas de resposta não-linear dos vidros usados neste trabalho (ver Apêndice B).

Existindo um atraso relativo τ entre os feixes, o sinal Kerr transmitido através do polarizador cruzado, quando apenas processos eletrônicos contribuem para a dinâmica temporal, é dado por [Albrecht, 1992]:

$$S(\tau) = \int_{-\infty}^{+\infty} dt I_f(t) I_F^2(t + \tau) , \quad (39)$$

onde I_f e I_F são as intensidades dos feixes fraco e forte, respectivamente, na razão de intensidades de 1:10. Quando os pulsos correspondendo a ambos os feixes são obtidos a partir de um mesmo feixe, $S(\tau)$ representa a função de autocorrelação.

No experimento, as intensidades dos feixes fraco e forte são proporcionais, respectivamente, a funções do tipo $\text{sech}(t)$ e $\text{sech}(t + \tau)$. Assim, para $\tau = 0$, isto é, quando os feixes estão superpostos temporalmente, $S(0) \sim 1,6$. Isso significa que o tempo de decaimento medido de uma amostra é, na verdade, 1,6 vezes menor que o valor real. Então uma leitura no gráfico do sinal de autocorrelação (como na figura 9) de um tempo de decaimento de 155 fs corresponde, na verdade, a um tempo < 100 fs.

Antes das medidas, foi feita uma medida preliminar usando-se um cristal gerador de segundo harmônico (BBO – beta-borato de bário) a fim de se verificar a estrutura do pulso do *laser* Ti: safira através do sinal oriundo do feixe do segundo harmônico gerado pelo cristal.

A figura 9 ilustra o sinal gerado e medido em função do tempo de atraso entre os feixes incidentes.

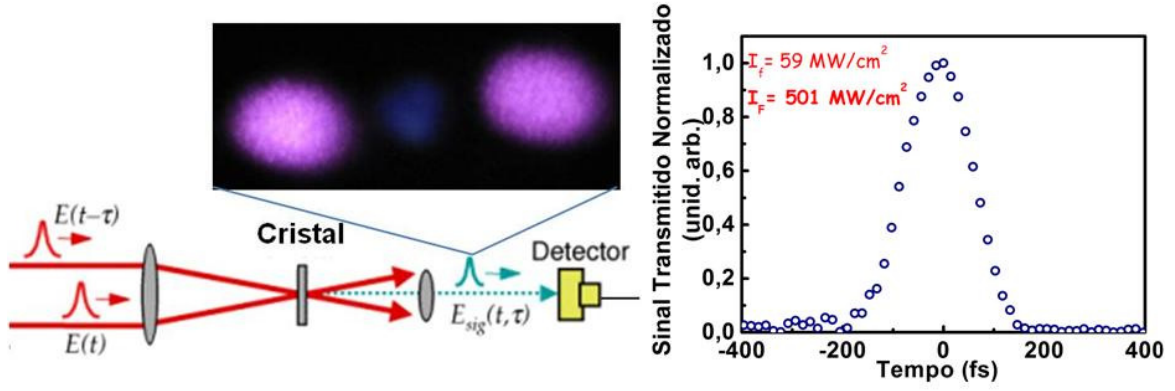


Figura 9: Medida do sinal de autocorrelação (perfil espacial na cor azul entre os perfis em rosa dos feixes fraco e forte) de um cristal gerador de segundo harmônico.

No experimento da “chave Kerr”, considerando um sistema estacionário, inicialmente o feixe fraco está contido no plano xy e polarizado a 45° em relação ao eixo x , como na figura 7. Dessa forma, os campos elétricos dos feixes forte e fraco são dados, respectivamente, por:

$$\vec{E}_F = E_F \hat{x} \quad (40.a)$$

$$\vec{E}_f = \frac{\sqrt{2}}{2} E_f (\hat{x} + \hat{y}) \quad (40.b)$$

Quando superpostos temporalmente, o feixe forte induz uma birrefringência no material, relacionada às componentes da polarização induzida dadas por [Boyd, 2003]:

$$P_x^{(3)} = \epsilon_0 \chi_{xxxx}^{(3)} |E_F|^2 E_f^x \quad \text{e} \quad P_y^{(3)} = \epsilon_0 \chi_{yyxy}^{(3)} |E_F|^2 E_f^y. \quad (41)$$

Essa birrefringência é caracterizada por uma variação não-linear no índice de refração das componentes x e y do feixe fraco:

$$\Delta n_x = \frac{3}{4\epsilon_0 n_0^2 c} \text{Re} \{ \chi_{xxxx}^{(3)} \} I_F \quad (42.a)$$

$$\Delta n_y = \frac{3}{4\epsilon_0 n_0^2 c} \text{Re} \{ \chi_{yyxy}^{(3)} \} I_F, \quad (42.b)$$

onde a componente $\chi_{yyxy}^{(3)}$ na equação (42.2) é dada por $\frac{1}{3}\chi_{xxxx}^{(3)}$ devido a contribuições puramente eletrônicas de $\chi^{(3)}$. A partir das equações (42.a) e (42.b) define-se uma diferença de fase não-linear, $\Delta\phi_{NL} = k L(\Delta n_x - \Delta n_y)$, entre as componentes $E_f^x \hat{x}$ e $E_f^y \hat{y}$, quando o feixe fraco atravessa uma amostra de espessura L :

$$\Delta\phi_{NL} = \frac{2\pi}{\lambda} n_0 L \frac{2}{3} \text{Re} \left\{ \chi^{(3)} \right\} \frac{3}{4\epsilon_0 n_0^2 c} I_F, \quad (43)$$

com $n_0 L$ sendo o caminho óptico percorrido dentro da amostra e o termo em destaque representa o índice de refração não-linear da mesma. É o mesmo n_2 definido na seção 1.2. Dessa forma, o campo do feixe de prova após o material é:

$$\vec{E}_f(L) = \frac{\sqrt{2}}{2} E_f \left(\hat{x} + \hat{y} e^{-i\Delta\phi_{NL}} \right). \quad (44)$$

Considerando $\hat{t} = (\sin\phi \hat{x} - \cos\phi \hat{y})$ um vetor unitário que representa a direção do polarizador cruzado obtém-se, para a intensidade transmitida do feixe fraco coletada pelo fotodiodo:

$$I_t(L) \propto \left| \vec{E}_f(L) \cdot \hat{t} \right|^2 = 2 I_f \sin^2 \left(\frac{\Delta\phi_{NL}}{2} \right). \quad (45)$$

Considerando $\frac{\Delta\phi_{NL}}{2} \ll 1 \text{ rad}$, tem-se que:

$$I_t(L) \propto 2 I_f \left(\frac{\Delta\phi_{NL}}{2} \right)^2. \quad (46)$$

Introduzindo $\Delta\phi_{NL}$, dada na equação (43), na equação (46) obtém-se a fração de sinal do feixe fraco transmitida pelo polarizador P3 da figura 8 [Shen, 1984]:

$$I_t(L) \propto \left(\frac{k L}{2} \right)^2 n_2^2 I_f I_F^2. \quad (47)$$

O sinal transmitido pela amostra pode ser comparado com o de um material de referência por:

$$\eta = \frac{I_t(L^{(a)})}{I_t(L^{(r)})} = \left(\frac{n_0^{(a)} L^{(a)}}{n_0^{(r)} L^{(r)}} \right)^2 \left(\frac{n_2^{(a)}}{n_2^{(r)}} \right)^2 \frac{I_f^{(a)}}{I_f^{(r)}} \left(\frac{I_F^{(a)}}{I_F^{(r)}} \right)^2, \quad (48)$$

onde os índices (a) e (r) representam os parâmetros da amostra e da referência respectivamente. Esta equação permite, portanto, a determinação do n_2 de um material em relação a um padrão escolhido. Neste trabalho foi usado como material de referência o CS_2 , cujo valor de n_2 em 800 nm é $3,1 \times 10^{-19} \text{ m}^2/\text{W}$ [Couris, 2003].

Para $I_F^{(a)} = I_F^{(r)}$ e $I_f^{(a)} = I_f^{(r)}$, a equação (48) se reduz a:

$$\left(n_2^{(a)} \right)^2 = \eta \left(\frac{n_0^{(r)} L^{(r)}}{n_0^{(a)} L^{(a)}} \right)^2 \left(n_2^{(r)} \right)^2. \quad (49)$$

Durante a calibração dos experimentos e em testes preliminares com os materiais estudados, verificou-se a dependência linear de $I_t(L)$ com a intensidade do feixe fraco e a sua dependência quadrática com a intensidade do feixe forte. A figura 10 ilustra este fato. Ela mostra o sinal Kerr para o CS_2 contido em uma cubeta de 1 mm de espessura. Este sinal foi medido em pares de intensidade distintos dos feixes fraco e forte, na razão de 1:10 em cada par, como visto na figura 10(a). Cada medida foi feita variando-se, ao mesmo tempo, a potência de ambos os feixes antes da lente de focalização na amostra por meio de filtros. A partir desses dados, foi traçado um gráfico do tipo “log-log” da amplitude do sinal Kerr em função do tempo de atraso. Considerando a dependência cúbica de $I_t(L)$ com a intensidade do *laser* (porque os dois feixes tiveram suas potências atenuadas simultaneamente) foi feito um ajuste linear no gráfico para se medir o coeficiente angular da reta obtida com tal ajuste, visto na figura 10(b). O valor do coeficiente obtido

neste caso foi 2,6. Tal valor se aproxima da dependência cúbica comentada previamente e justifica o uso da equação (47) na análise dos dados experimentais.

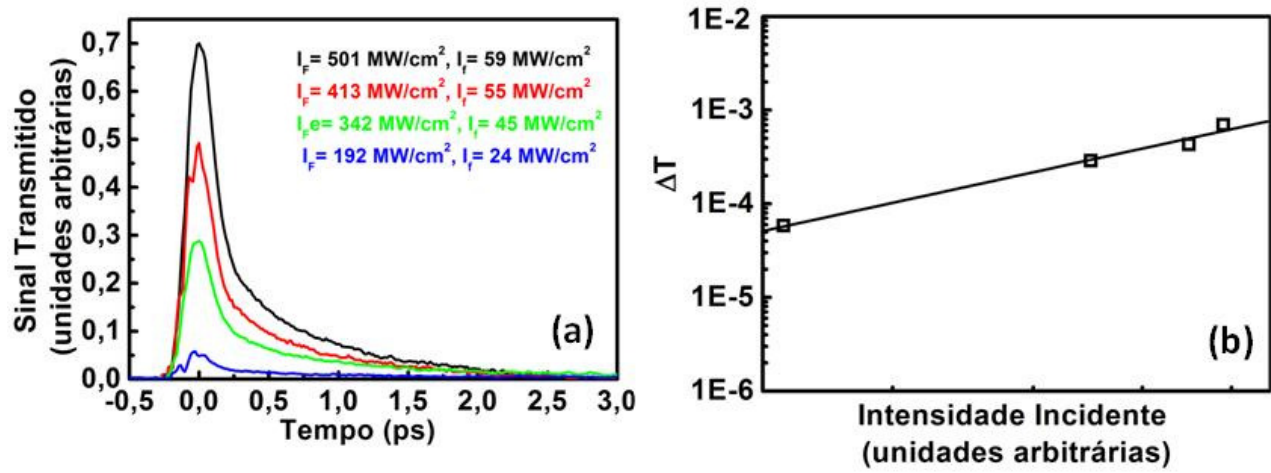


Figura 10: Sinal Kerr para o CS_2 para pares de intensidades diferentes dos feixes de excitação e de prova (a) e amplitude do sinal ΔT em função da intensidade (b).

Capítulo 2: Propriedades Ópticas Não-Lineares de Nanocolóides

Neste capítulo foram estudadas as propriedades ópticas não-lineares de: colóides contendo nanopartículas de níquel em isopropanol e colóides contendo nanopartículas de óxido de ferro em tolueno. A absorção e a refração não-lineares foram analisadas em função do tamanho das nanopartículas, no caso do níquel, e em função do fator de preenchimento (razão entre o volume das nanopartículas e o volume total do colóide), no caso do óxido de ferro. Modelos teóricos foram usados na interpretação dos resultados. Os experimentos foram feitos através da técnica de *Z-scan*, no regime de picossegundos, em 532 nm.

2.1 Colóides de Nanopartículas de Níquel em Isopropanol: Introdução

Nas últimas décadas, materiais nanoestruturados (nanoesferas, nanoprismas, nanobastões e sistemas compostos que exibem propriedades distintas quando comparados a seus componentes) têm chamado muita atenção devido às suas propriedades não-lineares e possíveis aplicações em áreas como armazenamento de dados, biomedicina, spintrônica e outras [Prasad, 2004].

No grupo das nanopartículas magnéticas, as de níquel podem apresentar comportamento superparamagnético devido ao seu tamanho [Fonseca, 2002]. A susceptibilidade magnética desses materiais se situa entre a dos ferromagnetos e a dos paramagnetos. A síntese e a manipulação dessas nanopartículas metálicas são importantes para se ter controle sobre sua forma e tamanho. A escolha de uma rota a ser seguida durante a síntese está relacionada às propriedades das partículas que se desejam analisar e à sua finalidade. A partir daí é possível a fabricação de nanopartículas funcionais, como nanobastões de níquel usados, por exemplo, em processos de gravação magnética e pastas condutoras [Yu, 2003a].

Estudos de colóides de nanopartículas metálicas e semicondutores foram realizados [Ganeev, 2001] [Ganeev, 2005], bem como a análise da não-linearidade de terceira ordem de colóides contendo nanopartículas de óxido de níquel [Gómez, 2007a]. Propriedades ópticas não-lineares de nanopartículas de prata são muito estudadas [Karavanskii, 2004], como a influência de agentes estabilizantes na susceptibilidade não-linear dessas nanopartículas [Gómez, 2007b] e as não-linearidades de ordem superior das mesmas em meio aquoso [Falcão-Filho, 2007].

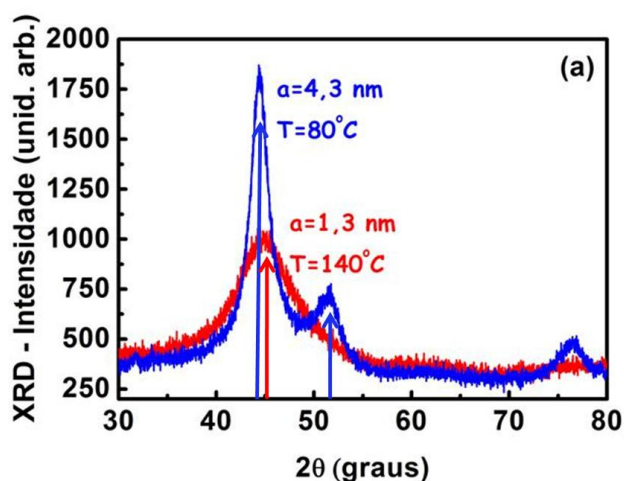
No caso das nanopartículas de níquel, suas propriedades magnéticas e catalíticas têm sido estudadas [Carreño, 2002], mas sua caracterização óptica não-linear ainda não havia sido feita.

Neste trabalho, a não-linearidade de terceira ordem de colóides contendo nanopartículas de níquel (de tamanhos diferentes) em isopropanol foi abordada e os resultados foram discutidos através da comparação entre dois modelos teóricos.

2.1.1 Experimento

As nanopartículas de níquel usadas neste trabalho foram sintetizadas por Gemima Barros, do Programa de Ciência de Materiais da UFPE, seguindo uma rota modificada do método poliol [Fiévet, 1989]. A síntese pode ser resumida como a seguir: 0.00951 g de cloreto de níquel (NiCl_2) foram dissolvidos em 20 ml de etileno glicol e uma quantidade pré-definida de polivinil pirrolidona (PVP) foi adicionada ao sistema. A suspensão resultante foi aquecida (sendo mantida em um sistema de refluxo) até alcançar a temperatura de 80 °C ou 140 °C (temperaturas diferentes foram usadas com o objetivo de se obter nanopartículas de tamanhos distintos). Então, borohidreto de sódio (NaBH_4) foi adicionado ao sistema e este foi mantido sob agitação por duas horas. Após esse tempo, o aquecimento foi desligado e o sistema permaneceu sob agitação magnética até alcançar a temperatura ambiente. Depois, a suspensão coloidal foi centrifugada e a sua secagem à temperatura ambiente foi feita resultando os pós de níquel.

A figura 11 mostra os difratogramas de raios X dos pós de níquel nas duas temperaturas de síntese e as respectivas imagens de microscopia eletrônica de transmissão (TEM). Foram obtidas nanopartículas apresentando diâmetro médio $d=2,5$ nm, fabricadas a 140 °C, e $d = 8,6$ nm, fabricadas a 80 °C. Para a caracterização óptica as amostras estudadas, denominadas A (140 °C, $a = 1,3$ nm) e B (180 °C, $a = 4,3$ nm), foram preparadas dispersando os pós de níquel em isopropanol em uma cubeta de 5 mm. Os colóides A e B apresentaram o mesmo fator de preenchimento $p = 8 \times 10^{-5}$ (razão entre o volume das nanopartículas e o volume total do colóide).



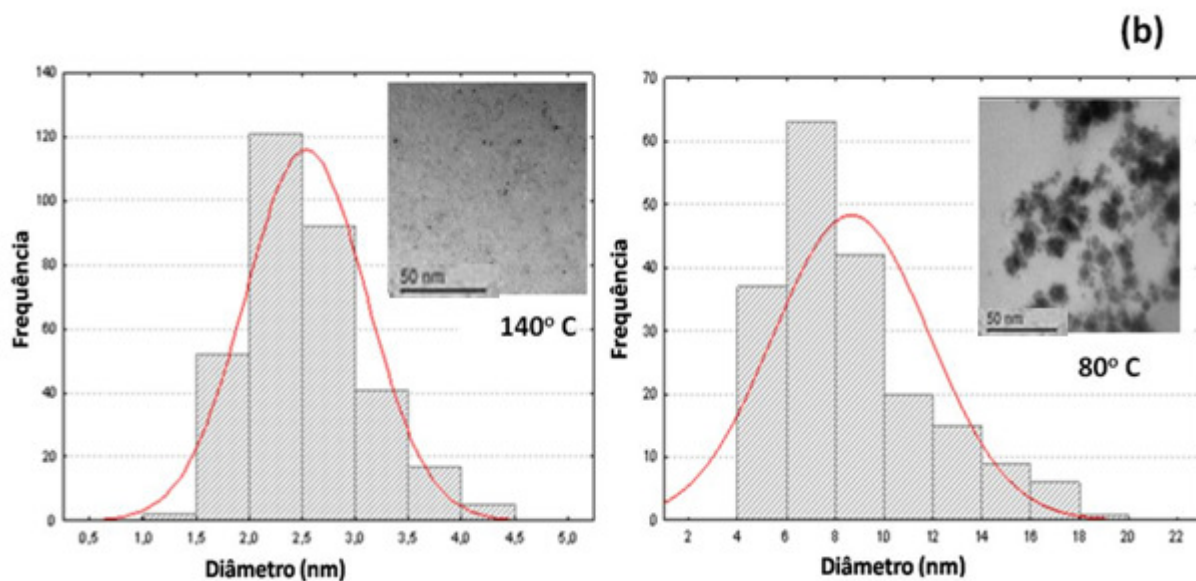


Figura 11: Difração de raios X dos pós de Ni, com as setas indicando os picos da estrutura cúbica de face centrada do níquel *bulk*, ocorrendo uma mudança na sua estrutura cristalina quando o raio passa de 1,3 nm para 4,3 nm (a); e suas respectivas imagens de TEM (b). Os raios médios das nanopartículas são $a = 1,3$ nm e $a = 4,3$ nm.

A figura 12 ilustra a absorvância das amostras A e B, bem como a do isopropanol. Bandas devido à ressonância de plasmon superficial (SPR) próximas a 330 nm foram observadas em ambas as amostras.

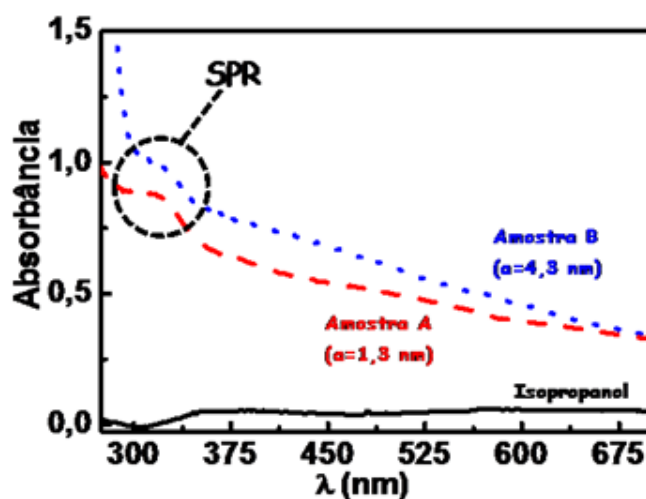


Figura 12: Espectro de absorvância dos colóides A e B e do isopropanol, armazenados em cubetas de 5 mm de espessura. As absorvâncias das amostras são devidas apenas às nanopartículas, pois foi descontada a absorvância do isopropanol.

As partes real e imaginária da susceptibilidade não-linear de terceira ordem dos colóides foram estudadas a partir do experimento de *Z-scan* no regime de picossegundo. O esquema experimental foi o descrito no capítulo anterior (figura 4), usando o laser operando em 532 nm a uma taxa de repetição de 6 Hz. Esta taxa foi escolhida para se evitar efeitos térmicos, mas algumas varreduras *Z* foram feitas nas amostras a taxas de repetição superiores para se confirmar que esses efeitos eram desprezíveis.

2.1.2 Resultados e Discussões

O sistema foi calibrado usando-se tolueno ($n_0 = 1,49$) em uma cubeta de espessura $L = 5$ mm e o parâmetro confocal z_0 foi obtido a partir de sua curva experimental de *Z-scan* associada à refração não-linear (*closed Z-scan*). Sabendo-se que a variação em z entre o pico e o vale da curva (Δz_{p-v}) equivale a $1,7 z_0$ [Sheik-Bahae, 1990], obteve-se $z_0 = 4,2$ mm. Dessa forma, os argumentos $L < n_0 z_0$ e $\Delta\phi_0 < 1$ foram satisfeitos e as equações (33) e (38) do capítulo 1 puderam ser usadas para se fazer o ajuste teórico, como visto na figura 13. Ela mostra os pontos experimentais das curvas de *Z-scan*, junto com os ajustes, para as amostras estudadas. A partir do valor de z_0 calculado, encontrou-se o raio do feixe óptico na posição $z = 0$ como sendo $w_0 \approx 27 \mu\text{m}$. Esse valor, conhecido como o raio da cintura mínima do feixe, pode ser verificado através da técnica da “borda de faca” (*knife edge technique*) [Siegman, 1991].

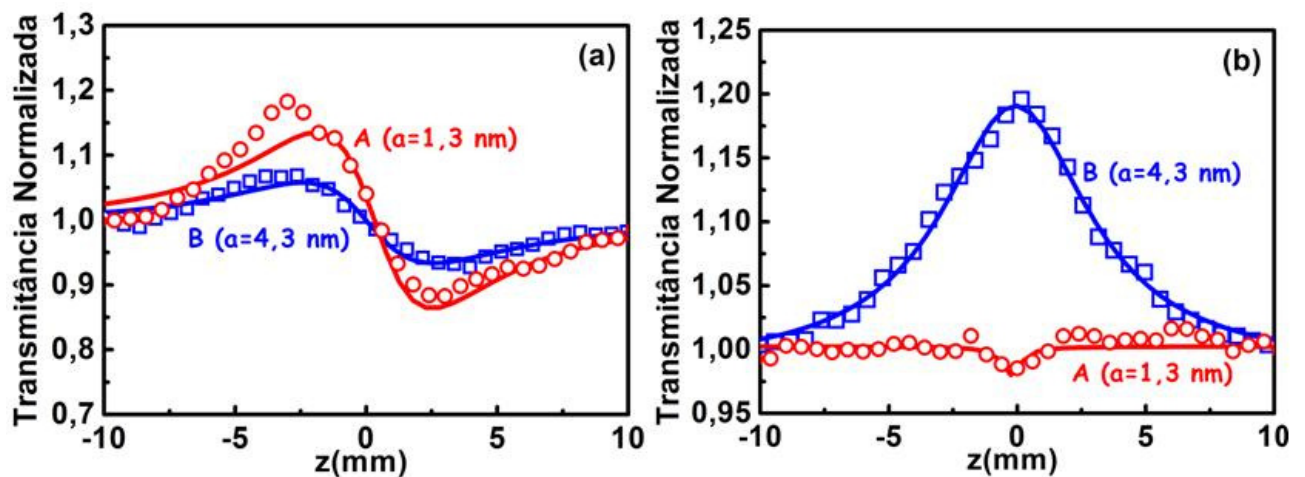


Figura 13: Comportamento da refração não-linear (a) e da absorção não-linear (b) para as amostras A e B. As linhas sólidas são os ajustes teóricos. A intensidade do feixe incidente em $z = 0$ foi $I_0 = 103 \text{ MW/cm}^2$.

Os valores de n_2 e de α_2 , vistos na tabela 2, estão relacionados às partes real e imaginária da susceptibilidade efetiva $\chi^{(3)}$, respectivamente.

A inversão de sinal de α_2 observada na figura 13b e destacada na tabela 2 chamou a atenção. Na amostra A, a absorção não-linear é positiva ($\alpha_2 > 0$) enquanto que, na amostra B, ela é negativa ($\alpha_2 < 0$) e muito maior. A diferença entre os dois colóides é apenas o tamanho das nanopartículas de níquel, pois seus fatores de preenchimento p são iguais. Como se verificou que não havia contribuição de efeito térmico nem contribuição de ordem superior para a susceptibilidade não-linear das amostras buscou-se uma interpretação comparando-se dois modelos teóricos da literatura.

Amostra	$n_2 (\times 10^{-13} \text{ cm}^2 / \text{W})$	$\text{Re } \chi^{(3)} (\text{m}^2 / \text{V}^2)$	$\alpha_2 (\text{cm} / \text{GW})$	$\text{Im } \chi^{(3)} (\text{m}^2 / \text{V}^2)$
A ($a = 1,3 \text{ nm}$)	$-1,9 \pm 0,4$	$-1,3 \times 10^{-19}$	$+0,9 \pm 0,2$	$+0,3 \times 10^{-20}$
B ($a = 4,3 \text{ nm}$)	$-0,9 \pm 0,2$	$-0,6 \times 10^{-19}$	$-96,5 \pm 19$	$-28,3 \times 10^{-20}$

Tabela 2: Parâmetros não-lineares dos colóides A e B. Comprimento de onda: 532 nm.

Cada colóide pode ser entendido como um sistema formado por um meio hospedeiro com as nanopartículas dentro dele. E quando luz de alta intensidade incide nesse sistema sua constante dielétrica efetiva sofre uma variação tal que $\delta \epsilon_{\text{eff}} = p |f|^2 f^2 \chi_m^{(3)} E^2$, com f sendo o fator de campo local (razão entre campo elétrico induzido e o campo incidente no material) [Yamane, 2000]. Então a polarização induzida pode ser escrita como:

$$P^{(3)} = \epsilon_0 p |f|^2 f^2 \chi_m^{(3)} E^3 = \epsilon_0 \chi_{\text{eff}}^{(3)} E^3, \quad (50)$$

onde $\chi_m^{(3)}$ é a susceptibilidade devida às nanopartículas e $\chi_{\text{eff}}^{(3)}$ é a susceptibilidade efetiva do colóide.

Segundo o modelo aplicado a partículas de ouro em [Hache, 1988], $\chi_m^{(3)}$ está relacionada a efeitos de confinamento quântico sobre as transições intrabanda, transições interbanda e contribuições de “portadores quentes” (*hot electrons*). Na transição intrabanda há transferência de elétrons entre os estados cheios e vazios na banda de condução e a susceptibilidade a ela associada, $\chi_{\text{intra}}^{(3)}$, depende do raio a da partícula. Na transição interbanda, a parte imaginária da

susceptibilidade que lhe é associada, $\text{Im}\chi_{\text{inter}}^{(3)}$, domina a parte real e não depende do raio da nanopartícula. As transições intra e interbanda são representadas na figura 14.

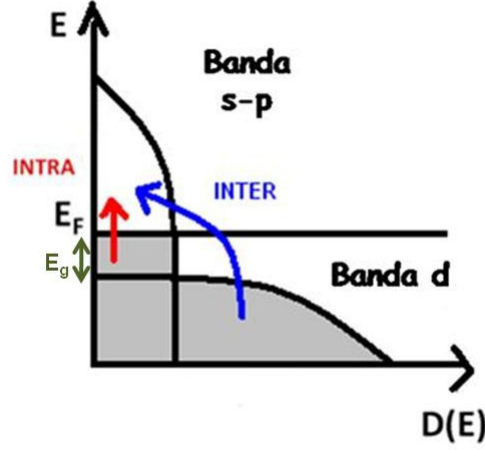


Figura 14: Representação de transições intra e interbanda em metais nobres, como Au e Ag. E_g é o gap de energia (e vale 1,7 eV para o ouro, e 4 eV na prata).

Já a contribuição dos “portadores quentes” relaciona-se à modificação da distribuição de Fermi-Dirac próxima ao nível de Fermi. A parte imaginária da susceptibilidade que lhe é associada, $\text{Im}\chi_{\text{hot}}^{(3)}$, também domina sobre a parte real e também independe do raio a . Segundo este modelo, no caso do ouro, $\chi_{\text{intra}}^{(3)} < \chi_{\text{inter}}^{(3)} < \chi_{\text{hot}}^{(3)}$, ou seja, a susceptibilidade efetiva $\chi_{\text{eff}}^{(3)}$ é dominada principalmente por efeitos de transição interbanda e contribuições de “portadores quentes”. Isso significa que o fator de campo local f independe do tamanho das nanopartículas. Entretanto, este modelo deve ser usado com cuidado pois foi aplicado ao caso do ouro, onde a frequência incidente no material (ω) está próxima à de ressonância de plasmon superficial (ω_s) do mesmo. A

expressão $\chi_{\text{intra}}^{(3)} \propto \frac{-i}{\omega a^3} \left(1 - \frac{a}{a_0} \right)$ relaciona a susceptibilidade devido à transição intrabanda ao

raio a , isto é, ao tamanho da partícula. a_0 é o diâmetro que representa o limite superior do efeito quântico, sendo associado à energia de Fermi do material (E_F) e proporcional a $\left(\frac{2E_F}{m} \right)^{1/2}$.

Percebe-se que $\chi_{\text{intra}}^{(3)}$ pode ser positiva ou negativa, dependendo do raio da partícula. No caso

descrito em [Hache, 1988], a contribuição dos “portadores quentes” foi a dominante e, portanto, a dependência de $\chi_{\text{intra}}^{(3)}$ com a foi desprezada.

Em uma abordagem mais geral, desenvolvida em [Rautian, 1997], que usa a aproximação de dipolo para descrever o hamiltoniano da interação entre um elétron e o campo eletromagnético, a transição intrabanda passa a ser significativa quando se leva em conta que a frequência do feixe incidente está distante de ω_s . Isso significa que, para ω próximo à ω_s de um material, essa abordagem coincide com o modelo de Hache. Caso contrário, a susceptibilidade devido às partículas metálicas ($\chi_m^{(3)}$) passa a ter uma parte ressonante e outra não-ressonante e a transição intrabanda passa a ser importante. Esse fato foi levado em conta em outro modelo [Drachev, 2004], que calculou as partes ressonante e não-ressonante de $\chi_m^{(3)}$ e o fator de campo local dependendo do raio das nanopartículas. A partir dele, a constante dielétrica ϵ_m associada às partículas metálicas, pode ser escrita como:

$$\epsilon_m = \epsilon_d - \left(\frac{e^2 n}{\omega^2 m} \right) F_1 + i \left[\frac{2 \Gamma_2 F_1}{\omega} \left(\frac{e^2 n}{\omega^2 m} \right) + g_1 \frac{\delta F}{\hbar \omega} \right] + F(I_0), \quad (51)$$

onde ϵ_d relaciona-se à contribuição interbanda, n é a densidade eletrônica do material, e e m são a carga e a massa do elétron, respectivamente, Γ_2 é a relaxação da coerência (tempo que os elétrons levam para voltar a oscilar com uma variação de fase, $\Delta\phi$, não sendo constante entre eles), g_1 e F_1 são parâmetros relacionados à energia de Fermi E_F do material. Para $I_0 > 10 \text{ MW/cm}^2$, o termo $F(I_0)$ aproxima-se de zero (é o caso nas amostras A e B porque, em ambas,

$I_0 > 100 \text{ MW/cm}^2$). Já δF associa-se ao raio a da partícula por $\delta F = \frac{\hbar}{a} \sqrt{\frac{2E_F}{m}}$. A equação (51)

pode ser reescrita como $\epsilon_m = G + iH(a)$. O fator de campo local é $f = \frac{3\epsilon_h}{(\epsilon_m + 2\epsilon_h)}$ [Yamane,

2000], onde ϵ_h é a constante dielétrica do meio hospedeiro. Com ϵ_m dependendo de a , o fator de campo local também passa a depender do raio. Assim, substituindo a equação (51) na definição de f , tem-se:

$$f^2(a) = 9\epsilon_h^2 \left[\frac{(G + 2\epsilon_h)^2 - H^2(a)}{[(G + 2\epsilon_h)^2 + H^2(a)]^2} \right] - i \left[\frac{18(G + 2\epsilon_h)H(a)}{[(G + 2\epsilon_h)^2 + H^2(a)]^2} \right]. \quad (52)$$

Além disso, pelo modelo, a susceptibilidade $\chi_m^{(3)}$ pode ser escrita como:

$$\chi_m^{(3)} = A a^2 - i (A B a^2 + C a^{-3}), \quad (53)$$

com A , B e C sendo constantes tais que:

$$A = \frac{2}{15} \left(\frac{e^2 n}{m \omega^2} \right) \left(\frac{e}{\hbar \omega} \right)^2 \frac{\Gamma_2}{\Gamma_1}, \quad (54.a)$$

$$B = \frac{2\Gamma_2}{\omega}, \quad (54.b)$$

$$C = \frac{2}{15} \left(\frac{e^2 n}{m \omega^2} \right) \left(\frac{e}{\hbar \omega} \right)^2 \frac{\Gamma_2}{\Gamma_1} \left(\frac{\omega}{2\Gamma_2} \right)^2 g_3 \left(\frac{\sqrt{2mE_F}}{m \omega} \right)^5, \quad (54.c)$$

onde Γ_1 é a taxa de relaxação da população (tempo que os elétrons levam para voltar ao estado fundamental) e g_3 está relacionado a E_F .

Usando as equações (52) e (53) na definição de $\chi_{eff}^{(3)}$ destacada na equação (50), as suas partes real e imaginária são proporcionais respectivamente a (como A , B e C são constantes, elas não foram escritas nas equações abaixo):

$$\text{Re } \chi_{eff}^{(3)} \propto - \left[\frac{18 \epsilon_h^2 C}{[(G + 2\epsilon_h)^2 + H(a)^2]} \right] \left(\frac{g_1 \sqrt{2mE_F}}{m \omega} \right) \frac{(G + 2\epsilon_h)^2}{a^4} \quad (55.a)$$

$$\text{Im} \chi_{eff}^{(3)} \propto \left[\frac{9 \varepsilon_h^2 C}{(G + 2 \varepsilon_h)^2 + H(a)^2} \right] \left[\frac{-(G + 2 \varepsilon_h)^2}{a^3} + \frac{1}{a^5} \left(\frac{g_1 \sqrt{2mE_F}}{m\omega} \right) \right]. \quad (55.b)$$

Observando as equações acima, percebe-se que o primeiro termo da equação (55.b) pode ou não ser o termo dominante em $\text{Im} \chi_{eff}^{(3)}$, isto é, a parte imaginária da susceptibilidade efetiva pode ser positiva ou negativa. Isso vai depender do tamanho das nanopartículas. O modelo de Drachev *et al* indica que, para nanopartículas de raio menor que 3 nm, o mesmo coincide com o modelo de Hache *et al*. Os dados experimentais de colóides contendo nanopartículas de prata obtidos por [Uchida, 1994] foram usados por Drachev *et al* para verificar sua teoria, como visto na figura 15(a).

Usando parâmetros relacionados ao níquel metálico (como $E_F = 7,71$ eV, $g_1 \sim g_2 = 0,85$, a densidade eletrônica no colóide, $n = 2,55 \times 10^{30} \text{ m}^{-3}$ e $\Gamma_1 \Gamma_2 \sim 10^{20} \text{ Hz}$) e ao isopropanol (meio hospedeiro), como sua constante dielétrica $\varepsilon_h = 1,90$, o modelo acima explicou a absorção saturada na amostra com nanopartículas de raio maior (amostra B). Neste caso, o primeiro termo da equação (55.b) foi o termo dominante em $\text{Im} \chi_{eff}^{(3)}$. Para a amostra com raio menor (amostra A), o termo dominante foi o segundo. A experiência realizada com os colóides de níquel neste trabalho ainda não é conclusiva (estando em andamento), pois é necessário ter tamanhos diferentes daqueles das nanopartículas estudadas para se confirmar, para o níquel, o modelo desenvolvido em [Drachev, 2004].

Usando as equações (55.a) e (55.b), que são proporcionais a n_2 e a α_2 , respectivamente, nas equações de transmitância da teoria do *Z-scan* associadas à refração não-linear a à absorção não-linear – equações (31) e (37), respectivamente, foram traçadas curvas teóricas de *Z-scan* para o comportamento dos colóides com nanopartículas de tamanhos diferentes, como ilustram as figuras 15(b) e 15(c).

A alta não-linearidade associada à refração (sendo dez vezes maior que no tolueno que, em 532 nm, apresenta $n_2 = 1,8 \times 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{W}$) e à absorção (cuja magnitude de α_2 medida teve um valor maior que 90 GW/cm no colóide com nanopartículas de níquel de raio maior) observada nos colóides devido às nanopartículas de níquel e o seu comportamento face ao diâmetro das mesmas possibilitam a utilização de nanopartículas de níquel (em filmes ou vidros) em futuras aplicações fotônicas, como limitadores ópticos na região do visível no regime de picossegundos.

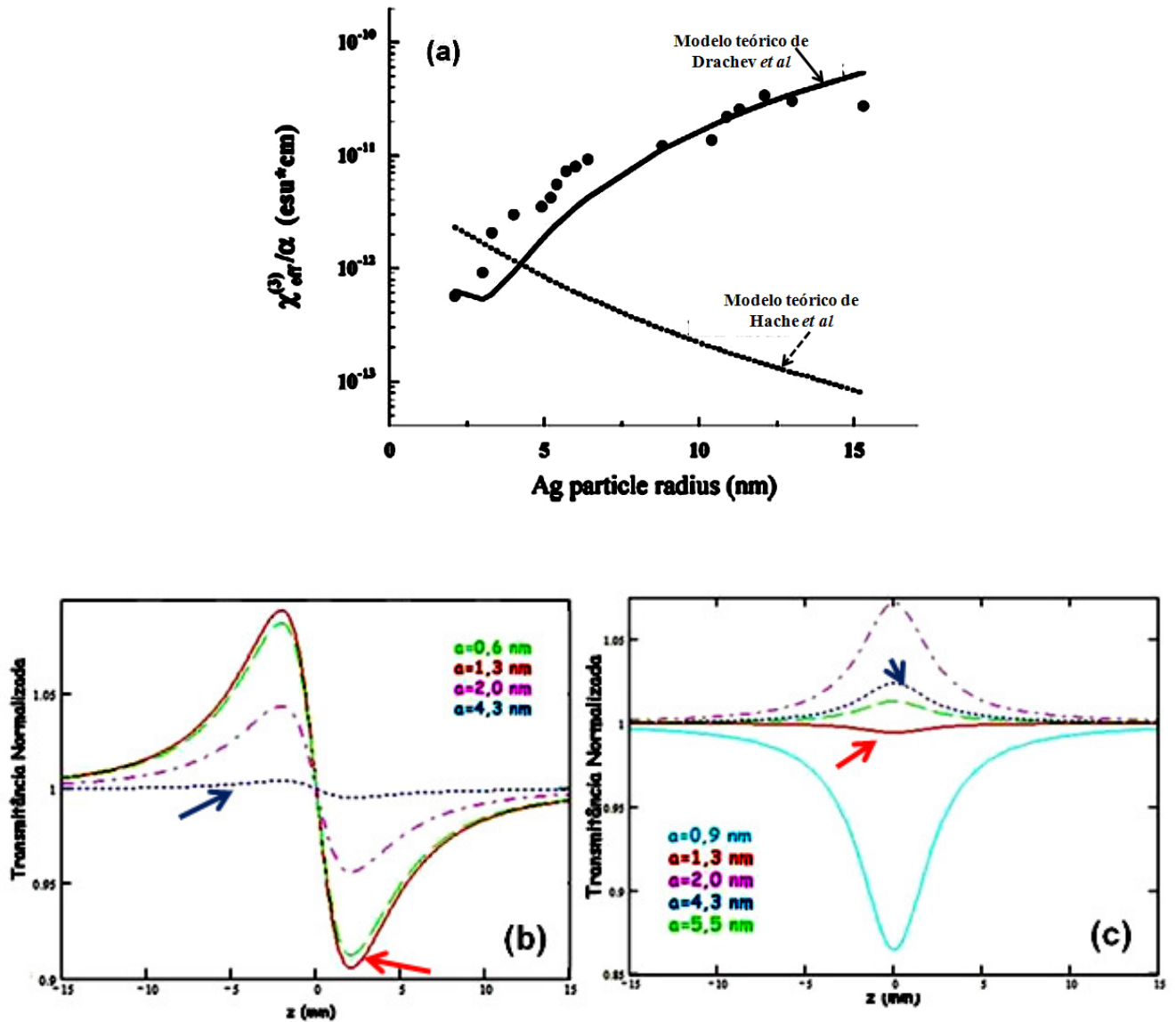


Figura 15: Curva teórica (linha sólida) de Drachev *et al.* (usando parâmetros da prata) e os pontos experimentais (pontos pretos) relativos a medidas feitas com nanopartículas de prata por Uchida *et al.* A linha pontilhada (indicada pela seta pontilhada) corresponde ao modelo de Hache *et al.* (a). Curvas teóricas proporcionais à refração não-linear (b) e à absorção não-linear (c) de colóides contendo nanopartículas de níquel de tamanhos distintos. As setas indicam as curvas teóricas associadas aos colóides de Ni cujos raios correspondem aos mesmos analisados neste trabalho de tese.

2.2 Propriedades Ópticas Não-Lineares de Colóides de Nanopartículas de Óxido de Ferro em Tolueno: Introdução

Óxidos de metais de transição 3d são bons candidatos a materiais fotônicos devido à sua estabilidade química e térmica, resistência mecânica e alta resposta não-linear [Ando, 1995]. O óxido de ferro, em particular, tem sido usado com sensor de gás [Fukazawa, 1993], em células solares [Somekawa, 2009], como agente anticorrosivo [Ohmori, 2000], entre outras aplicações. Na natureza, o óxido de ferro é encontrado sob várias formas (FeO: *wüstite*, α -Fe₂O₃: hematita, γ -Fe₂O₃: maghemita, Fe₃O₄: magnetita) e, ainda que propriedades magnéticas e espectroscopia óptica linear de nanopartículas de óxido de ferro em geral tenham sido analisadas [Xia, 2009], [Zou, 1997], suas não-linearidades ópticas ainda são pouco estudadas.

Uma análise foi feita em um colóide de nanopartículas de Fe₂O₃ (de 5 nm de raio) em tolueno usando-se *laser* de pulsos de 15 ns operando a 1 Hz em 1060 nm. Um índice de refração não-linear $n_2 \sim 10^{-14}$ cm²/W e um coeficiente de absorção de dois fótons $\alpha_2 \sim 1$ cm/GW foram medidos [Yu, 1997]. Mas estes resultados não podem ser atribuídos a transições puramente eletrônicas, pois efeitos de absorção não-linear por portadores livres também estavam presentes devido à duração dos pulsos do *laser* utilizado. Outro experimento usando *laser* CW de HeNe e argônio foi realizado, e o alto valor encontrado para n_2 ($\sim 10^{-6}$ cm²/W) teve, provavelmente, origem térmica [Yu, 2000]. Mais recentemente, outro estudo foi feito usando nanopartículas de óxido de ferro, com raio entre 30 e 60 nm, dissolvidas em tolueno (*laser* com pulsos de 30 ns em 532 nm) [Singh, 2008], mas a contribuição principal para a transmitância não-linear observada foi devida ao espalhamento não-linear.

Os estudos acima não levaram em conta a dependência da não-linearidade dos colóides com o fator de preenchimento dos mesmos e nem a susceptibilidade não-linear de terceira ordem foi calculada para uma única nanopartícula. Além disso, as características estruturais não foram bem informadas.

Neste trabalho, a refração e a absorção não-lineares de colóides contendo nanopartículas de maghemita (γ -Fe₂O₃), que surge na natureza a partir da oxidação da hematita, foram estudadas em função do fator de preenchimento P de cada colóide no regime de picossegundos, a uma baixa taxa de repetição dos pulsos de excitação.

2.2.1 Experimento

As amostras foram preparadas por Antônio Marcos B. Silva (Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais da UFPE) no laboratório do Prof. Alexandre Brolo (*University of Victoria* - Canadá). Sua síntese foi feita seguindo-se o procedimento descrito em [Hyeon, 2001] e pode ser resumida da seguinte forma: pentacarbonil de ferro $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ foi adicionado a uma mistura de ácido oléico e éter (0,2 ml ; 1,52 mmol). O sistema foi mantido sob refluxo por uma hora, sendo aquecido até alcançar 100 °C. Após alcançar a temperatura ambiente, um oxidante $[(\text{CH}_3)_3\text{NO}]$ foi adicionado e o sistema foi aquecido sob atmosfera de nitrogênio, por duas horas, até atingir 130 °C. Então, ele foi mantido sob refluxo novamente com a temperatura sendo aumentada gradualmente por uma hora. A solução resultante foi resfriada até alcançar a temperatura ambiente, precipitada com etanol e separada por centrifugação. O pó resultante foi disperso em tolueno. A figura 16 mostra a difração de raios X das nanopartículas, onde a estrutura cúbica verificada corresponde àquela de nanopartículas de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

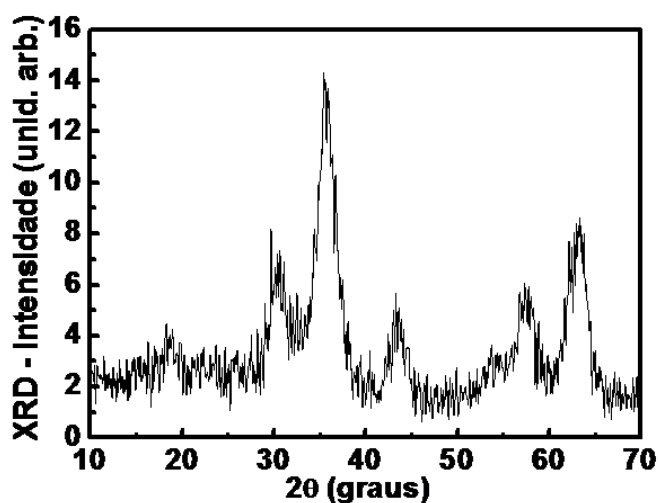


Figura 16: Difratoograma de raios X do pó de óxido de ferro, cujos picos coincidem com a estrutura de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

A figura 17(a) mostra a imagem de microscopia (TEM) das nanopartículas, a partir da qual foi feita a contagem da quantidade de nanopartículas em função dos seus diâmetros, possibilitando a determinação do diâmetro médio ($\sim 4,2$ nm) das nanopartículas de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. As figuras 17(b) e

(c) mostram o colóide resultante já com as nanopartículas de óxido de ferro dispersas em tolueno e o mesmo colóide na presença de um ímã.

O espectro de absorção das amostras estudadas (colóides A, B e C), de acordo com o fator de preenchimento p de cada uma ($p = 3,88 \times 10^{-5}$ para o colóide A, $p = 1,94 \times 10^{-5}$ para o colóide B e $p = 9,70 \times 10^{-6}$ para o colóide C), é visto na figura 18(a). A absorbância é devido à presença das nanopartículas apenas, pois a absorbância do tolueno (praticamente nula) foi descontada. O coeficiente de absorção linear (α_0) em função de p é ilustrado na figura 18(b). Os valores de α_0 são atribuídos ao confinamento espacial das nanopartículas, o qual ocorre porque as moléculas do estabilizante (ácido oléico) ligam-se quimicamente à superfície das nanopartículas, atuando como uma barreira [He, 2005].

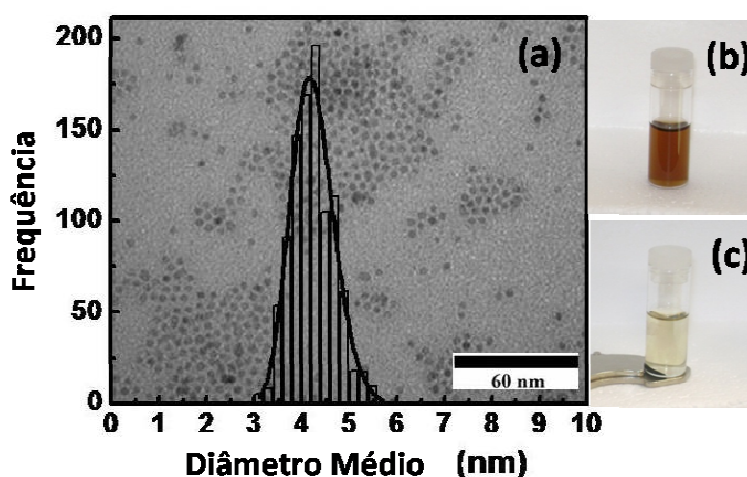


Figura 17: TEM das nanopartículas (a), colóide contendo as mesmas dispersas em tolueno (b) e na presença de um ímã (c).

A absorção entre 400 nm e 600 nm é devida às transições $3d-3d$, a excitações associadas a pares de íons Fe^{3+} e transições relacionadas à transferência de carga na ligação Fe-O. A energia de dois fótons incidentes (4,68 eV) está em ressonância com transições associadas à transferência de carga na ligação Fe-O [He, 2005]. Assim, a absorção simultânea de um e dois fótons contribuíram para a alta não-linearidade observada nas nanopartículas. A figura 18(c) mostra o espectro de absorção de nanopartículas de maghemita (de diâmetros entre 10 nm e 60 nm) apresentado em [He, 2005], onde as regiões delimitadas pelos números 1, 2, 3 e 4 estão relacionadas aos tipos de transições presentes nas nanopartículas de acordo com o comprimento de onda analisado.

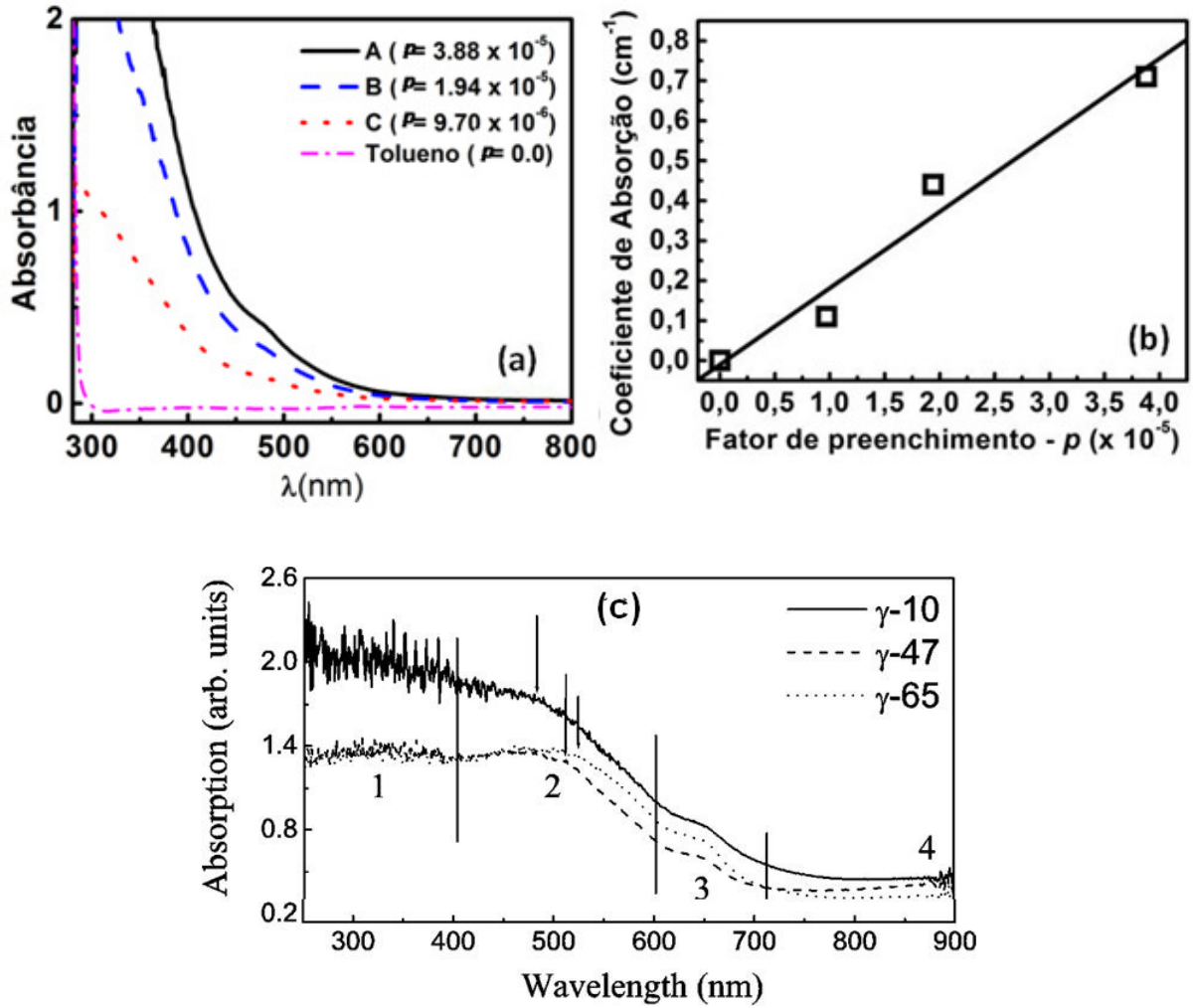


Figura 18: Absorbância das amostras em função do comprimento de onda, armazenadas em cubetas de 5 mm de espessura (a), e coeficiente de absorção dos colóides em função do fator de preenchimento (b). A absorção de nanocristais esféricos de maghemita de diâmetros diferentes (entre 10 e 60 nm) é vista em (c) [He, 2005]. A região 1 (250 - 400 nm) resulta de transições na ligação Fe-O; na região 2 (400 - 600 nm) ocorrem transições $3d-3d$ (ou “de campo ligante Fe^{3+} ”), excitações de pares Fe^{3+} e transferência de carga; nas regiões 3 e 4, a absorção é devida principalmente a transições $3d-3d$.

A energia do *gap* das nanopartículas é deslocada para o azul se comparada à do óxido de ferro *bulk* [Yu, 1997]. Ela foi calculada a partir do espectro de absorção considerando $\alpha_0^2 \propto (\hbar\omega - E_g)$, conforme visto na figura 19. Este resultado indica que o *gap* das amostras é direto. Um ajuste foi feito com três retas (uma para cada colóide) que interceptaram o eixo x aproximadamente no mesmo ponto, pois a energia do *gap* associada a cada colóide deve ser a mesma já que, nos colóides A, B e C, o raio das nanopartículas é o mesmo. A equação acima pôde ser comparada com uma equação de reta $y = ax + b$, onde $x = \hbar\omega$ e $b \propto E_g$. A partir dos valores de b encontrados para cada colóide tirou-se uma média e chegou-se a $E_g \approx 2,85$ eV.

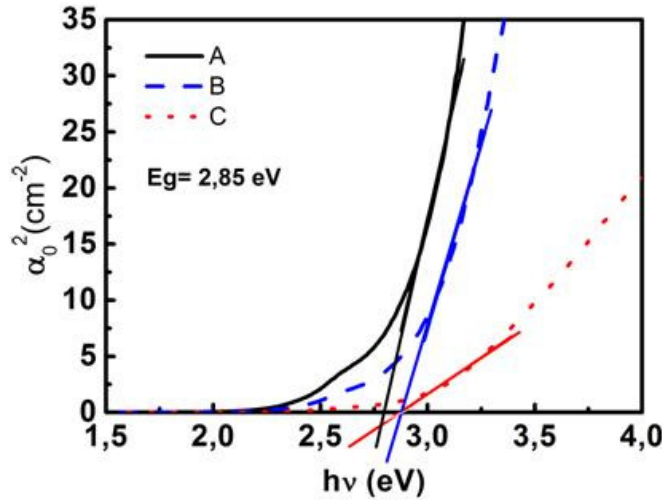


Figura 19: Cálculo da energia do *gap* usando a absorção das três amostras.

A figura 20 mostra a curva de *Z-scan* relacionada à refração não-linear de um colóide contendo nanopartículas de γ -Fe₂O₃ em tolueno, com fator de preenchimento $p = 6,47 \times 10^{-5}$ e sua comparação com a curva do tolueno. Em ambos os casos, as células que contêm as amostras têm espessura de 2 mm.

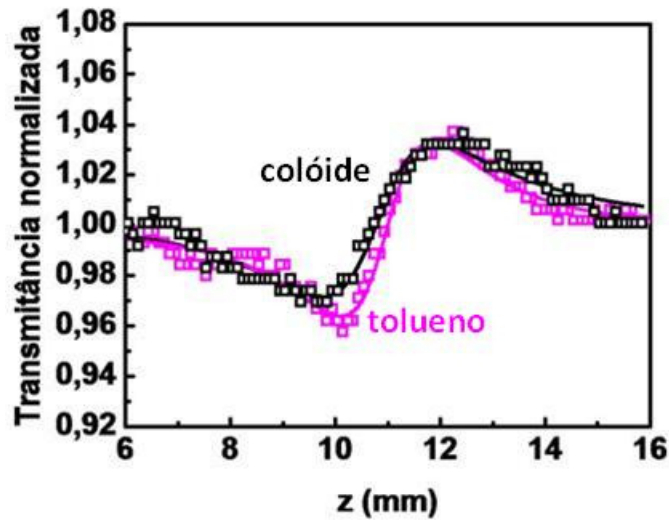


Figura 20: Z-scan para o tolueno e para um colóide com $p = 6,47 \times 10^{-5}$. Comprimento de onda: 800 nm.

O experimento foi realizado em 800 nm, com o laser operando a 1KHz e com duração de pulso de 100 fs. Neste caso, a intensidade incidente em $z = 0$ foi $I_0 = 17 \text{ GW/cm}^2$ e o índice de refração não-linear obtido para o colóide, $n_2 = (1,5 \pm 0,3) \times 10^{-19} \text{ m}^2/\text{W}$, foi da mesma ordem que no tolueno neste comprimento de onda ($n_2 = (1,3 \pm 0,6) \times 10^{-19} \text{ m}^2/\text{W}$) [Couris, 2003].

Então, em 800 nm, as nanopartículas praticamente não influenciam na susceptibilidade do colóide. À intensidade mais alta (80 GW/cm², por exemplo) absorção apareceu, mas houve uma saturação na refração não-linear. Devido a isso, as propriedades ópticas não-lineares das nanopartículas foram medidas em 532 nm, no regime de picossegundo, a uma baixa taxa de repetição.

Uma lente de distância focal de 5 cm foi usada para focalizar o feixe incidente em cada colóide (cuja cubeta possuía espessura $L = 5$ mm). Devido à distância focal da lente ter sido reduzida em relação à do *Z-scan* dos colóides de nanopartículas de níquel em isopropanol, o raio da cintura mínima do feixe (w_0) caiu para aproximadamente 20 μm . Tal valor foi obtido usando a técnica da “borda da faca” [Siegman, 1991] e conferido a partir dos dados experimentais da curva de *Z-scan* para o tolueno, que foi usado para calibrar o sistema [ver Apêndice A].

2.2.2 Resultados e Discussões

Testes preliminares foram feitos na amostra A (de maior fator de preenchimento) a taxas de repetição diferentes, à intensidade $I_0 = 371$ MW/cm², indicando que os efeitos térmicos eram desprezíveis, como indicado na figura 21. Esta figura mostra que as curvas de *Z-scan* relacionadas à refração não-linear para o colóide em questão não mudaram de sinal, isto é, continuaram praticamente com o mesmo comportamento, mesmo a taxas de repetição mais elevadas.

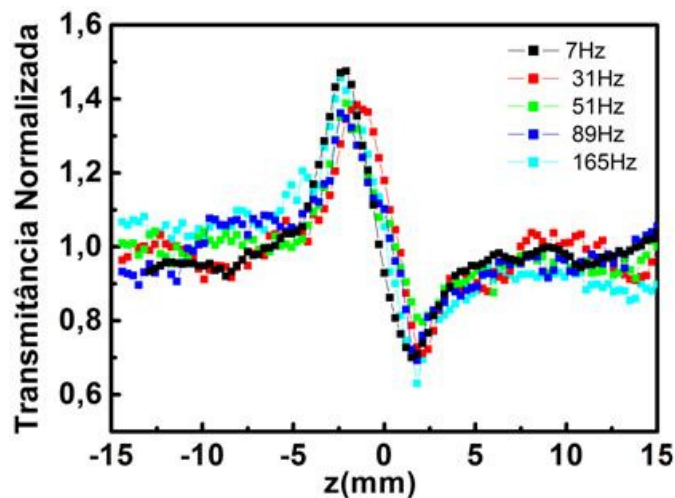


Figura 21: Curvas de *Z-scan* para o colóide A a diferentes taxas de repetição do laser.

Os resultados correspondentes à refração não-linear e à absorção não-linear para as amostras (A, B e C) em função dos seus fatores de preenchimento são ilustrados na figura 22 e na tabela 3. A intensidade incidente nas amostras foi $I_0 = 313 \text{ MW/cm}^2$ a uma taxa de repetição de 6 Hz. As linhas sólidas na figura 22 representam os ajustes teóricos aos dados experimentais usando as equações (33) e (38) do *Z-scan*.

As curvas observadas na figura 22 indicam que o índice de refração não-linear de todas as amostras é negativo (portanto, A, B e C se comportam como meios desfocalizadores), isto é, $n_2 < 0$ (o oposto ocorre para o tolueno). Já a absorção não-linear, sendo nula para o tolueno, indica que o coeficiente de absorção de dois fótons positivo ($\alpha_2 > 0$) dos colóides é devido apenas à presença das nanopartículas de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

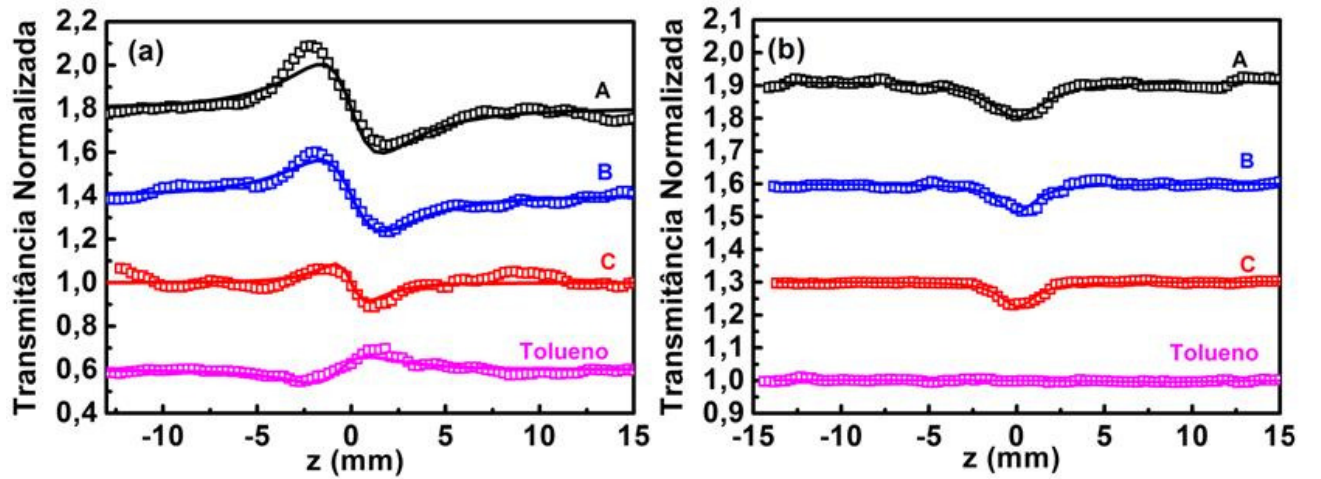


Figura 22: Curvas de *Z-scan* associadas à refração não-linear (a) e à absorção não-linear (b) para os colóides A, B e C.

Amostra	$n_2 (\times 10^{-14} \text{ cm}^2 / \text{W})$	$\text{Re } \chi^{(3)} (\text{m}^2 / \text{V}^2)$	$\alpha_2 (\text{cm} / \text{GW})$	$\text{Im } \chi^{(3)} (\text{m}^2 / \text{V}^2)$
A	$-7,9 \pm 1,6$	$-6,3 \times 10^{-20}$	$+2,4 \pm 0,5$	$+8,0 \times 10^{-21}$
B	$-4,6 \pm 0,9$	$-3,7 \times 10^{-20}$	$+1,8 \pm 0,4$	$+6,1 \times 10^{-21}$
C	$-2,3 \pm 0,5$	$-1,9 \times 10^{-20}$	$+1,5 \pm 0,3$	$+5,0 \times 10^{-21}$
Tolueno	$+1,8 \pm 0,2$	$+1,4 \times 10^{-20}$	-	-

Tabela 3: Parâmetros não-lineares das amostras comparados aos valores de referência do tolueno em 532 nm [Sutherland, 2003].

A figura 23 resume os resultados obtidos para o n_2 e o α_2 em função do fator de preenchimento dos colóides. De acordo com a figura, tanto o índice de refração não-linear quanto o coeficiente de absorção não-linear dependem linearmente do fator de preenchimento dos colóides.

Quando o diâmetro das nanopartículas (d) e a distância relativa entre elas (D) são menores que o comprimento de onda do *laser* incidente (λ), isto é, $d < D < \lambda$, e ocorre a dependência linear de n_2 e α_2 com p (como visto na figura 23), o modelo não-linear de Maxwell-Garnett [Sipe, 1992] pode ser usado na análise dos resultados. Esse modelo diz que o colóide (sistema isotrópico), sendo constituído por uma matriz hospedeira e as nanopartículas, possui uma susceptibilidade não-linear efetiva de terceira ordem $\chi_{eff}^{(3)}$, que depende do fator de preenchimento do colóide. Esta susceptibilidade leva em conta a susceptibilidade do meio hospedeiro ($\chi_h^{(3)}$) e da nanopartícula ($\chi_{NP}^{(3)}$). A partir do fator de preenchimento dos colóides, e sabendo que em 1 cm³ de colóide havia 10¹⁵ nanopartículas de maghemita, encontrou-se $D \sim 100$ nm. Como uma nanopartícula de maghemita tem $d \sim 4,2$ nm e o comprimento de onda do *laser* foi $\lambda = 532$ nm, a condição para se usar o modelo foi obedecida.

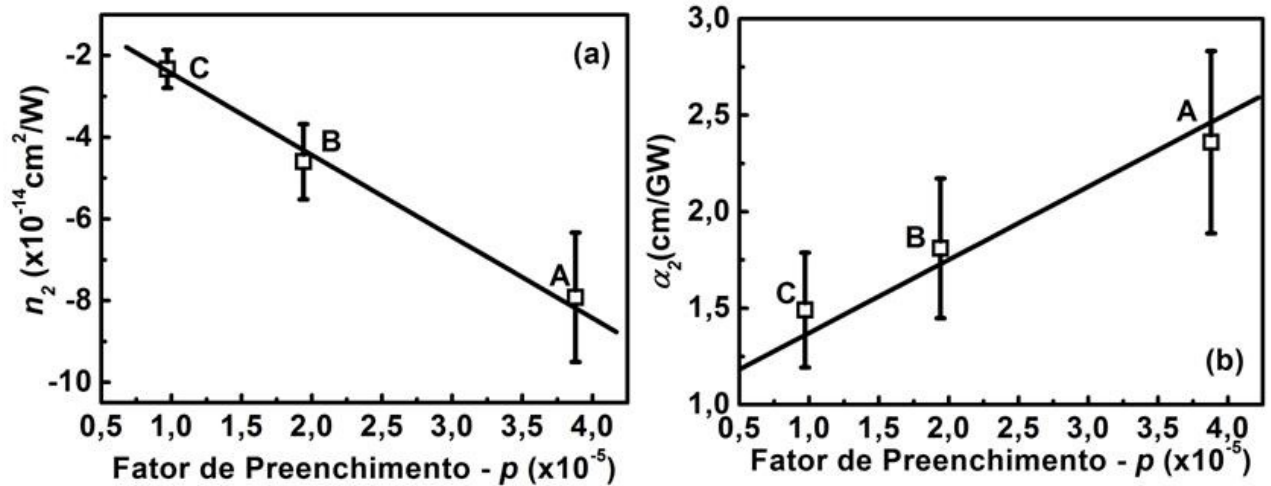


Figura 23: Índice de refração não-linear (a) e coeficiente de absorção não-linear (b) em função do fator de preenchimento das amostras.

Pelo modelo de Maxwell-Garnett, a susceptibilidade efetiva $\chi_{eff}^{(3)}$ é dada por [Sipe, 1992]:

$$\chi_{eff}^{(3)} = p \frac{\chi_{NP}^{(3)}}{P^2 |P|^2} + \frac{\chi_h^{(3)} \left\{ 1 - p \left[1 - 0.4 \left(4 |\beta|^2 \beta^2 + 3 |\beta|^2 \beta + \beta^3 + 9 (|\beta|^2 + \beta^2) \right) \right] \right\}}{|1 - \beta p|^2 (1 - \beta p)^2}, \quad (56)$$

onde $P = (1 - \beta f) \frac{(\epsilon_h + 2\epsilon_{NP})}{3\epsilon_h}$, com ϵ_h e ϵ_{NP} sendo as constantes dielétricas do meio hospedeiro

(no caso, o tolueno) e da nanopartícula (respectivamente), e $\beta = \frac{\epsilon_{NP} - \epsilon_h}{\epsilon_{NP} + 2\epsilon_h}$. Para $\beta p \ll 1$ (como no caso dos colóides de óxido de ferro em questão) a equação (56) se reduz a:

$$\chi_{eff}^{(3)} \cong p(a + ib)\chi_{NP}^{(3)} + \chi_h^{(3)}, \quad (57)$$

com a e b , ambos, dependendo de ϵ_h e ϵ_{NP} . A partir da equação (57) é possível calcular a susceptibilidade de uma nanopartícula, escrita como:

$$\chi_{NP}^{(3)} = \frac{\text{Re } \chi_{eff}^{(3)} - \text{Re } \chi_h^{(3)} + i[\text{Im } \chi_{eff}^{(3)} - \text{Im } \chi_h^{(3)}]}{p(a + ib)}. \quad (58)$$

Usando $\epsilon_h = 2,22$ [Wohlfarth, 2008] e $\epsilon_{NP} = 2,02$ [Ando, 1995] foram obtidos $a = 0,37$ e $b \sim 0$. Dessa forma, considerando $\chi_h^{(3)} = 1,4 \times 10^{-20} \text{ m}^2/\text{V}^2$ [Sutherland, 2003], a susceptibilidade não-linear de terceira ordem de uma única nanopartícula foi estimada em $\chi_{NP}^{(3)} = (-5,3 \times 10^{-15} + i 5,5 \times 10^{-16}) \text{ m}^2/\text{V}^2$.

Comparando os resultados acima com medidas anteriores feitas com nanopartículas de prata neste mesmo comprimento de onda (532 nm) [Falcão-Filho, 2005] [Gómez, 2008a], verificou-se que $\text{Re } \chi_{NP}^{(3)}(\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3) / \text{Re } \chi_{NP}^{(3)}(\text{Ag}) \sim 10$. Porém, $\text{Im } \chi_{NP}^{(3)}(\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3)$ é da mesma ordem que nas nanopartículas de prata. Isso indica que compostos (filmes ou *bulk*) com nanopartículas de $\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$ podem ser mais eficientes para serem usados na fabricação de chaves ópticas do que aqueles que contêm nanopartículas de prata.

Capítulo 3: Propriedades Ópticas Não-Lineares de Filmes Finos

Este capítulo aborda o estudo da resposta não-linear de filmes finos: filme germanato contendo nanopartículas de ouro e filme composto por óxidos de bismuto, tungstênio e telúrio. Suas não-linearidades refrativas foram estudadas no regime de fentossegundos, em 800 nm. No caso do filme germanato, também foi feita uma análise de sua susceptibilidade não-linear de terceira ordem em 532 nm, no regime de picossegundos. O tempo de resposta de ambos os filmes foi < 100 fs e o indicador de mérito, que classifica um material de acordo com seu potencial para aplicações fotônicas, foi estimado e comparado aos de outros filmes já medidos.

3.1 Introdução

As propriedades de nanopartículas de ouro têm sido estudadas para aplicações em diversas áreas. Essas nanopartículas já podem ser empregadas, por exemplo, no processo de fabricação de tintas especiais para colorir vidros [Iwakoshi, 2005]. Colóides contendo nanopartículas de ouro em óleo de mamona foram sintetizadas com o objetivo de serem usadas futuramente em aplicações biomédicas, devido à sua biocompatibilidade [da Silva, 2008]. Testes feitos em nanobastões de ouro indicam que eles podem ser acoplados a proteínas presentes em células cancerígenas, auxiliando em diagnósticos mais precisos da doença a um custo mais baixo; que também podem ser usados em teste de qualidade da água e que são efetivos como detectores de toxinas biológicas [Ward, 2006] [Irudayaraji, 2007].

Já vidros germanatos contendo óxido de chumbo (PGO), apresentando alto índice de refração linear ($n_0 \sim 2$), fônons de baixa energia (< 700 cm), transmitindo do visível ao infravermelho, e sendo constituídos por óxidos de metais pesados, possuem grande potencial para aplicações fotônicas, bem como vidros contendo óxido de bismuto [Yamane, 2000].

As propriedades ópticas de vidros PGO dopados com íons terras raras podem ser influenciadas pela presença de nanopartículas de ouro em sua composição. Recentemente, a luminescência de um vidro PGO dopado com Eu^{3+} contendo nanopartículas de ouro foi estudada [Kassab, 2009]. As nanopartículas aumentaram o efeito do fator de campo local e a fotoluminescência destes vidros. Em outro trabalho, as propriedades ópticas não-lineares de terceira ordem, no visível e no infravermelho (usando-se *laser* com duração de pulso de 15 ps), de um filme PGO amorfo, foram analisadas [de Araújo, 2007]. O valor medido para o índice de refração não-linear, n_2 , foi da

ordem de 10^{-12} cm²/W e o coeficiente de absorção não-linear, α_2 , variou de 10^2 cm/GW a 10^3 cm/GW. Este mesmo filme foi analisado no regime de fentossegundos, e foram medidos $n_2 \approx 2 \times 10^{-13}$ cm²/W e $\alpha_2 \approx 3 \times 10^3$ cm/GW [Rativa, 2007]. A susceptibilidade não-linear de filmes PGO contendo nanopartículas de Cu e Cu₂O também foi estudada em 800 nm e um $n_2 = 6.3 \times 10^{-12}$ cm²/W e $\alpha_2 < 660$ cm/GW foram medidos [Gómez, 2008b]. É sabido que a não-linearidade desses filmes, além de ser influenciada pela composição dos mesmos, sofre a influência também do seu processo de fabricação. Por exemplo, vidros PGO sintetizados sob atmosfera de oxigênio têm sua não-linearidade reduzida (principalmente a parte relacionada à absorção) em comparação à dos filmes PGO já estudados, que são deficientes em oxigênio e não foram tratados após a produção [de Araújo, 2007].

Por outro lado, filmes de óxido de bismuto também apresentam alto índice de refração linear [Leontie, 2006] e o óxido de bismuto é recomendado para aplicações como: “coating” óptico [Bandoli, 1996], em optoeletrônica [Golis, 2000] e na manufatura de vitrocerâmicas [Yu, 2003b]. Estudos de fotoluminescência (incluindo conversão ascendente de energia) em vidros baseados em óxido de tungstênio dopados com íons terras raras também foram realizados [Luo, 2006], bem como estudos da não-linearidade óptica de vidros tungstatos fluorofosfatados [Falcão-Filho, 2004a]. Em outro trabalho, a não-linearidade de vidros com composição NaPO₃-WO₃-Bi₂O₃ foi analisada em 1064 nm e 800 nm, e valores de $n_2 \geq 10^{-15}$ cm²/W foram determinados [dos Santos, 2009]. Além disso, o comportamento de limitação óptica de vidros à base de Bi₂O₃-ZnO-B₂O₃ foi estudado na região do visível [Oliveira, 2006].

Entretanto, as propriedades ópticas não-lineares de filmes PGO contendo nanopartículas de ouro (Au: PGO) e a resposta não-linear de filmes finos baseados em óxido de bismuto (com a composição TeO₂ – Bi₂O₃ – WO₃), denominados BWT, ainda não foram estudadas no visível nem no infravermelho próximo. Claramente o estudo de filmes PGO e BWT é oportuno devido ao seu potencial para aplicações fotônicas.

Neste trabalho, a varredura Z e a técnica da chave Kerr foram usadas para estudar a susceptibilidade não-linear de terceira ordem e a dinâmica temporal de filmes Au: PGO e BWT.

3.2 Experimento

Os filmes medidos neste trabalho foram fabricados por Davinson M. da Silva no laboratório da Profa. Luciana Kassab (Laboratório de Vidros e Datação - FATEC - SP). A síntese do filme germanato contendo nanopartículas de ouro é resumida como a seguir: um filme germanato amorfo

(PGO amorfo), de espessura $L = 1,1 \mu m$, foi fabricado como em [Rativa, 2007], com a diferença de que o filme amorfo deste trabalho foi, então, submetido a um tratamento térmico ($T = 370 \text{ }^{\circ}\text{C}$) por dez horas. Tal fato resultou o aumento da sua transmitância linear, ocasionando uma redução da sua não-linearidade. O filme com nanopartículas de ouro foi fabricado da seguinte forma [da Silva, 2010]: alvos de 60 PbO - 40 GeO₂ (% mol) e ouro *bulk* (com 99,99% de pureza) foram bombardeados no processo de “sputtering RF” (a uma frequência de 13,56 MHz) simultaneamente sob uma pressão de argônio de 5 mtorr. Antes da deposição do filme, a pressão foi reduzida para minimizar a presença de impurezas. O filme foi depositado em um substrato de sílica e a quantidade de ouro foi controlada variando-se a potência de RF aplicada sobre os alvos (50 W para o alvo PGO e 6 W para o alvo de ouro) e o tempo de deposição foi ajustado para se obter filmes de espessura maior que $1 \mu m$. Os filmes obtidos foram tratados termicamente na pressão atmosférica a diferentes temperaturas durante períodos de tempo distintos para que as nanopartículas fossem nucleadas. Fluorescência de raios X foi usada para se investigar a composição das amostras e, a partir de imagens de microscopia (TEM), a distribuição de tamanho das nanopartículas foi analisada. Neste trabalho, o filme utilizado possuía nanopartículas de diâmetro médio de 15 nm, como mostra a figura 24.

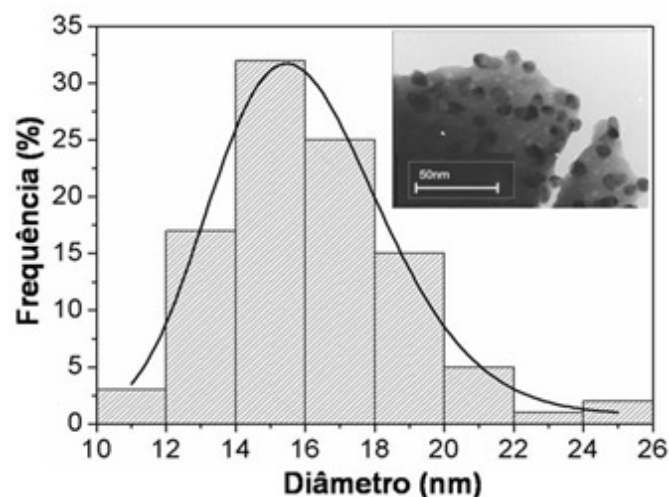


Figura 24: Distribuição de tamanho das nanopartículas de ouro no filme PGO (a partir da qual se obteve o diâmetro médio das nanopartículas como sendo de 15 nm) e sua imagem de microscopia eletrônica de transmissão.

Já o filme BWT de 110 nm de espessura, de composição (% mol) 70TeO₂ – 20WO₃ – 10Bi₂O₃, foi fabricado em um substrato de quartzo através do processo de “sputtering RF” sob uma pressão de argônio de 5 mtorr. Antes da deposição do filme, os alvos foram submetidos a uma pressão de

base de 1,8 mtorr para minimizar a presença de impurezas. Durante o processo de deposição do filme, que durou 6 horas, o mesmo foi submetido a um fluxo de oxigênio, porém não foi tratado termicamente após a sua deposição, como o filme PGO amorfo descrito anteriormente.

As composições, espessuras e coeficientes de absorção linear (α_0) dos filmes estudados neste trabalho são vistos na tabela 4, e seus espectros de absorbância são ilustrados na figura 25.

Filme	Espessura L (μm)	Composição (% mol)	α_0 ($\times 10^2 \text{ cm}^{-1}$) 532 nm	α_0 ($\times 10^2 \text{ cm}^{-1}$) 800 nm
PGO amorfo (tratado termicamente)	1,06	56 PbO - 44 GeO ₂	65	40
Au: PGO	1,23	45 PbO - 36 GeO ₂ - 19 Au	266	1,80
BWT	0,11	70 TeO ₂ - 20 WO ₃ - 10 Bi ₂ O ₃	18	0,23

Tabela 4: Características dos filmes finos estudados.

O espectro de absorbância do filme Au: PGO apresenta uma banda de absorção devido à ressonância de plasmon superficial (SPR) centrada aproximadamente em 575 nm ($\sim 1,96$ eV). Isso explica o valor mais alto de α_0 para este filme em 532 nm. A absorção linear dos filmes foi calculada descontando-se a refletividade R dos mesmos de acordo com:

$$\alpha_0 = \frac{A \ln(10) + 2 \ln(1 - R)}{L}, \quad (59)$$

onde A é a absorbância medida diretamente dos gráficos da figura 25.

Neste trabalho, os filmes PGO amorfo (tratado termicamente, sem nanopartículas de ouro) e com nanopartículas de ouro foram medidos em 532 nm (regime de picossegundos) através da técnica de *Z-scan*, e em 800 nm (regime de fentossegundos) através da chave Kerr, mas o filme amorfo tratado termicamente sem nanopartículas de ouro não apresentou não-linearidade mensurável.

Já a resposta não-linear do filme BWT foi analisada em 800 nm (em 532 nm, não foi possível efetuar medidas sem causar danos à amostra).

Antes das medidas nos dois comprimentos de onda, os sistemas experimentais foram calibrados usando-se dissulfeto de carbono (CS₂) em uma cubeta de 1 mm.

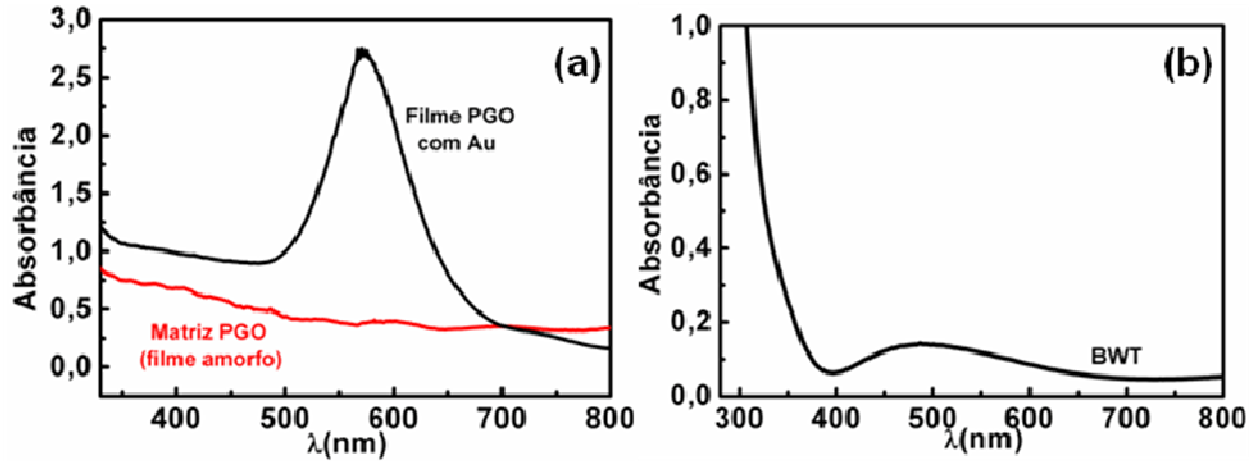


Figura 25: Espectro de absorvância dos filmes PGO (a) e BWT (b). A banda em 500 nm em (b) está associada à espessura da amostra, ocorrendo uma interferência devido às reflexões nas superfícies do filme e do substrato.

No experimento de varredura Z, as medidas foram feitas à intensidade $I_0 = 560 \text{ MW/cm}^2$ e, na chave Kerr, as intensidades dos feixes fraco e forte foram, respectivamente, $I_f = 45 \text{ MW/cm}^2$ e $I_F = 342 \text{ MW/cm}^2$ (de acordo com a razão entre as intensidades de 1:10 comentada na seção 1.3). Na chave Kerr foi possível calcular o comprimento de interação, $2x$, devido à superposição dos feixes forte e fraco após a lente de focalização na amostra, como visto na figura 26. O ideal é que a amostra a ser medida tenha espessura menor que o comprimento de interação.

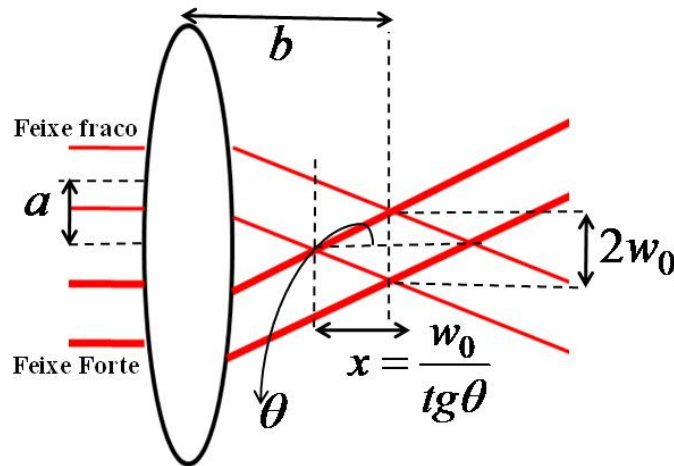


Figura 26: Comprimento de interação em função dos parâmetros do laser e da lente.

Os valores de a e b foram estimados em $a = 2,5 \text{ nm}$ e $b = 11 \text{ cm}$. A cintura mínima de um dos feixes ópticos (de raio $w_0 = 21 \mu\text{m}$) foi medida pela técnica da “borda de faca”. O comprimento

de interação calculado, $2x = 1,8$ mm, foi comparado às espessuras da cubeta do CS_2 e dos filmes. A condição $L < 2x$ foi obedecida para todos e as medidas puderam ser realizadas.

3.3 Resultados e Discussão

As curvas de *Z-scan* em 532 nm correspondente à refração não-linear e à absorção não-linear do filme Au: PGO são ilustradas na figura 27 e comparadas com as do filme PGO amorfo tratado termicamente, cuja não-linearidade óptica foi desprezível. Não foram observados efeitos térmicos nem contribuições de ordem superior da susceptibilidade não-linear.

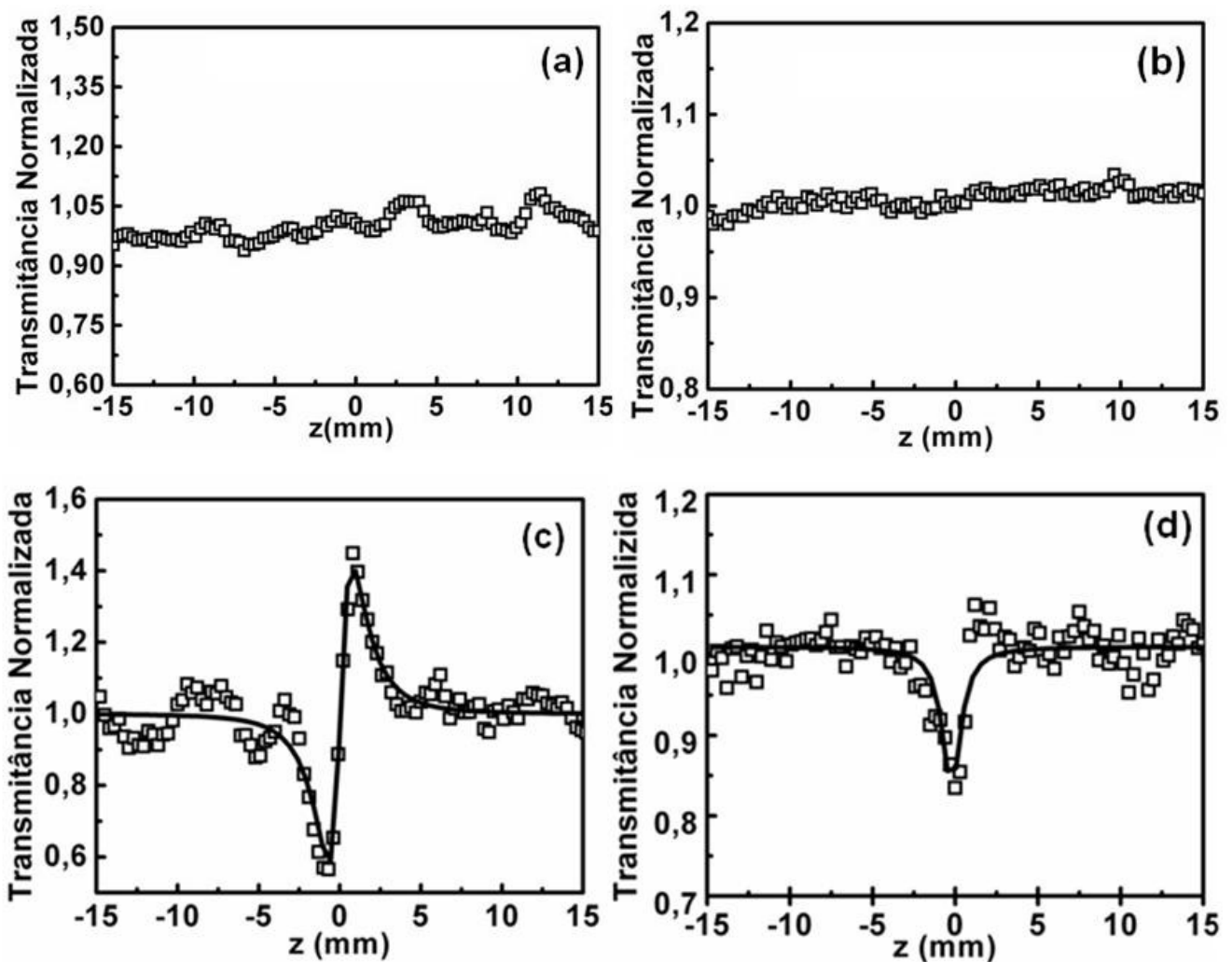


Figura 27: *Z-scan* associado à refração e à absorção não-lineares (respectivamente) do filme PGO amorfo (a) e (b); e curvas de *Z-scan* para o filme PGO com nanopartículas de ouro (c) e (d). $I_0 = 560$ MW/cm².

Os valores do índice de refração e coeficiente de absorção não-lineares do filme PGO com ouro são vistos na tabela 5 e comparados com os parâmetros do CS_2 . Observando o perfil de varredura Z ,

na figura 27(c) verifica-se que o filme comporta-se como um meio focalizador ($n_2 > 0$). Seu índice de refração não-linear é quatro ordens de grandeza maior do que no CS_2 , como indicado na tabela 5. Assim, a alta não-linearidade do filme PGO contendo nanopartículas de ouro no regime de picossegundos foi devida à presença das nanopartículas, visto que a não-linearidade do filme amorfo foi desprezível.

Amostra	$n_2 (\times 10^{-14} \text{ cm}^2 / \text{W})$	$\text{Re} \chi^{(3)} (\text{m}^2 / \text{V}^2)$	$\alpha_2 (\times 10^4 \text{ cm} / \text{GW})$	$\text{Im} \chi^{(3)} (\text{m}^2 / \text{V}^2)$
Au: PGO	$(5,6 \pm 1,1) \times 10^4$	$1,1 \times 10^{-15}$	$1,7 \pm 0,3$	$1,3 \times 10^{-16}$
CS_2	$3,0 \pm 0,3$	$2,8 \times 10^{-20}$	-	-

Tabela 5: Parâmetros não-lineares do filme PGO com ouro comparado ao valor de referência do CS_2 em 532 nm [Sutherland, 2003].

A dinâmica temporal do filme Au: PGO e do filme BWT foi analisada em 800 nm usando a chave Kerr. A figura 28(a) mostra o sinal Kerr normalizado (fração do feixe fraco é transmitida pelo polarizador cruzado P3 da figura 8, da seção 1.3) do filme Au: PGO. Também é ilustrado, para comparação, o sinal do CS_2 , em função do tempo de atraso.

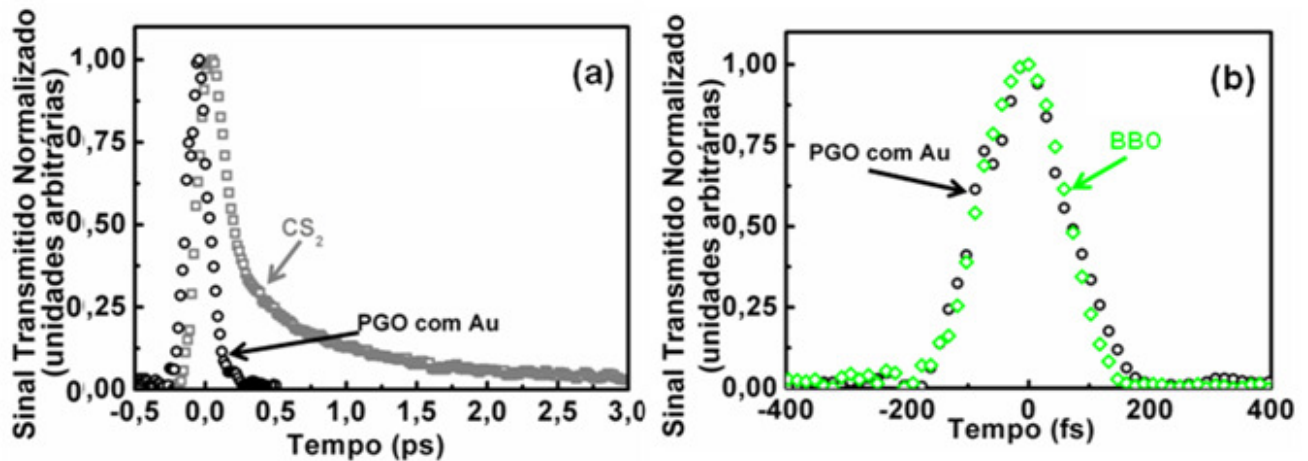


Figura 28: Sinal Kerr normalizado do filme Au: PGO comparado ao do CS_2 (a) e ao do cristal BBO (b). As intensidades dos feixes forte e fraco foram, respectivamente: $I_F = 342 \text{ MW/cm}^2$ e $I_f = 45 \text{ MW/cm}^2$.

O CS_2 possui dois tempos de decaimento dominantes (cada tempo é o tempo que as moléculas levam para voltarem ao estado desordenado já que, na presença do feixe forte sobreposto com o fraco, todas as moléculas passam a ser alinhar com a polarização do campo elétrico): um menor que 50 fs e outro de aproximadamente 2 ps. Esses tempos estão relacionados, respectivamente, a um

modo vibracional e à rotação das moléculas de CS₂ [Mc Morrow, 1988]. Por isso a sua curva é assimétrica. Como tempo de resposta do filme PGO com nanopartículas de ouro é instantâneo, sua curva é simétrica. A figura 28(b) compara a dinâmica temporal do filme com o sinal de autocorrelação do *laser* Ti-safira, analisado a partir da geração do segundo harmônico pelo cristal BBO.

A figura 29 ilustra a dinâmica temporal do filme BWT e a compara com o sinal do CS₂ e com o sinal gerado pelo cristal BBO, analogamente à figura 28.

Observando as figuras 28(b) e 29(b), percebe-se que a largura das curvas de correlação foi ≈ 155 fs, e isto mostra que a resposta do material é mais rápida que a duração do pulso do *laser*, ou seja, menor que 100 fs. Nas medidas, foi verificada a dependência do sinal Kerr, $I_t(L) \propto I_F^2 I_f$, conforme a equação (46) da seção 1.3. Usando a equação (48), foi possível calcular o índice de refração não-linear para os filmes em 800 nm, como visto na tabela 6.

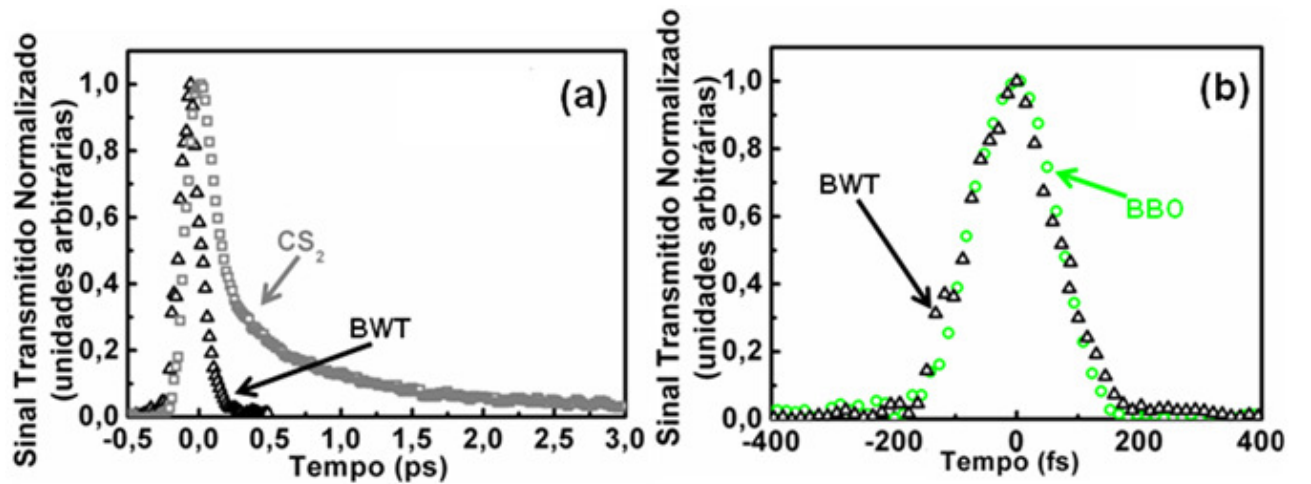


Figura 29: Dinâmica temporal do filme BWT em comparação com o sinal Kerr do CS₂ (a) e com o sinal de autocorrelação do segundo harmônico gerado pelo cristal BBO (b).

Na tabela 6, observa-se que os índices de refração não-lineares dos filmes Au: PGO e BWT são até três ordens de grandeza maiores que no dissulfeto de carbono. A alta não-linearidade do filme com ouro deve-se à presença das nanopartículas e, no filme BWT, que não foi tratado termicamente, o valor elevado do seu índice de refração também está associado à sua composição.

Em 800 nm, não foi possível medir os coeficientes de absorção não-lineares dos filmes porque a absorção não-linear dos mesmos estava abaixo do limite de detecção do experimento (< 60 cm/GW). O valor < 60 cm/GW foi estimado para o filme PGO com nanopartículas de ouro a partir de sua limitação óptica [Tutt, 1993] (tema discutido no próximo capítulo).

Amostra	$n_0(632\text{nm})$	$n_2(\times 10^{-15} \text{ cm}^2 / W)$	$\text{Re } \chi^{(3)}(\text{m}^2 / V^2)$
Au: PGO	2,31	$(9,9 \pm 1,8) \times 10^2$	$1,9 \times 10^{-18}$
BWT	2,12	$(3,5 \pm 0,6) \times 10^3$	$5,0 \times 10^{-18}$
CS₂	1,63	$3,1 \pm 1,0$	$2,9 \times 10^{-21}$

Tabela 6: Índices de refração linear (em 632 nm) e não-linear (em 800 nm) do filme Au: PGO e do filme BWT. Os valores de n_2 foram comparados com o valor de referência do dissulfeto de carbono em 800 nm [Couris, 2003].

Foi feita, então, uma estimativa do indicador de mérito, $\frac{n_2}{\lambda \alpha_2}$ [Yoshino, 2004], dos filmes para comparação com valores correspondentes a filmes já medidos, como visto na tabela 7. Observa-se que os indicadores de mérito dos filmes Au: PGO e BWT são até duas ordens de grandeza maiores que no outro filme PGO amorfo já medido, dependendo do comprimento de onda estudado e levando-se em conta o processo de fabricação de cada material.

Material	λ (nm)	Duração do pulso do laser	$n_2(\text{cm}^2 / W)$	$\frac{n_2}{\alpha_2 \lambda}$	Referência
Vidro PGO*	532	15 ps	$4,8 \times 10^{-15}$	$4,5 \times 10^{-1}$	[de Araújo, 2007]
Vidro PGO*	1064	15 ps	$3,3 \times 10^{-15}$	$> 7,8$	[de Araújo, 2007]
Filme PGO amorfo **	532	15 ps	$6,0 \times 10^{-12}$	$9,4 \times 10^{-2}$	[de Araújo, 2007]
Filme PGO amorfo **	1064	15 ps	$6,0 \times 10^{-12}$	$2,8 \times 10^{-1}$	[de Araújo, 2007]
Filme PGO amorfo**	800	100 fs	$2,0 \times 10^{-13}$	$8,3 \times 10^{-4}$	[Rativa, 2007]
Filme PGO com nanopartículas de Cu e CuO₂**	800	100 fs	$6,3 \times 10^{-12}$	$> 1,2 \times 10^{-1}$	[Gómez, 2008b]
Filme PGO com nanopartículas de ouro***	532	80 ps	$5,6 \times 10^{-10}$	$6,3 \times 10^{-1}$	Este trabalho
Filme PGO com nanopartículas de ouro (Au: PGO)***	800	100 fs	$9,9 \times 10^{-13}$	$> 2,1 \times 10^{-1}$	Este trabalho
Filme BWT****#	800	100 fs	$3,5 \times 10^{-12}$	$> 7,3 \times 10^{-1}$	Este trabalho

Tabela 7: Comparação entre os parâmetros dos filmes estudados e os resultados de outras referências.

* Tratado na presença de oxigênio.

** Filme amorfo não foi tratado termicamente nem na presença de oxigênio. Filme com Cu e CuO₂ foi tratado para nucleação das nanopartículas (sem oxigênio).

*** Filme amorfo foi tratado termicamente sem a presença de oxigênio. Filme com Au foi tratado para nucleação das nanopartículas (sem oxigênio).

**** Filme fabricado sob fluxo de oxigênio sem tratamento térmico.

Indicador de mérito estimado a partir da estimativa de α_2 para o filme PGO com ouro em 800 nm.

O indicador de mérito do vidro PGO estudado em 1064 nm foi muito alto porque seu coeficiente de absorção não-linear foi estimado em $\alpha_2 < 0,004$ cm/GW, que está relacionado à sua síntese. No caso dos filmes deste trabalho, foi estimado um $\alpha_2 < 60$ cm/GW. Este valor é muito alto em comparação ao do vidro PGO porém, se tratando de filmes, ele é razoável e menor que a estimativa feita para o filme PGO com nanopartículas de Cu e CuO₂ ($\alpha_2 < 660$ cm/GW). No caso deste filme, o filme PGO amorfo não foi tratado termicamente. Já o tratamento térmico ocorreu no filme PGO amorfo sem nanopartículas de ouro (o filme Au:PGO possui absorbância próxima 0,3, em 800 nm).

Já o filme BWT não foi tratado termicamente e sua refração não-linear foi uma ordem de grandeza maior que no filme PGO amorfo estudado em 800 nm em [Rativa, 2007] (que também não passou por tratamento térmico). O filme BWT, entretanto, foi fabricado na presença de oxigênio e, mesmo assim, apresentou uma não-linearidade refrativa muito alta. Mas a sua composição é totalmente diferente daquela do filme PGO amorfo. Isso significa que a composição do filme BWT (ainda que a porcentagem de Bi₂O₃ não tenha passado de 10%) foi responsável pelo aumento da não-linearidade de terceira ordem neste filme. É provável que filmes BWT que não passem por tratamento térmico após a fabricação e que, durante o processo de deposição, também não recebam fluxo de oxigênio, apresentem uma não-linearidade refrativa ainda maior, mas tal procedimento provavelmente também acarretaria um aumento de sua absorção não-linear.

O parâmetro $T = \alpha_2 \lambda / n_2$ relaciona o indicador de mérito (associado à absorção de dois fótons) à classificação do material como candidato a aplicações em chaves ópticas. Quanto menor o valor de T , melhor, isto é, quanto maior o índice de refração não-linear e menor o coeficiente de absorção não-linear, maior o potencial do material para essas aplicações. Por exemplo, se um material possui $T < 0,5$, ele pode ser usado como um acoplador não-linear (*nonlinear directional coupler*) [De Long, 1989]; se $T < 2$, o material pode ser usado em dispositivos de realimentação como NDFG (*nonlinear distributed feedback grating*) [Wright, 1988]; e, para casos especiais como chaves na configuração Fabry-Perot, o material deve apresentar $T < 1$ [Stegeman, 1997]. Geralmente esta análise está associada a materiais vítreos, por suportarem intensidades mais altas do laser, mas uma estimativa pode ser feita, como na tabela acima, para filmes. No caso dos filmes estudados, concluiu-se que o filme PGO com nanopartículas de ouro apresenta $T = 1,6$, podendo ser aplicado em dispositivos do tipo NDFG na região do visível. Em 800 nm, o parâmetro $T < 4,7$ deste filme foi obtido, porém vale destacar que sua absorção não-linear foi apenas estimada, devendo ser menor que 60 cm/GW (este valor também está associado à espessura do filme – filmes

mais espessos devem apresentar uma redução no valor de α_2) e possibilitando o uso do filme em aplicações fotônicas na região do infravermelho próximo, dada sua alta não-linearidade refrativa. Já o filme BWT, cuja não-linearidade refrativa foi a mais alta de todos os filmes na tabela 7, apresenta uma estimativa de $T < 1,4$, podendo ser usado também como dispositivos do tipo NDFG na região do infravermelho próximo.

Concluindo, vale ressaltar um ponto importante: se por um lado, baixos coeficientes de absorção não-lineares são desejáveis para a caracterização de uma chave totalmente óptica, por outro uma absorção de dois fótons elevada, por exemplo, é importante na classificação de um material como limitador óptico. O ideal é que o material apresente, além de um n_2 alto, um coeficiente de absorção não-linear alto em determinado regime ou comprimento de onda e baixo em outra região do espectro. É o caso do filme Au: PGO, cuja absorção não-linear no visível é tão alta (devido à presença do ouro, com banda de absorção próxima ao comprimento de onda estudado através do *Z-scan*), que o mesmo é um ótimo candidato a limitação óptica em 532 nm e pode ser usado em chaves do tipo NDFG na região do infravermelho próximo.

Capítulo 4: Propriedades Ópticas Não-Lineares de Vidros Fotônicos

A resposta não-linear de quatro famílias de vidros fotônicos foi estudada e os resultados são discutidos neste capítulo. A absorção não-linear de vidros germanatos contendo óxido de bismuto e a de vitrocerâmicas contendo nanocristais de niobato de sódio (NaNbO_3) foram medidas na região do visível a fim de analisar o potencial desses vidros para aplicações em limitação óptica; e o índice de refração não-linear dos vidros germanatos contendo Bi_2O_3 também foi estudado no regime de fentossegundos. Já a não-linearidade de terceira ordem da família de vidros tungstatos e da família de vidros teluritos foi medida na região do infravermelho próximo nos regimes de pico e fentossegundos e o indicador de mérito de cada vidro foi calculado com o objetivo de classificá-los para aplicações em chaves ópticas.

4.1 Introdução

Vidros de metais pesados podem ser formados por vários sistemas, dentre eles aqueles que contêm óxidos, halogenetos e calcogenetos. Nesses arranjos vítreos, um dos componentes é o formador de rede (*network former*) e outros componentes atuam como modificadores de rede (*network modifiers*), mudando as propriedades do conjunto a depender de parâmetros como, por exemplo, sua concentração.

Dentre os óxidos utilizados na constituição desses vidros estão o óxido de silício (SiO_2), único óxido que constitui um vidro sozinho, os óxidos de metais pesados, como sistemas formados por silicato de chumbo (PbO-SiO_2) e óxidos de metais leves. Em particular, os vidros formados por óxidos de metais pesados contendo chumbo e bismuto despertam atenção devido ao seu potencial para aplicações fotônicas [de Araújo, 2005].

Atualmente a busca por novos vidros fotônicos para serem usados em dispositivos na região do infravermelho próximo é muito intensa e, por isso, um grande esforço é dedicado à caracterização de vidros calcogenetos que apresentam alta não-linearidade refrativa (n_2) e coeficiente de absorção de dois fótons (α_2) pequeno [Yamane, 2000] [Monoz-Martin, 2008]. Entretanto, muitos vidros calcogenetos que possuem um n_2 alto não apresentam um bom indicador de mérito, relacionado à eficiência de dispositivos como chaves totalmente ópticas. A preparação desses vidros não é fácil e amostras de boa qualidade óptica são difíceis de serem obtidas. Além disso, muitos são sensíveis à

luz, possuem um baixo grau de dureza e um coeficiente de expansão térmica que pode reduzir sua eficiência em dispositivos.

Outra família de vidros que possui alta não-linearidade na região do infravermelho é formada por vidros óxidos à base de antimônio [Gómez, 2006], tungstênio [Poirier, 2005] e metais de transição [Yamane, 2000] [Tanaka, 2005]. Por exemplo, vidros antimonetos podem apresentar $n_2 \approx 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{W}$ e $\alpha_2 \approx 0,55 \text{ cm/GW}$ em comprimentos de onda na região de telecomunicações [Gómez, 2009]. Vidros à base de tungstênio e alguns vidros compostos por óxidos de metais de transição têm parâmetros semelhantes na região do infravermelho. Porém, os valores absolutos do n_2 para muitos desses vidros são menores que em alguns vidros calcogenetos.

Recentemente, vidros contendo NaPO_3 , WO_3 e Bi_2O_3 foram caracterizados no infravermelho próximo e seus parâmetros não-lineares foram comparáveis aos de vidros calcogenetos [dos Santos, 2009]. Valores de $n_2 \geq 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{W}$ e $\alpha_2 \leq 0,03$ foram medidos em 800 nm e 1064 nm. Mas a qualidade óptica das amostras não foi muito boa, o que dificulta o uso das mesmas em dispositivos fotônicos na prática.

Já vitrocerâmicas, nas quais estamos interessados nesta tese, são vidros contendo inclusões cristalinas nanométricas dielétricas ou semicondutoras. As primeiras vitrocerâmicas contendo nanocristais ferroelétricos foram estudadas no começo da década de 70 [Borrelli, 1971]. Para se obter vitrocerâmicas transparentes, os nanocristais devem ter dimensões menores que o comprimento de onda da luz. Altos valores de Δn (a diferença entre os índices de refração lineares da matriz vítrea e dos nanocristais) contribuem para o aumento da não-linearidade das vitrocerâmicas, mas podem aumentar o espalhamento linear. Portanto, a seleção de materiais a serem usados como matrizes vítreas e nanocristais é muito importante [Tick, 2000].

São poucos os trabalhos sobre propriedades ópticas de vitrocerâmicas contendo nanocristais de niobato de sódio, porque os métodos de fabricação tradicionais levam a amostras não muito homogêneas. Novos métodos de síntese foram desenvolvidos [Lipovskii, 2003] e permitiram a obtenção de nanocristais de tamanho aproximado de 11 nm, que foram usados neste trabalho. Medidas de *Z-scan* já foram realizadas nessas vitrocerâmicas em 532 nm, no regime de picossegundos [Falcão-Filho, 2004b], a partir das quais foi estudada a influência do fator de preenchimento das vitrocerâmicas nas suas propriedades ópticas. Também é sabido que o tempo de resposta das vitrocerâmicas contendo nanocristais NaNbO_3 é ultrarrápido [Bosco, 2003]. Mais recentemente, a geração de segundo harmônico por essas vitrocerâmicas foi estudada via

espalhamento hiper Rayleigh, o que permitiu a medida da hiperpolarizabilidade por nanocristal [Valdez, 2006].

Entretanto, estudos da absorção não-linear das vitrocerâmicas contendo nanocristais de NaNbO_3 submetidas a pulsos de duração de alguns nanossegundos na região do visível, e sua interpretação em função dos seus fatores de preenchimento (p), ainda são escassos.

Neste trabalho, os parâmetros não-lineares de terceira ordem em quatro famílias de vidros fotônicos foram medidos nos regimes de excitação de pico, nano e/ou fentossegundos em comprimentos de onda na região do visível e no infravermelho próximo. As composições dos materiais estudados foram baseadas em: $\text{GeO}_2 - \text{Bi}_2\text{O}_3$ (com o óxido de bismuto sendo o modificador de rede), $\text{SiO}_2 - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O} - \text{CdO} - \text{B}_2\text{O}_3$ (base da vitrocerâmica contendo nanocristais de niobato de sódio), $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2 - \text{WO}_3$ (cujo modificador de rede foi o óxido de tungstênio) e $\text{TeO}_2 - \text{GeO}_2 - \text{K}_2\text{O} - \text{Bi}_2\text{O}_3$ (novamente o óxido de bismuto atuando como modificador de rede). As amostras dos dois últimos conjuntos de vidros possuem uma qualidade óptica melhor do que os vidros em [dos Santos, 2009] e também são mais estáveis como as amostras da primeira família de vidros citada acima. Estas amostras ($\text{GeO}_2 - \text{Bi}_2\text{O}_3$) também se revelaram boas candidatas a limitadores ópticos devido ao seu alto coeficiente de absorção de dois fótons no visível, que também foi medido nas vitrocerâmicas, onde a presença dos nanocristais e o regime de duração dos pulsos do *laser* utilizado desempenhou um papel importante no comportamento das mesmas face à absorção de dois fótons.

4.2 Vidros Germanatos com Óxido de Bismuto e Vitrocerâmicas

4.2.1 Experimento

Os vidros de composição $\text{GeO}_2 - \text{Bi}_2\text{O}_3$ estudados neste trabalho foram preparados no Laboratório de Vidros e Datações da FATEC (SP) por Diego S. da Silva (do Departamento de Eletrônica e Sistemas da USP) através da técnica de *melt-quenching*. A síntese pode ser resumida como a seguir: para cada vidro, quantidades adequadas dos reagentes foram misturadas em um cadinho de alumina pura e estes foram homogeneizados para, então, serem levados ao forno de fusão a uma temperatura de 1100 °C. Durante o processo de fusão, a massa fundida foi misturada por um agitador térmico e uma vareta de quartzo foi usada para se evitar a formação de estrias e bolhas. Após a fusão, o material foi resfriado rapidamente sendo conformado em molde de latão pré-aquecido a 420 °C e foi introduzido em um segundo forno para tratamento térmico a 420 °C por três horas. Depois, o forno foi desligado e o material permaneceu em seu interior até atingir a

temperatura ambiente. Este processo permitiu que as tensões internas fossem diminuídas e o vidro adquirisse maior resistência mecânica. Em seguida, cada amostra foi lixada e polida.

A tabela 8 mostra os parâmetros lineares de cada vidro medido, incluindo o coeficiente de absorção linear (α_0) nos dois comprimentos de onda nos quais os experimentos foram realizados. A absorbância das amostras, denominadas GB2, GB3 e GB4, é ilustrada na figura 30, e o valor de α_0 de cada uma delas foi calculado a partir da equação (59), descontando-se a refletividade em cada face.

Vidro	L (mm)	Composição (% mol)	n_0	α_0 (cm^{-1})	
			632 nm	532 nm	800 nm
GB4	2,0	82 Bi ₂ O ₃ – 18 GeO ₂	2,10	1,20	0,14
GB3	2,1	72 Bi ₂ O ₃ – 28 GeO ₂	2,02	2,40	0,38
GB2	2,2	62 Bi ₂ O ₃ - 38 GeO ₂	1,95	1,70	0,56

Tabela 8: Composição dos vidros medidos e seus índices de refração e coeficientes de absorção lineares.

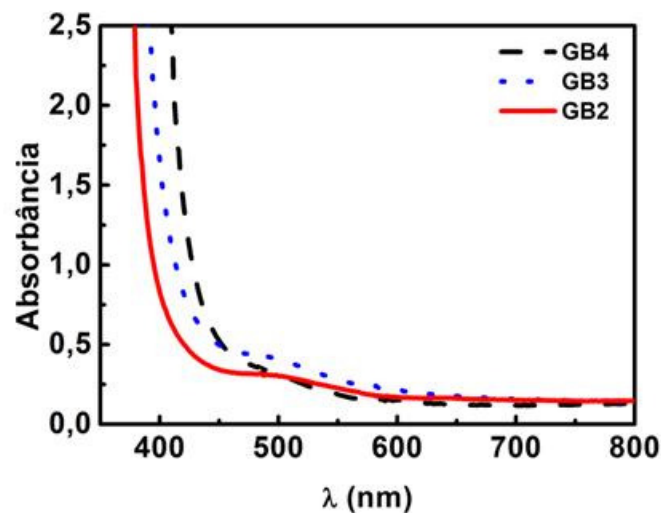


Figura 30: Espectro de absorbância dos vidros GB.

A absorbância está relacionada à espessura dos vidros (que são até quatro ordens de grandeza mais espessos que os filmes) e às suas composições. A absorção linear das amostras é bem menor que nos filmes analisados no capítulo 3. Consequentemente, a absorção não-linear dos vidros também é influenciada – os valores de α_2 medidos foram bem menores que o valor de α_2 estimado para os filmes.

As vitrocerâmicas contendo nanocristais de NaNbO_3 foram preparadas pelo grupo do Prof. Andrei A. Lipovskii, da *St. Petersburg State Polytechnic University* (Rússia) seguindo o método detalhado em [Lipovskii, 2003] e em [Zhilin, 2004]: o vidro de composição (% mol) $35\text{SiO}_2 - 31\text{Nb}_2\text{O}_5 - 19\text{Na}_2\text{O} - 11\text{K}_2\text{O} - 2\text{CdO} - 2\text{B}_2\text{O}_3$ foi sintetizado através da técnica de *melt – quenching* e cortado em pedaços de dimensões milimétricas, sendo levado ao tratamento térmico a 610°C para que ocorresse o processo de nucleação dos nanocristais de dimensões $\approx 11\text{ nm}$ (o diâmetro médio dos nanocristais não é alterado pelo tempo de tratamento térmico), como determinado pelo difratograma de raios X e imagens de microscopia (TEM), vistos na figura 31. A variação do tempo de tratamento térmico possibilitou a obtenção de vitrocerâmicas com fatores de preenchimento diferentes. As vitrocerâmicas foram denominadas A, B, C, D, E, G, H.

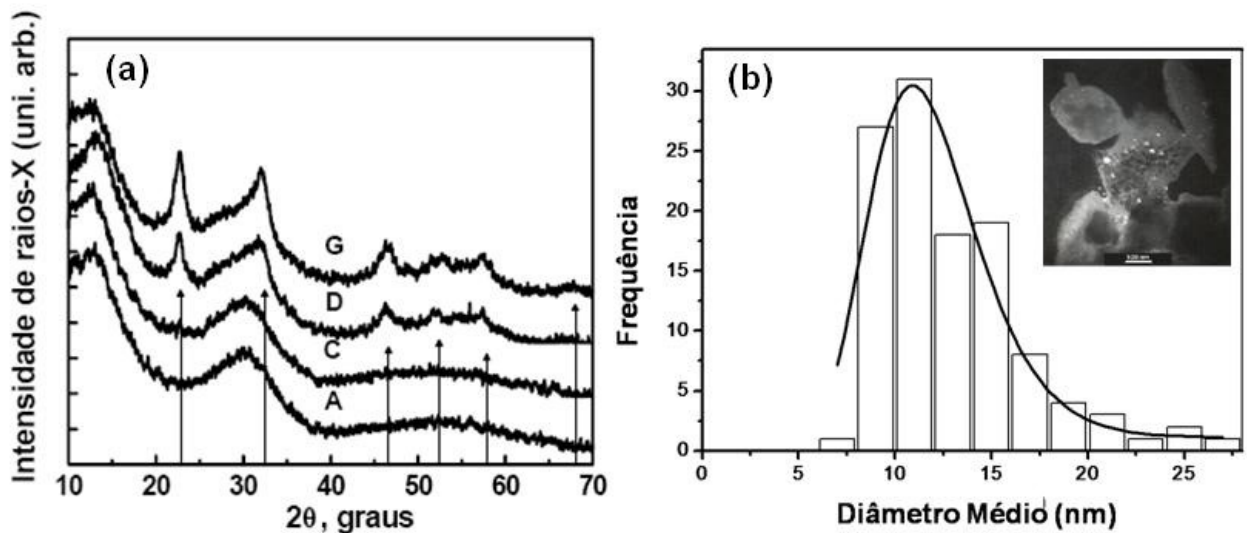


Figura 31: Difratograma de raios X das amostras A, C, D e G. As setas indicam os picos coincidentes com os da estrutura quase-cúbica do cristal de NaNbO_3 (a). Imagem de microscopia indicando que o diâmetro médio dos nanocristais é 11 nm (b).

A tabela 9 mostra os parâmetros lineares das vitrocerâmicas medidas em 532 nm, 580 nm e 610 nm. O índice de refração linear de cada vitrocerâmica foi calculado em 632 nm e a sua dependência varia linearmente com o fator de preenchimento [Falcão-Filho, 2004b].

O espectro de absorção das amostras exibe uma janela de transparência que vai do visível ao infravermelho próximo, como visto na figura 32. Nas amostras C e D, entretanto, a absorção entre 400 nm e 600 nm é atribuída ao espalhamento da luz devido à presença de aglomerados de nanocristais (*clusters*). As curvas da absorção linear dessas amostras são proporcionais a $\frac{1}{\lambda^4}$, como visto na figura 32. As amostras G e H, apesar de terem passado por tempos de tratamento

térmico distintos, possuem o mesmo fator de preenchimento, como visto na tabela 9. Tal fato reflete-se nos seus espectros de absorção (as curvas de absorção linear dessas amostras se superpõem, o que é confirmado observando seus valores de α_o na tabela 9). A energia de *gap* das vitrocerâmicas (em torno de 3,5 eV na ausência dos nanocristais, isto é, quando $p = 0$) cai para aproximadamente 3,2 eV na presença dos nanocristais de NaNbO_3 .

Amostra	Tempo de Tratamento Térmico (h)	Fator de Preenchimento (p)	R			
			632 nm	532 nm	580 nm	610 nm
A	2	0,00	0,09	0,41	0,21	0,14
B	8	0,03	0,09	0,40	0,31	0,21
C	16	0,08	0,10	1,15	0,70	0,54
D	33	0,19	0,10	1,99	1,28	1,02
E	69	0,36	0,11	0,46	0,28	0,22
G	141	0,37	0,11	0,17	0,11	0,07
H	206	0,37	0,11	0,17	0,11	0,07

Tabela 9: Parâmetros das vitrocerâmicas. A refletividade, R, foi calculada a partir do índice de refração linear das amostras em 632 nm. Os valores dos coeficientes de absorção linear, α_o , das amostras C e D são maiores que nas outras vitrocerâmicas devido à luz espalhada por *clusters* de nanocristais.

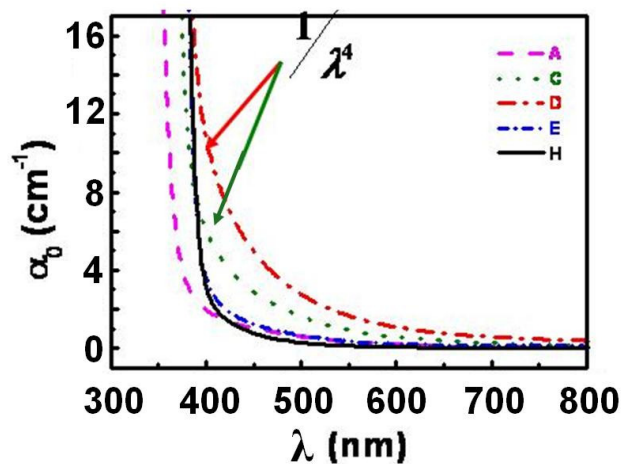


Figura 32: Espectro de absorção de algumas vitrocerâmicas. As curvas para as amostras C e D são

proporcionais a $\frac{1}{\lambda^4}$.

As vitrocerâmicas contendo nanocristais de NaNbO_3 deste trabalho foram medidas em 532 nm, no regime de nanossegundos, através da geração do segundo harmônico de um *laser* de Nd: YAG operando a uma taxa de repetição de 5 Hz , com pulsos de duração de 7 ns (este laser, apesar de também ser de neodímio, é diferente do utilizado nas medidas de varredura Z. Aqui, não há seletor de pulsos e os pulsos originados do laser não estão dentro de um trem de pulsos para serem selecionados posteriormente). As medidas em 580 nm e 610 nm foram realizadas fazendo-se uso de *lasers* de corante, bombeados pelo feixe de 532 nm do *laser* de neodímio aqui descrito. A absorção não-linear das amostras foi estudada a partir das suas curvas de limitação óptica experimentais. O experimento foi realizado de forma a se coletar toda a luz transmitida pelas amostras.

As amostras GB foram medidas na região do infravermelho próximo através da técnica da chave Kerr. No experimento, foi necessária a introdução do altofalante ilustrado na figura 8 (na seção 1.3) para melhorar a razão sinal/ruído durante a realização das medidas (ver apêndice B), pois o sinal Kerr de cada vidro apresentou uma magnitude menor que nos filmes, mas tão alta quanto a dos vidros apresentados em [dos Santos, 2009]. O sinal Kerr da amostra GB4 (fazendo uso do altofalante) é ilustrado na figura 33, na qual fica nítida a diferença da qualidade do gráfico quando comparada ao sinal transmitido na ausência do altofalante.

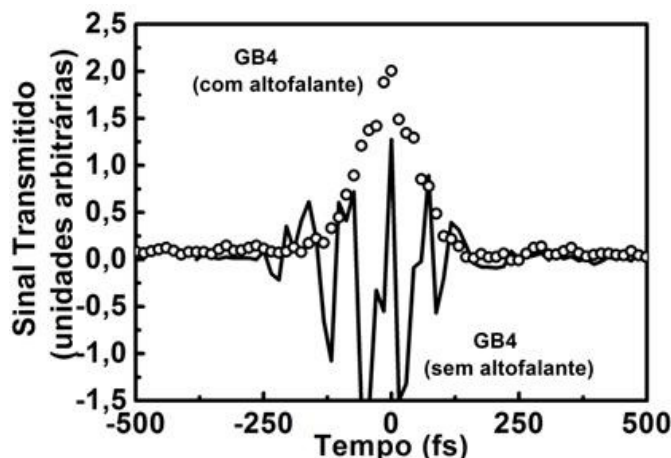


Figura 33: Sinal transmitido pelo vidro GB4 na presença e na ausência do altofalante na montagem experimental da chave Kerr, indicando que o altofalante realmente melhora a qualidade do sinal tratado pelo *lock-in*.

Os vidros germanatos com óxido de bismuto também foram analisados do ponto de vista de limitação óptica, como as vitrocerâmicas.

Um limitador óptico pode ser usado como protetor de sensores (para evitar sua saturação, por exemplo) e dos olhos humanos. Neste caso, um limitador teria de ser ativado a uma intensidade

incidente cinco ordens de grandeza menor que a intensidade máxima suportada pela retina, a qual oferece proteção aos olhos humanos apenas para pulsos que durem mais de um décimo de segundo [Tutt, 1993].

A figura 34 mostra o comportamento da intensidade transmitida por um limitador em função da intensidade incidente. Em um limitador óptico ideal, a intensidade transmitida atinge um valor constante após a intensidade incidente ultrapassar um valor limite, I_{LIM} . Contudo, em limitadores reais, as extremidades (ou asas) do perfil do feixe óptico incidente passam pelo material a baixas intensidades sem sofrer alterações. Isso faz com que, após I_{LIM} , a transmitância aumente devagar, apenas aproximando-se de um valor constante, e não assumindo tal valor.

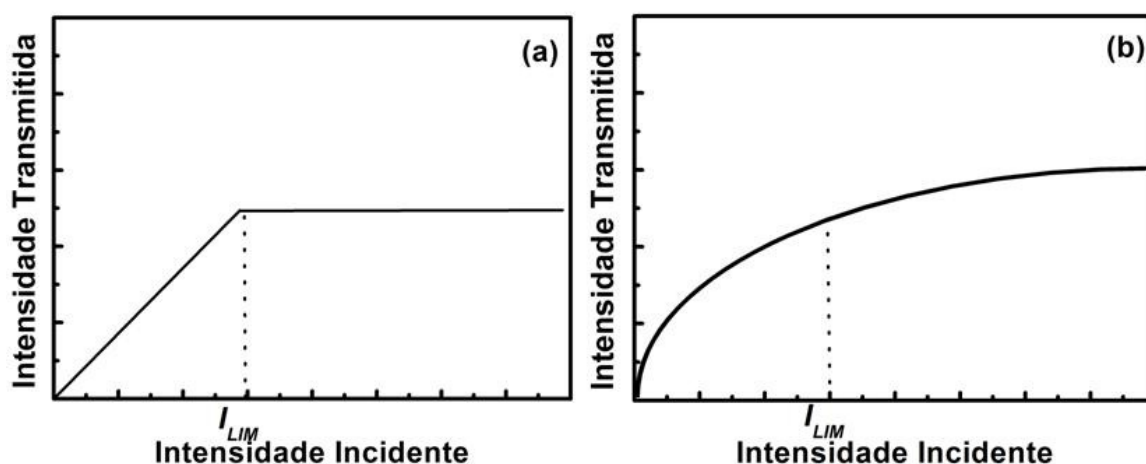


Figura 34: Comportamento de um limitador óptico ideal (a) e real (b). I_{LIM} é a intensidade a partir da qual a transmitância é limitada.

Os limitadores ópticos podem ser de vários tipos, como os saturáveis reversos [Harter, 1984], cujas propriedades podem ser observadas, por exemplo, em compostos organometálicos. Além da absorção saturada, outros fenômenos de absorção não-linear (como absorção de dois fótons e por portadores livres) e espalhamento induzido podem ser responsáveis pela limitação óptica [Poirier, 2002] [Said, 1992] [Li, 2005]. Um limitador pode conter mais de uma não-linearidade óptica envolvida no seu funcionamento ou ser dominado por uma delas.

No caso dos vidros GB, foi feita uma análise de sua limitação óptica em 532 nm usando o laser Nd:YAG do experimento de *Z-scan*. Cada amostra foi fixada após a lente de focalização na posição $z = 0$ (a mesma da varredura *Z*). A diferença deste experimento para o *Z-scan* é que a amostra não é movida ao longo do eixo z . Ela permanece fixa em $z = 0$ enquanto a intensidade do feixe óptico incidente é que varia girando-se uma placa de meia onda posicionada antes de um polarizador, conforme visto na figura 35. A partir daí, toda a luz transmitida pela amostra é coletada e analisada.

A intensidade transmitida pela amostra, I_L , é medida em função da intensidade incidente e um ajuste teórico pode ser feito usando a equação (34), da seção 1.2, diretamente nos dados experimentais. A partir do ajuste, o valor do coeficiente de absorção de dois fótons, α_2 , é obtido e sua interpretação estará relacionada ao regime de excitação ao qual o material for submetido.

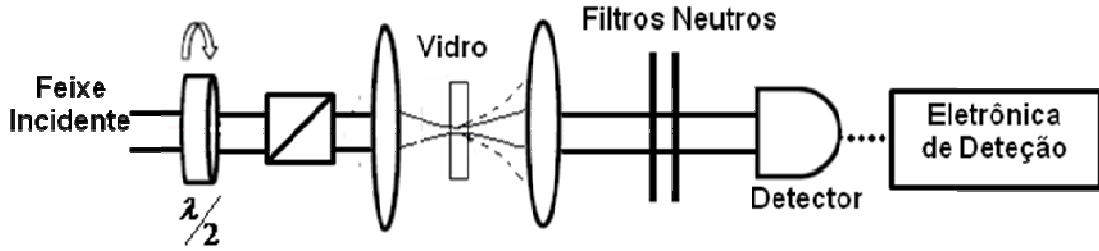


Figura 35: Esquema do experimento de limitação óptica. Filtros neutros foram posicionados antes do detector com o objetivo de evitar seu funcionamento em regime saturado. Este esquema foi usado para medir a limitação óptica dos vidros GB e das vitrocerâmicas. A diferença foi o *laser* de neodímio utilizado em cada conjunto de vidros e, portanto, o regime temporal ao qual cada conjunto foi submetido. O sinal transmitido por cada amostra foi analisado através do sistema formado por um osciloscópio e um boxcar conectado ao computador.

4.2.2 Resultados e Discussão

A não-linearidade refrativa e a dinâmica temporal dos vidros GB foram analisadas em 800 nm usando-se o *laser* Ti: safira operando a 100 fs. A figura 36(a) ilustra o sinal Kerr da amostra GB2 e o compara com o sinal do dissulfeto de carbono (CS_2) contido em uma cubeta de espessura 1 mm. As amplitudes dos sinais são diferentes, mas foram normalizadas para serem mostradas na mesma figura. A amplitude do sinal transmitido por cada vidro em função do tempo de atraso entre os feixes forte e fraco é vista na figura 36(b).

As intensidades dos feixes forte e fraco durante a medida do CS_2 foram, respectivamente, $I_F = 956 \text{ MW/cm}^2$ e $I_f = 98 \text{ MW/cm}^2$. Já as intensidades dos feixes durante as medidas dos vidros foram $I_F = 1,2 \text{ GW/cm}^2$ e $I_f = 121 \text{ MW/cm}^2$. Todas as amostras GB apresentaram uma resposta $< 100 \text{ fs}$ (a largura das curvas de correlação das amostras GB foi $\approx 150 \text{ fs}$, mostrando, como no caso dos filmes finos, que a resposta desses vidros é mais rápida que a duração do pulso do

laser, ou seja, menor que 100 fs) e sua dinâmica temporal foi comparada à do cristal BBO, cujo sinal de autocorrelação é visto na figura 37.

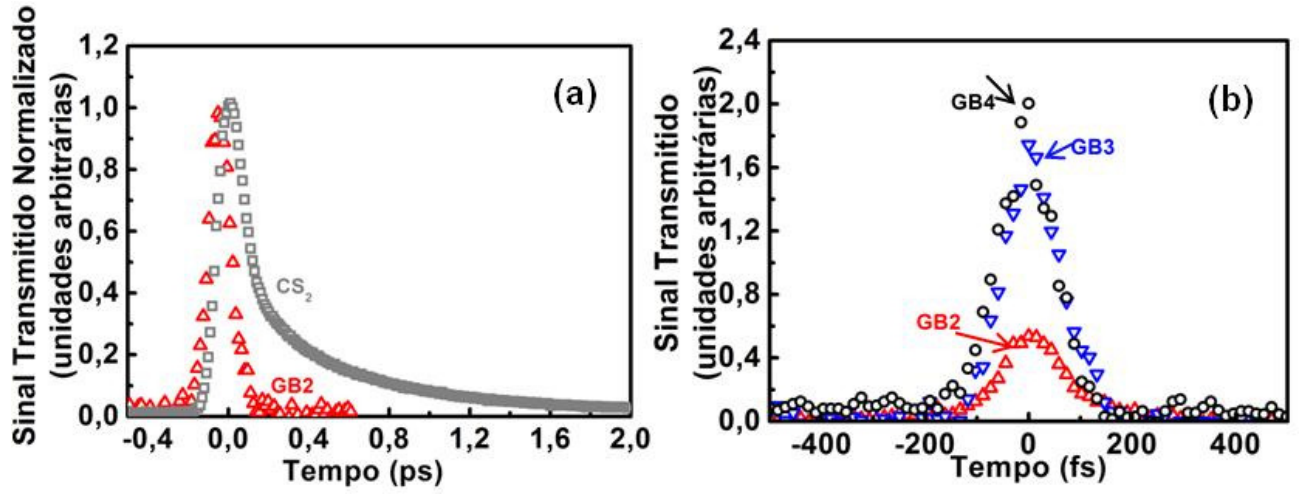


Figura 36: Comparação entre o sinal Kerr do vidro GB e o do CS₂ (a) e amplitude do sinal transmitido por cada vidro GB (b).

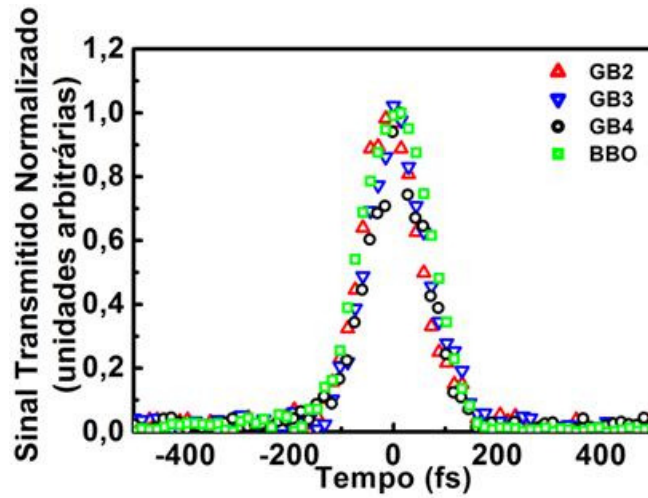


Figura 37: Amplitude normalizada do sinal transmitido por cada vidro e pelo cristal BBO, indicando que os tempos de resposta das amostras e do cristal gerador de segundo harmônico são da mesma ordem.

O valor do índice de refração não-linear de cada amostra GB no regime de fentossegundos é observado na tabela 10, juntamente com o coeficiente de absorção de dois fótons em 532 nm, medido no experimento de limitação óptica no regime de picossegundos.

A tabela 10 também mostra a seção de choque de absorção de estado excitado (*excited state cross-section*, σ_{ESA}), que foi obtida permitindo-se um comportamento especial, em regime

temporal de nanossegundos, ao *laser* Nd: YAG usado no experimento de limitação óptica em 532 nm dos vidros GB (mesmo *laser* do Z-scan). No regime de picossegundos deste *laser*, um pulso (com duração de 80 ps) é selecionado pelo seletor de pulsos a partir de um trem de pulsos (como visto na figura 4(a) da seção 1.2). Para trabalhar no regime de nanossegundos foi permitido que todo o trem de pulsos, com duração de ~250 ns, passasse pelo seletor sem que nenhum pulso fosse selecionado. Dessa forma, a dependência quadrática com a intensidade observada quando apenas a absorção de dois fótons está presente, como visto na equação (28.b), agora muda. No caso das vitrocerâmicas, o *laser* usado para medir a absorção não-linear das mesmas já trabalha nesse regime.

Vidro	532 nm		800 nm
	$\alpha_2 (cm/GW)$	$\sigma_{ESA} (\times 10^{-24} cm^2)$	$n_2 (\times 10^{-16} cm^2/W)$
GB4	$1,1 \pm 0,2$	$1,3 \pm 0,3$	$5,7 \pm 0,6$
GB3	$1,4 \pm 0,3$	$1,4 \pm 0,3$	$5,4 \pm 0,5$
GB2	-	-	$2,9 \pm 0,3$

Tabela 10: Parâmetros não-lineares dos vidros germanatos com óxido de bismuto em 532 nm e 800 nm. A seção de choque de absorção dos vidros GB3 e GB4 (σ_{ESA}) foram calculadas através de medidas de limitação óptica permitindo-se que o *laser* operasse em um regime de excitação de pulsos com duração de 250 ns.

Quando o material é excitado por um *laser* de nanossegundos, a absorção não-linear pode ser influenciada por absorção de dois fótons e portadores livres (devido a uma redistribuição de população induzida no material) que surgem nesse processo [Prelewitz, 1994]. Essa análise foi feita em semicondutores [Said, 1992] e vidros dopados com nanocristais semicondutores [Ma, 1992] [Ma, 1994] [Razzari, 2006], mas ainda não havia sido feita em vitrocerâmicas contendo nanocristais de $NaNbO_3$ e em vidros germanatos. A variação da intensidade na amostra, no regime de nanossegundos, passa a ser descrita como:

$$\frac{dI}{dz} = -\alpha_0 I(z) - \alpha_2 I^2(z) - \sigma_{ESA} N I(z) \quad , \quad (60)$$

onde o último termo do segundo membro da equação (60) representa a contribuição dos portadores livres, com N sendo a densidade de portadores (dependente da intensidade) e escrito como:

$$N = \frac{\alpha_0 \tau \sqrt{\pi}}{\sqrt{\hbar \omega}} I(z) + \sqrt{\frac{\pi}{2} \left(\frac{\alpha_2 \tau}{2 \hbar \omega} \right)} I^2(z) , \quad (61)$$

com ω sendo a frequência do feixe incidente, $\hbar$ a constante de Planck e τ a duração do pulso do *laser* (no caso da simulação temporal do experimento nos vidros GB, τ é a duração do trem de pulsos, 250 ns). Usando a equação (61) na equação (60), chega-se a:

$$\frac{dI}{dz} = -[\alpha_0 + (\alpha_2 + \delta)I(z) + \gamma I^2(z)]I(z) , \quad (62)$$

com $\delta = \sqrt{\pi}(\alpha_0 \sigma_{ESA} \tau / \hbar \omega)$ e $\gamma = \sqrt{\pi/2}(\alpha_2 \sigma_{ESA} \tau / 2 \hbar \omega)$. Assim, um coeficiente de absorção não-linear efetivo é dado por $\alpha_2^{eff}(I) = (\alpha_2 + \delta) + \gamma I$. Integrando a equação (62) e descontando a refletividade em cada face do material, tem-se que:

$$I_L = \frac{(1-R)^2 I_0 e^{-\alpha_0 L} [\alpha_0 + (\alpha_2 + \delta)I_L + \gamma I_L^2]^{0.5} [\alpha_0 + (\alpha_2 + \delta)I_0(1-R) + \gamma I_0^2(1-R)^2]^{0.5}}{\left(\frac{\sqrt{\Delta} + (\alpha_2 + \delta) + 2\gamma I_L \sqrt{\Delta} - (\alpha_2 + \delta) - 2\gamma I_0(1-R)}{\sqrt{\Delta} - (\alpha_2 + \delta) - 2\gamma I_L \sqrt{\Delta} + (\alpha_2 + \delta) + 2\gamma I_0(1-R)} \right)^{(\alpha_2 + \delta)/2\sqrt{\Delta}}} , \quad (63)$$

onde $I_0 = I(z=0)$ e $\Delta = (\alpha_2 + \delta)^2 - 4\alpha_0\gamma$.

A equação (62) foi considerada para descrever a absorção não-linear em vidros calcogenetos [Cherukulappurath, 2005], onde uma solução semi-analítica foi dada; mas a equação (63), obtida originalmente neste trabalho, é mais geral, sendo válida para valores arbitrários de I_0 e tendo o resultado apresentado em [Cherukulappurath, 2005] como um caso limite.

A equação (63) tem dois parâmetros independentes, α_2 e σ_{ESA} . Considerando que na região de picossegundos não há contribuição de portadores livres (pois as não-linearidades ópticas medidas nesse regime não são do tipo acumulativas), os valores de α_2 das amostras GB em 532 nm, vistos na tabela 10, foram usados na análise dos dados do experimento de limitação óptica realizado no regime especial de nanossegundos (permitido ao *laser*) para essas mesmas amostras a fim de se

obter o valor de σ_{ESA} para cada uma delas. No caso das vitrocerâmicas, foram usados os seus valores de α_2 medidos em [Falcão-Filho, 2004b], em 532 nm, no mesmo regime de picossegundos, com o objetivo de se determinar a seção de choque de absorção das amostras neste mesmo comprimento de onda, mas no regime de nanossegundos em que as mesmas foram medidas, como visto na tabela 11. A partir daí, os valores de σ_{ESA} obtidos para as vitrocerâmicas, em 532 nm, foram usados como valores iniciais no processo de ajuste para se determinar os parâmetros não-lineares das vitrocerâmicas em 580 nm e 610 nm, vistos na tabela 12.

Amostra	532 nm	
	$\alpha_2 (cm/GW)$	$\sigma_{ESA} (\times 10^{-19} cm^2)$
B	$0,55 \pm 0,08$	$9,80 \pm 1,47$
C	$0,60 \pm 0,09$	$2,98 \pm 0,45$
D	$0,70 \pm 0,11$	$0,27 \pm 0,04$
G	$0,90 \pm 0,14$	$28,10 \pm 4,2$

Tabela 11: Parâmetros não-lineares de vitrocerâmicas em 532 nm. Os coeficientes de absorção de dois fótons das amostras foram medidos no regime de picossegundos [Falcão-Filho, 2004b] e utilizados no ajuste da equação (63) aos pontos experimentais medidos em 532 nm, usando-se o *laser* de nanossegundos, a fim de se determinar a seção de choque de absorção, σ_{ESA} .

Amostra	580 nm		610 nm	
	$\alpha_2 (cm/GW)$	$\sigma_{ESA} (\times 10^{-19} cm^2)$	$\alpha_2 (cm/GW)$	$\sigma_{ESA} (\times 10^{-19} cm^2)$
A	$0,21 \pm 0,03$	$0,33 \pm 0,05$	$0,14 \pm 0,02$	$0,32 \pm 0,05$
C	$0,40 \pm 0,06$	$2,37 \pm 0,36$	$0,17 \pm 0,03$	$0,85 \pm 0,13$
D	$0,58 \pm 0,09$	$13,80 \pm 2,1$	$0,20 \pm 0,03$	$1,35 \pm 0,20$
E	$0,84 \pm 0,13$	$2,19 \pm 0,33$	$0,29 \pm 0,04$	$1,00 \pm 0,15$
H	$0,86 \pm 0,13$	$4,93 \pm 0,74$	$0,30 \pm 0,05$	$1,02 \pm 0,15$

Tabela 12: Parâmetros não-lineares das vitrocerâmicas medidas em 580 nm e 610 nm. Os valores iniciais de α_2 e de σ_{ESA} usados no ajuste da equação (63) aos pontos experimentais nestes comprimentos de onda, usando-se o *laser* de nanossegundos, foram os valores dos parâmetros não-lineares obtidos em 532 nm, no mesmo regime de nanossegundos, para as vitrocerâmicas.

A figura 38 mostra as curvas teóricas correspondendo aos valores de α_2 das vitrocerâmicas obtidos a partir do *laser* cujos pulsos duram 80 ps, considerando que a absorção de dois fótons sozinha está presente, como representado nas equações (28.b) e (34). Observando a figura, verifica-se que o processo de absorção de dois fótons sozinha não pode ser levado em conta no ajuste dos pontos experimentais no regime de nanossegundos, o que valida o uso da equação (63) nos ajustes vistos na figura 39, para as vitrocerâmicas contendo nanocristais de NaNbO_3 , e na figura 40(b), para os vidros GB.

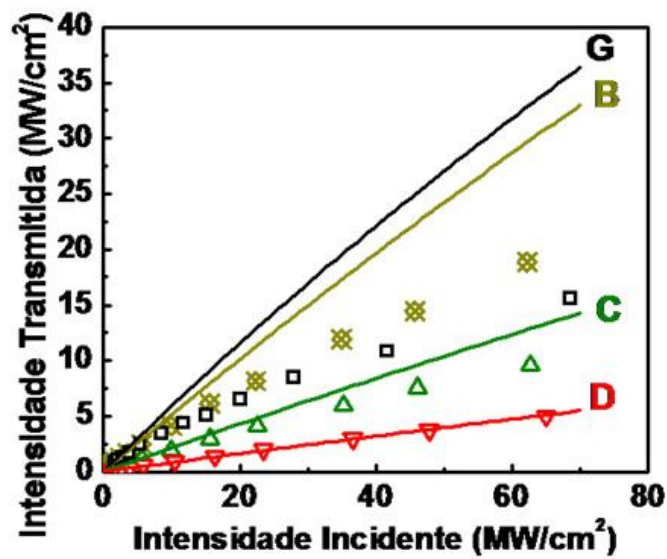


Figura 38: Comparação entre os resultados obtidos para as vitrocerâmicas medidas em 532 nm, no regime de nanossegundos (pontos experimentais), e as curvas teóricas traçadas usando-se a equação (34) e os valores dos coeficientes de absorção de dois fótons medidos para as mesmas vitrocerâmicas em 532, no regime de picossegundos, onde a absorção de estado excitado não é relevante.

A figura 40(a) mostra as curvas de limitação óptica obtidas para as amostras GB4 e GB3 em 532 nm no regime de picossegundos (pulso selecionado), das quais foram determinados os valores de α_2 a partir dos ajustes teóricos feitos usando a equação (34). A figura 40(b) ilustra as curvas dos mesmos vidros agora no regime especial de nanossegundos (considerando a duração de todo o trem de pulsos), cujos ajustes foram feitos usando a equação (63) e deles foram obtidos os valores de σ_{ESA} para GB4 e GB3, como já foi dito anteriormente. No caso da figura 40(b), foi levada em conta a absorção de estado excitado por portadores livres.

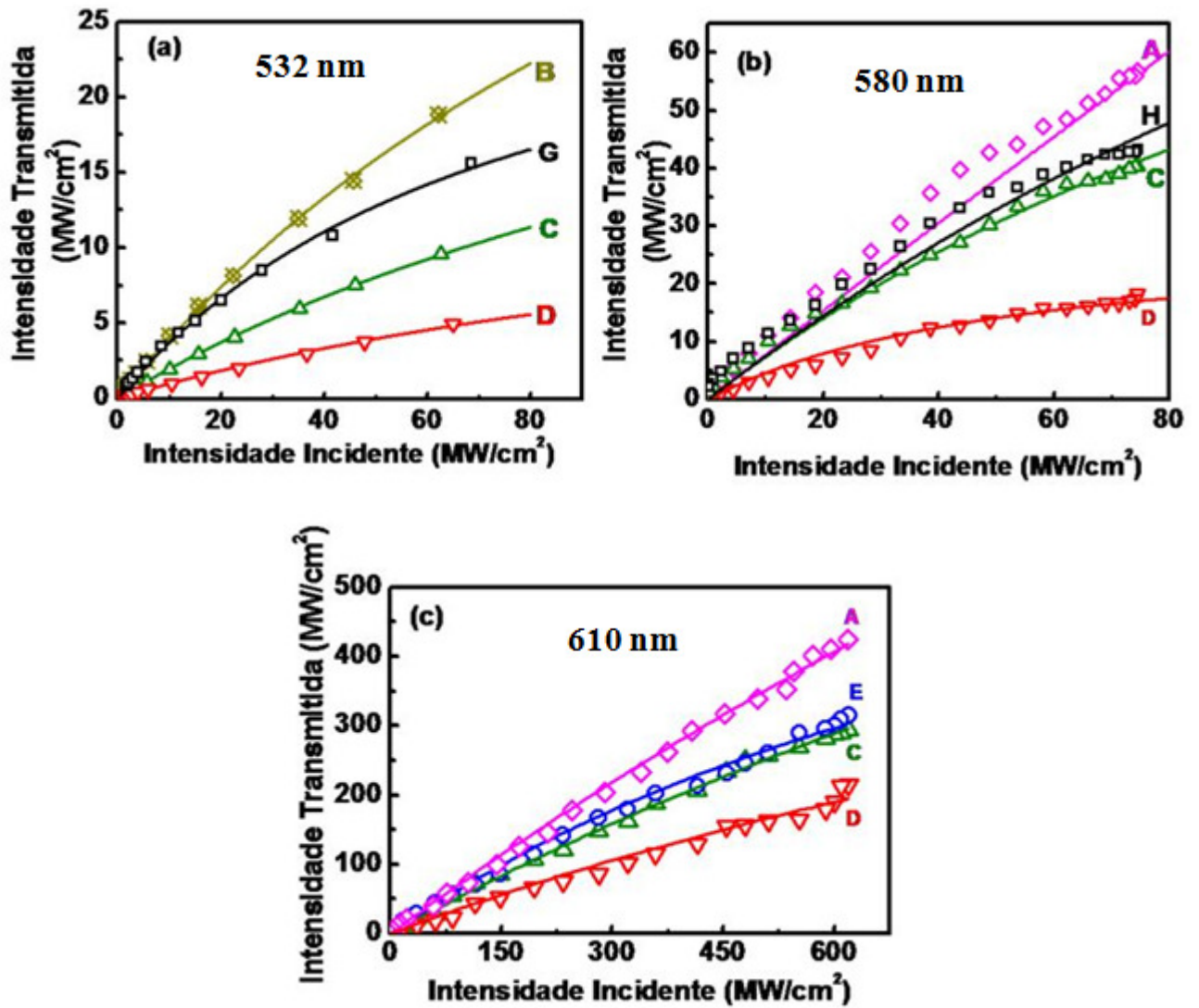


Figura 39: Intensidade transmitida em função da intensidade incidente em vitrocerâmicas com fatores de preenchimento diferentes, medidas no regime de nanossegundos. Comprimentos de onda estudados: 532 nm (a), 580 nm (b) e 610 nm (c). As curvas sólidas correspondem aos ajustes teóricos feitos usando-se a equação (63).

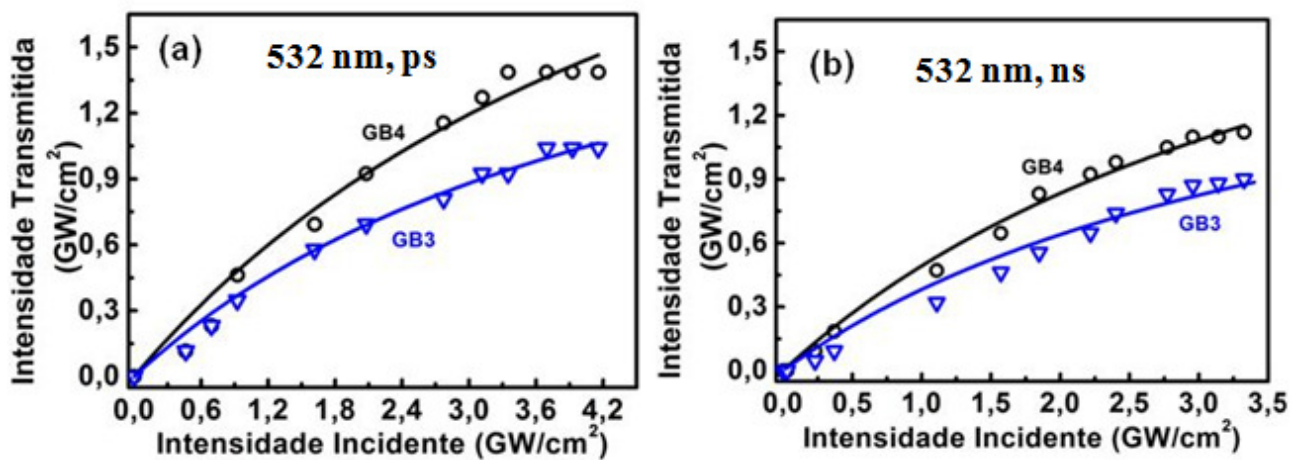


Figura 40: Curvas de limitação óptica para os vidros germanatos com óxido de bismuto GB4 e GB3 no regime de picossegundos (a) e no regime especial de nanossegundos (b). Comprimento de onda: 532 nm.

A figura 41 ilustra os valores de α_2 das vitrocerâmicas A, C, D e H (em cada comprimento de onda estudado) em função do fator de preenchimento de cada uma delas. A inclinação elevada da reta correspondendo ao comprimento de onda de 580 nm indica uma possível ressonância de um fóton com estados localizados devido a defeitos na superfície dos nanocristais, fato verificado recentemente em [Almeida, 2010], através de estudos de luminescência na vitrocerâmica H (tratada termicamente por 206 h, e cujo fator de preenchimento é $p = 0,37$) usando-se o terceiro harmônico (355 nm) do mesmo *laser* Nd: YAG usado nas medidas de limitação óptica das vitrocerâmicas neste trabalho. Em [Almeida, 2010], medidas feitas na amostra A (com $p = 0$) também indicaram que emissões devido aos constituintes originais da matriz vítrea (meio hospedeiro) também contribuem para a luminescência das vitrocerâmicas. Ressonâncias da frequência do feixe óptico com estados excitados também está relacionada à variação nos valores de σ_{ESA} ($0,25 < \sigma_{ESA} < 29$), como ilustrado nas tabelas 11 e 12.

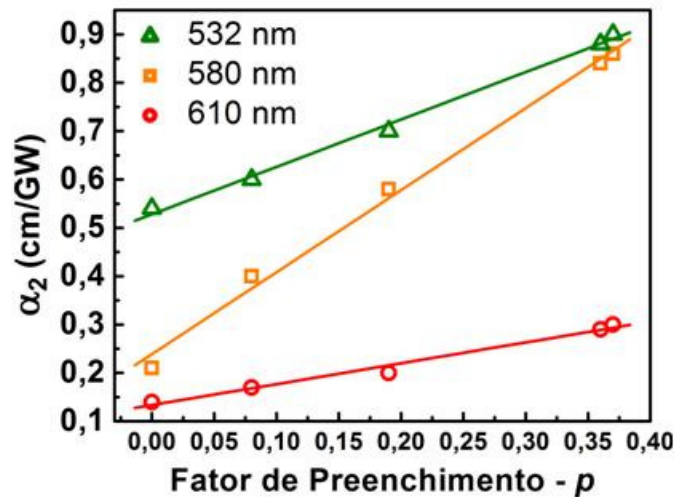


Figura 41: Comportamento do coeficiente de absorção de dois fótons (dados na tabela 12), α_2 , em função do fator de preenchimento das vitrocerâmicas, para os três comprimentos de onda estudados no regime de nanossegundos.

O estudo da absorção não-linear das vitrocerâmicas contendo nanocristais de niobato de sódio mostrou que os mesmos desempenham um papel fundamental na magnitude de α_2 . Uma solução para a equação de propagação do feixe óptico foi obtida levando-se em conta contribuições da absorção de dois fótons e da absorção por portadores livres, mostrando que são importantes quando se trabalha com pulsos de nanossegundos. O estudo da não-linearidade das vitrocerâmicas realizado neste trabalho abre as portas para aplicações das mesmas em limitação óptica no visível, na escala

de nanossegundos e, juntamente com os resultados obtidos nos estudos feitos anteriormente, em chaves ópticas na região do infravermelho próximo [Falcão-Filho, 2004b].

Comparando a resposta não-linear dos vidros de composição $\text{GeO}_2 - \text{Bi}_2\text{O}_3$ com outros vidros contendo óxido de bismuto já medidos verificou-se que, quanto ao índice de refração não-linear na região do infravermelho próximo, os vidros GB apresentaram um n_2 da ordem daquele dos vidros à base de $\text{NaPO}_3 - \text{WO}_3 - \text{Bi}_2\text{O}_3$ [dos Santos, 2009] e do medido nas vitrocerâmicas contendo nanocristais de niobato de sódio [Falcão-Filho, 2004b] (as mesmas usadas neste trabalho). Já o seu coeficiente de absorção de dois fótons foi até dez vezes maior que o medido nas mesmas vitrocerâmicas e em vidros tungstatos fluorofosfatados [Falcão-Filho, 2004a], indicando que os vidros germanatos com óxido de bismuto (GB) são candidatos muito bons a limitadores ópticos no visível nos regimes de pico e nanossegundos. O tempo de resposta dos vidros GB (< 100 fs) foi 3,5 vezes menor que nos vidros $\text{PbO} - \text{BiO} - \text{GaO}$ [Yu, 2003b] e duas vezes menor que nos vidros $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{ZnO} - \text{B}_2\text{O}_3$ [Gomes, 2007b], isto é, os vidros GB, assim como os filmes finos do capítulo 3, respondem mais rápido na região do infravermelho próximo, o que é muito vantajoso quando se trata de aplicações fotônicas.

4.3 Vidros Tungstatos-Chumbo-Fosfatados e Vidros Teluritos

4.3.1 Experimento

Os vidros tungstatos-chumbo-fosfatados e os vidros teluritos estudados neste trabalho foram sintetizados por Danilo Manzani (Instituto de Química da UNESP) através da técnica de *melt-quenching*. A síntese dos primeiros foi da seguinte forma: pós de óxido de tungstênio (WO_3) e ortofosfato de chumbo (PbHPO_4) foram misturados e aquecidos a 250°C por três horas. A mistura, então, foi aquecida novamente a uma temperatura variando de 900°C a 1500°C (dependendo da quantidade de WO_3). O líquido obtido foi mantido à temperatura correspondente à concentração de WO_3 durante 40 minutos com o objetivo de garantir a homogeneidade do material. Depois, o material foi resfriado em uma forma metálica pré-aquecida a 20°C abaixo da temperatura de transição vítrea (T_g). O material foi tratado termicamente na sua temperatura vítrea por duas horas a fim de se minimizar a tensão mecânica e, após o resfriamento, foi cortado e polido. Quatro amostras vítreas foram preparadas e suas composições são vistas na tabela 13.

O coeficiente de absorção de cada amostra foi calculado a partir de sua absorbância, vista na figura 42, que também mostra o índice de refração de cada vidro estudado em 800 nm e em 1064

nm. As amostras denominadas P7W3, P6W4 e P5W5 apresentam uma transmitância alta que vai do azul ao infravermelho próximo, enquanto que a amostra denominada P4W6 apresenta uma banda de absorção próxima a 570 nm, que é atribuída à mudança estrutural do vidro devido ao aumento da concentração de óxido de tungstênio (associada a transições d-d dos átomos de tungstênio com o estado de oxidação W^{+5} , isto é, há a formação de outras simetrias em torno do átomo de tungstênio devido à quantidade de WO_3).

Vidro	L (mm)	Composição (% mol)	n_0		α_0 (cm^{-1})	
			800 nm	1064 nm	800 nm	1064 nm
P7W3	2,45	70 $Pb(PO_3)_2$ - 30 WO_3	1,78	1,77	0,13	0,01
P6W4	2,55	60 $Pb(PO_3)_2$ - 40 WO_3	1,85	1,84	0,48	0,29
P5W5	2,45	50 $Pb(PO_3)_2$ - 50 WO_3	1,87	1,86	1,45	1,18
P4W6	2,45	40 $Pb(PO_3)_2$ - 60 WO_3	1,95	1,93	2,94	1,16

Tabela 13: Composição de cada vidro tungstato-chumbo-fosfatado e seus parâmetros lineares (espessura, índice de refração linear e coeficiente de absorção linear).

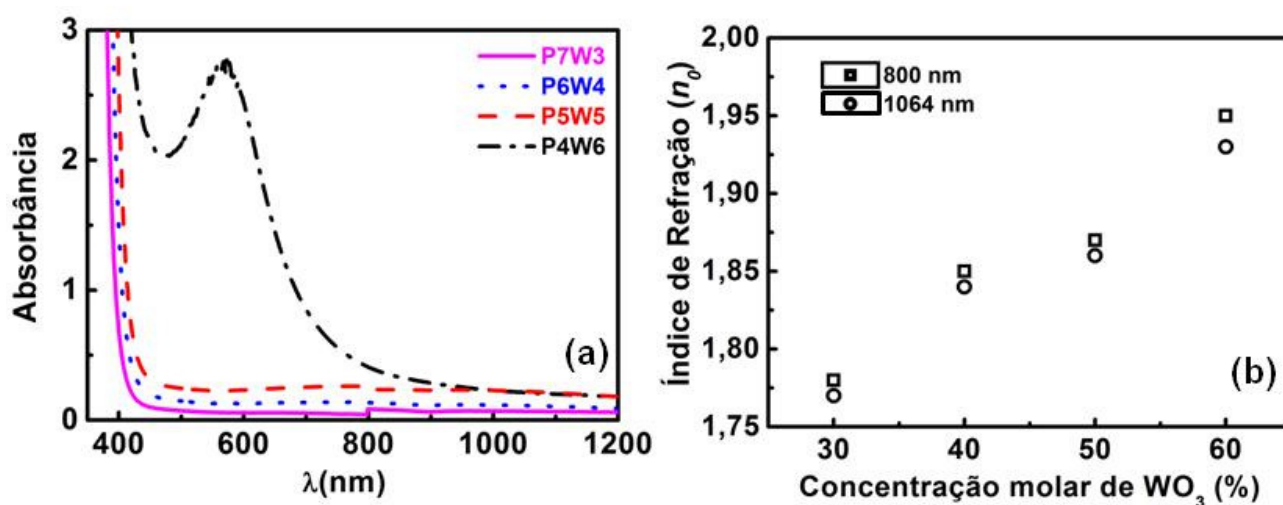


Figura 42: Espectro de absorbância dos vidros tungstatos (a) e seus índices de refração linear em 800 nm e 1064 nm (b).

Já a preparação dos vidros teluritos (TGB), pela técnica de *melt-quenching*, é resumida como: quantidades pré-definidas de óxidos de bismuto (Bi_2O_3), germânio (GeO_2) e telúrio (TeO_2), juntamente com carbonato de potássio, foram masserados e, em seguida, o sistema passou por tratamento térmico a 200° C por 3 horas, a fim de se eliminar gases e água absorvida. Dependendo da concentração de Bi_2O_3 , o sistema foi fundido, então, a temperaturas variando de 720 °C a 800 °C, durante 1 hora, sob agitação, com o objetivo de se obter total homogeneização do mesmo. As

amostras resultantes (com concentrações distintas de Bi_2O_3) foram resfriadas em moldes de aço *inox* pré-aquecidos a 20 °C abaixo da temperatura de transição vítrea de cada uma, sendo mantidas nesta temperatura por 2 horas a fim das suas tensões internas geradas pelo resfriamento serem reduzidas. Foram preparadas três amostras cujas composições são vistas na tabela 14. Para concentrações molares de Bi_2O_3 acima de 25%, as amostras mostraram alta tendência à cristalização, não podendo ser utilizadas. As amostras vítreas polidas não apresentaram linhas de fluxo.

Os parâmetros lineares dos vidros teluritos, bem como suas composições, são vistos na tabela 14 e na figura 43. Observando o espectro de absorbância dos vidros TGB na figura 43 verifica-se que eles também são transparentes do azul ao infravermelho, possuindo uma transmitância ainda maior que nos vidros tungstatos com óxido de chumbo.

Vidro	L (mm)	Composição (% mol)	α_0 (cm^{-1})	
			800 nm	1064 nm
TGB5	1,75	75TeO ₂ -15GeO ₂ -5K ₂ O-5 Bi ₂ O ₃	0,61	0,64
TGB10	1,70	70TeO ₂ -15GeO ₂ -5K ₂ O-10 Bi ₂ O ₃	0,07	0,04
TGB15	1,75	65TeO ₂ -15GeO ₂ -5K ₂ O-15 Bi ₂ O ₃	1,23	1,96

Tabela 14: Composição e parâmetros lineares dos vidros TGB.

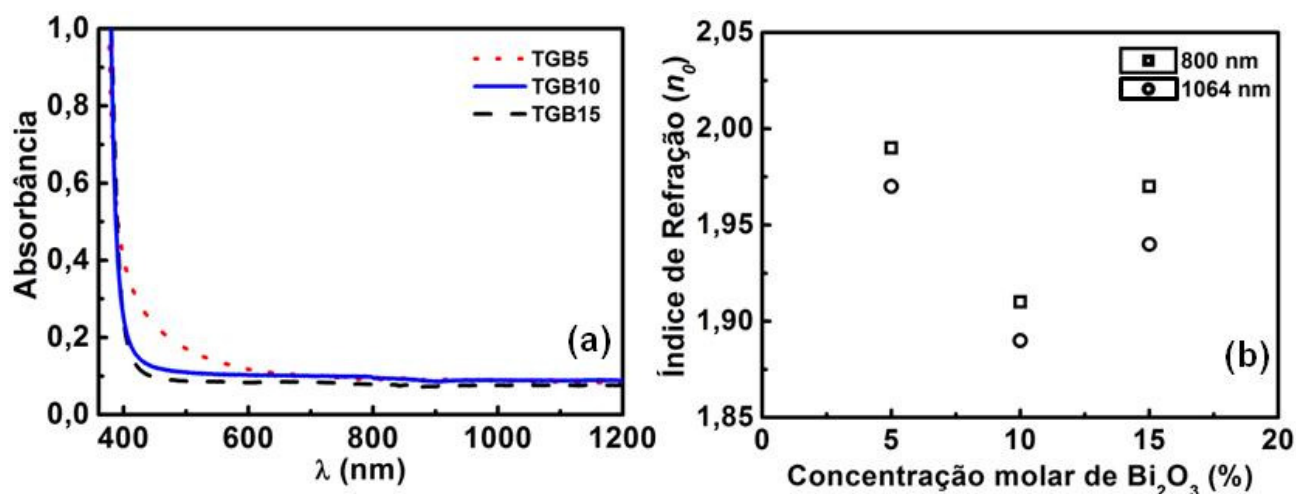


Figura 43: Absorbância (a) e índice de refração linear nos dois comprimentos de onda estudados (b) em função da concentração de óxido de bismuto dos vidros TGB.

As propriedades ópticas não-lineares de terceira ordem das duas famílias de vidros descritas acima foram analisadas em 800 nm, por meio da técnica de chave Kerr, e 1064 nm, através da

varredura Z, nos regimes de fento e picossegundos, respectivamente. As medidas de *Z-scan* foram realizadas por Kamil Fedus, na *Université d'Angers* (França), e as medidas com a chave Kerr foram parte do trabalho desta tese.

4.3.2 Resultados e Discussão

Nas medidas de chave Kerr, o dissulfeto de carbono (CS_2) foi usado como material de referência considerando $n_2 = (3,1 \pm 1,0) \times 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{W}$ [Couris, 2003]. Como nos vidros GB, da seção anterior, aqui o altofalante foi usado na montagem de chave Kerr para melhorar a razão sinal/ruído durante as medidas. A figura 44(a) ilustra a amplitude do sinal Kerr correspondendo à amostra P4W6 em diferentes conjuntos de intensidades dos feixes fraco e forte (a razão entre as intensidades dos feixes fraco e forte é 1:10); e a figura 44(b) mostra a intensidade transmitida pelo vidro P4W6 e a dependência cúbica da mesma com a intensidade do *laser* incidente, possibilitando o uso da equação (47) no cálculo do índice de refração não-linear.

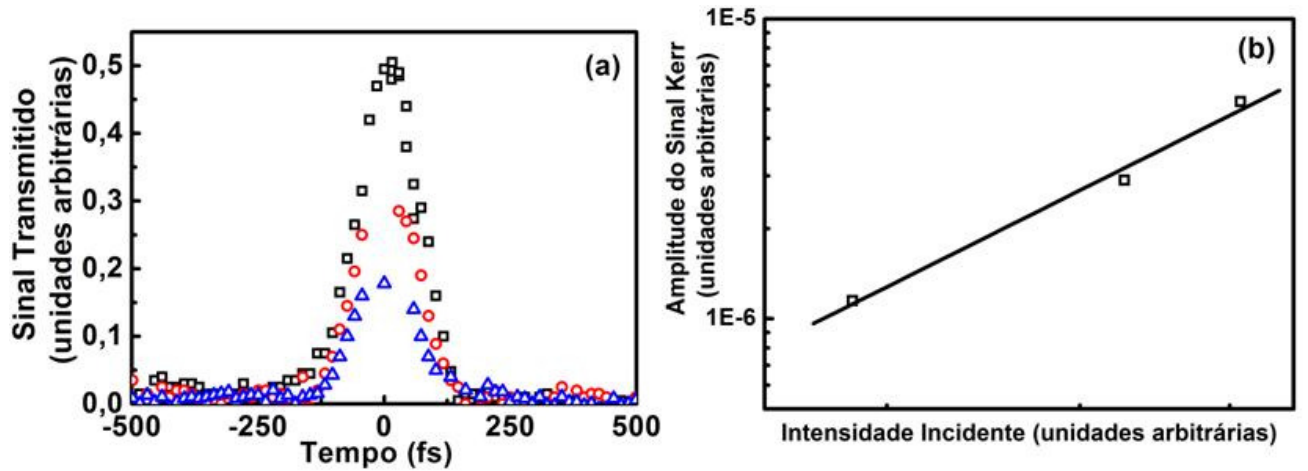


Figura 44: Sinal Kerr (em 800 nm) do vidro P4W6 para conjuntos distintos de intensidades dos feixes fraco e forte (quadrados: $I_f = 52 \text{ MW/cm}^2$ e $I_F = 508 \text{ MW/cm}^2$; círculos: $I_f = 44 \text{ MW/cm}^2$ e $I_F = 427 \text{ MW/cm}^2$; triângulos: $I_f = 30 \text{ MW/cm}^2$ e $I_F = 285 \text{ MW/cm}^2$) (a) e o gráfico log-log do sinal transmitido pelo mesmo vidro em função da intensidade incidente do *laser* (b).

Já os sinais correspondentes às amostras P6W4 e P5W5 (cujas amplitudes foram normalizadas) são comparados ao sinal Kerr do CS_2 (em função do tempo de atraso entre os feixes fraco e forte) na figura 45, que também ilustra as amplitudes (sem normalização) dos sinais Kerr dos vidros com mínima e máxima concentração de óxido de tungstênio, respectivamente (P7W3 e P4W6).

Observa-se que o óxido de tungstênio é o responsável pelo aumento da não-linearidade refrativa nesses vidros à medida que sua concentração cresce (até chegar a 60%, na amostra P4W6).

O *Z-scan* foi realizado em 1064 nm nas quatro amostras de vidros tungstatos e a figura 46 ilustra as curvas correspondentes à refração não-linear e à absorção não-linear das amostras P7W3 e P4W6, que apresentaram menor e maior não-linearidade, respectivamente.

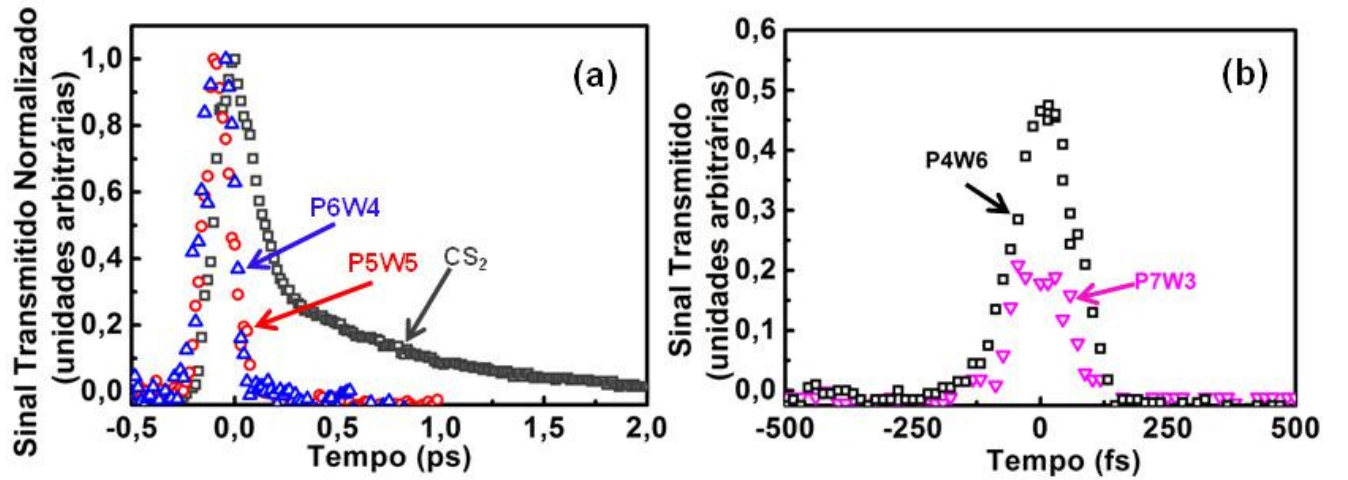


Figura 45: Sinais Kerr normalizados dos vidros P6W4, P5W5 e do CS₂, com intensidades dos feixes fraco e forte sendo, respectivamente, $I_f = 50 \text{ MW/cm}^2$ e $I_f = 504 \text{ MW/cm}^2$ (a), e sinais das amostras P4W6 e P7W3, com intensidades dos feixes fraco e forte iguais, respectivamente, a $I_f = 52 \text{ MW/cm}^2$ e $I_f = 508 \text{ MW/cm}^2$.

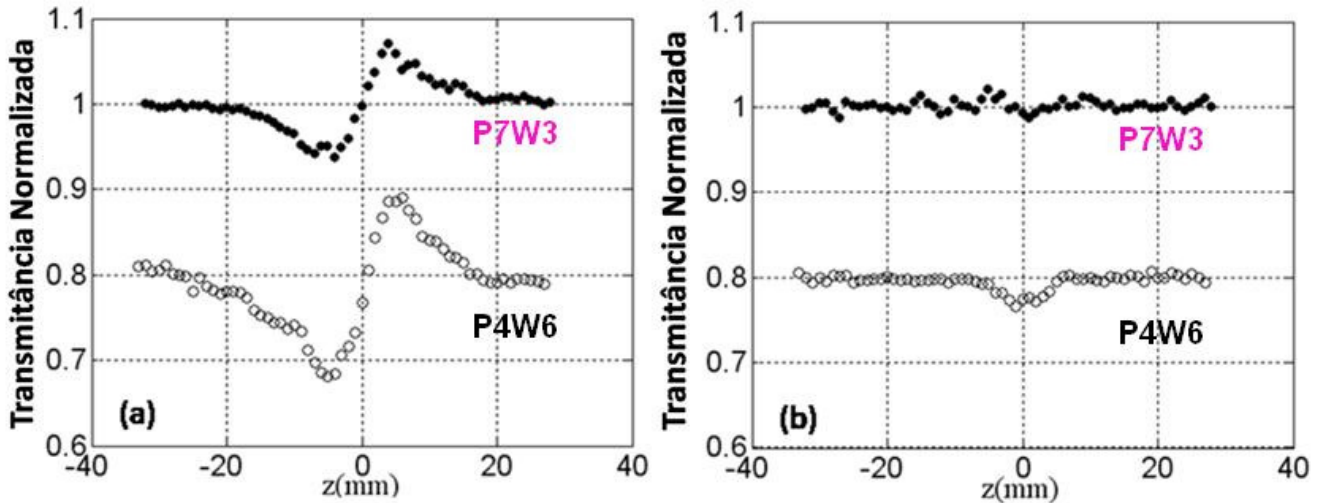


Figura 46: Curvas de *Z-scan* dos vidros P7W3 e P4W6 em 1064 nm, obtidas a uma taxa de repetição de 10 Hz usando-se o laser Nd: YAG com duração de pulso de 17 ps.

Todas as amostras apresentaram um n_2 positivo, indicando que funcionam como meios focalizadores. Os valores de n_2 e α_2 (os valores do coeficiente de absorção de dois fótons foi

estimado para as amostras P7W3, P6W4 e P5W5) nos regimes de pico e fentossegundos para os vidros tungstatos com óxido de chumbo são vistos na tabela 15.

Como os vidros tungstatos (P7W3, P6W4 e P5W5) e os vidros teluritos apresentam uma absorção linear pequena do visível ao infravermelho, isto é, são meios transparentes, o método semi-empírico desenvolvido por Boling, Glass e Owyung [Boling, 1978], conhecido como modelo BGO, pôde ser usado para se estimar o valor teórico de n_2 (escrito na tabela 15 como n_2^{BGO}) para os vidros medidos em 800 nm e 1064 nm.

Vidro	Laser: 150 fs 800 nm	Laser: 17 ps 1064 nm		800 nm	1064 nm
	$n_2 (\times 10^{-16} \text{ cm}^2 / \text{W})$	$n_2 (\times 10^{-16} \text{ cm}^2 / \text{W})$	$\alpha_2 (\times 10^{-3} \text{ cm} / \text{GW})$	$n_2^{BGO} (\times 10^{-16} \text{ cm}^2 / \text{W})$	
P7W3	$4,2 \pm 0,4$	$3,9 \pm 0,7$	$< 0,7$	3,2	3,2
P6W4	$5,1 \pm 0,5$	$4,7 \pm 1,0$	$< 1,5$	5,2	4,9
P5W5	$5,6 \pm 0,6$	$4,7 \pm 0,8$	$< 3,0$	5,5	5,2
P4W6	$6,2 \pm 0,6$	$6,0 \pm 1,0$	$3,0 \pm 0,7$	6,8	6,4

Tabela 15: Parâmetros não-lineares dos vidros tungstatos com óxido de chumbo nos regimes de pico e fentossegundos e os respectivos valores teóricos do n_2 para cada amostra.

O modelo BGO permite estimar o índice de refração não-linear de um material a partir de suas propriedades ópticas lineares. Considera-se que a polarizabilidade não-linear do material é proporcional ao quadrado de sua polarizabilidade linear e que a dispersão óptica do mesmo é determinada por uma ressonância em $\hbar\omega_0$. Isso significa que pode ser usado em meios transparentes considerando que a frequência do *laser* incidente, ω , esteja fora da ressonância ($\omega < \omega_0$). Esse é o caso dos vidros tungstatos-chumbo-fosfatados e dos vidros teluritos, cujas energias de *gap*, E_g , são maiores que as energias dos fótons incidentes correspondendo aos comprimentos de onda de 800 nm (1,55 eV) e 1064 nm (1,16 eV).

De acordo com o modelo BGO, n_2^{BGO} é dado por:

$$n_2^{BGO} = \frac{(gS)(n_0^2(\lambda) + 2)^2(n_0^2(\lambda) - 1)^2}{12 n_0^2(\lambda) c \hbar \omega_0 (NS)} , \quad (64)$$

onde c é a velocidade da luz no vácuo, $\hbar$ é a constante de Planck, $n_0(\lambda)$ é o índice de refração linear no comprimento de onda λ . (gS) é um parâmetro relacionado às propriedades do material de referência e ω_0 e (NS) estão associados à carga e à massa do elétron, à frequência do *laser* incidente e ao índice de refração $n_0(\lambda)$, como na equação (65):

$$\frac{n_0^2(\lambda) + 2}{3n_0^2(\lambda) - 1} = \frac{\omega_0^2 - \omega^2}{(e^2 / m\epsilon_0)(NS)} \quad (65)$$

A partir de dois valores de n_0 em comprimentos de onda diferentes, é possível calcular os parâmetros ω_0 e (NS) , que são usados na equação (64) no cálculo de n_2^{BGO} . De acordo com a tabela 15, os vidros tungstatos apresentaram um n_2 compatível com o teórico. Um n_2 correspondendo ao comportamento refrativo do CS₂ em 1064 nm [De Salvo, 1996] é usado como valor de referência em muitos trabalhos. Entretanto, este valor neste comprimento de onda, sendo 7,5 vezes maior que $n_2 = (4,0 \pm 0,6) \times 10^{-19} \text{ cm}^2/\text{W}$ [Boudebs, 2009], reflete um n_2 aproximadamente 10 vezes maior para os vidros medidos em 1064 nm que o valor medido em 800 nm, o que não está de acordo com o previsto pelo modelo BGO, que diz que a magnitude de n_2 decresce à medida que o comprimento de onda aumenta. Além disso, espera-se que a resposta óptica de vidros transparentes nos regimes de pico e fentossegundos seja equivalente (levando-se em conta apenas contribuições eletrônicas).

A figura 47 ilustra o comportamento da amplitude do sinal Kerr dos vidros teluritos (TGB) em 800 nm e compara o sinal normalizado do vidro TGB10 com o do CS₂.

Analisando as figuras e os resultados resumidos na tabela 16 para os vidros teluritos, percebe-se que a amostra TGB10 é a que possui maior não-linearidade refrativa tanto em 800 nm quanto em 1064 nm, mesmo a quantidade de óxido de bismuto não sendo a máxima (que é de 15%) nesta amostra. Entretanto, o vidro TGB10 possui um índice de refração linear menor que nos vidros TGB5 e TGB15 (em ambos os comprimentos de onda estudados), o que é refletido no comportamento não-linear de sua refração - isso é verificado observando-se a equação (49) em que, quanto menor o índice de refração linear da amostra ($n_0^{(a)}$), menor o caminho óptico percorrido

pelos feixes dentro da amostra e, considerando que a espessura de cada vidro TGB é aproximadamente a mesma, aquele com menor índice de refração linear deve possuir um n_2 maior.

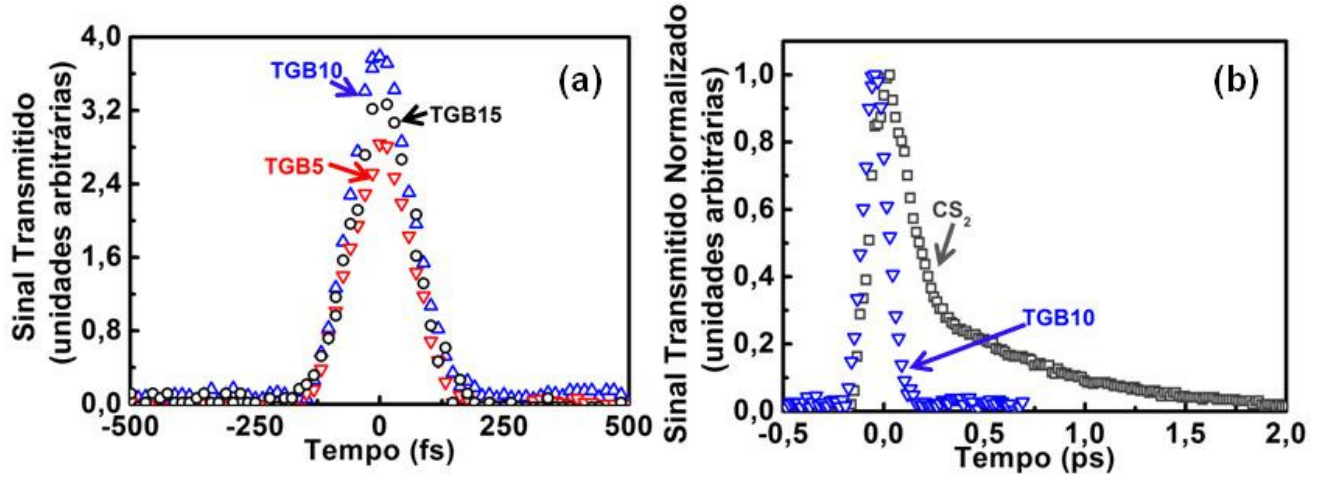


Figura 47: Sinal Kerr (em 800 nm) de cada vidro telurito em função do tempo de atraso entre os feixes fraco ($I_f = 52$ MW/cm²) e forte ($I_F = 508$ MW/cm²) (a) e sinal transmitido pela amostra TGB10 comparado ao do CS₂ (b).

A dinâmica temporal dos vidros TGB indica que os vidros teluritos possuem um tempo de resposta < 100 fs. As curvas de *Z-scan* relacionadas à refração não-linear dos vidros teluritos em 1064 nm são vistas na figura 48, e o coeficiente de absorção de dois fótons desses vidros ficou abaixo do limite de detecção do experimento, que foi estimado em $\alpha_2 < 3 \times 10^{-3}$ cm/GW para todas as amostras.

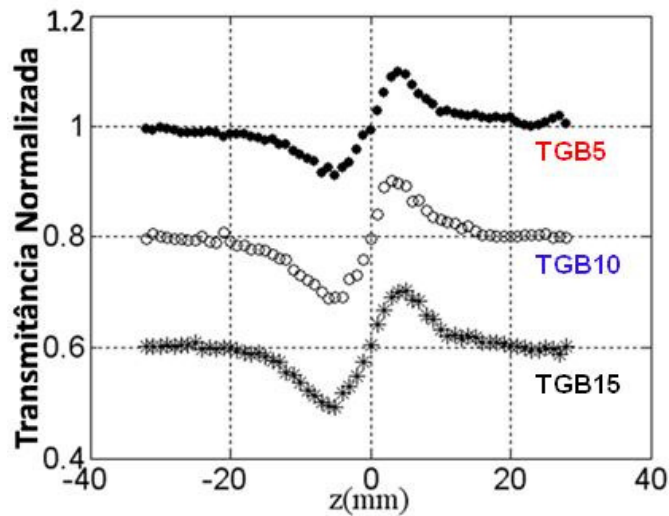


Figura 48: Curvas de *Z-scan* associadas à refração não-linear dos vidros TGB em 1064 nm.

Vidro	$n_2 (\times 10^{-16} \text{ cm}^2 / \text{W})$		$n_2^{BGO} (\times 10^{-16} \text{ cm}^2 / \text{W})$	
	800 nm	1064 nm	800 nm	1064 nm
TGB5	$6,5 \pm 0,7$	$6,2 \pm 1,5$	6,6	6,2
TGB10	$8,0 \pm 0,8$	$7,5 \pm 1,2$	8,1	7,5
TGB15	$7,1 \pm 0,7$	$6,5 \pm 1,2$	7,2	6,7

Tabela 16: Valores calculados dos índices de refração não-linear dos vidros teluritos e seus correspondentes teóricos (n_2^{BGO}).

O indicador de mérito, associado à absorção de dois fótons, foi estimado para cada amostra das famílias de vidros tungstatos e teluritos com o objetivo de verificar seu potencial para aplicações em chaves ópticas. Assim como um limitador óptico, uma chave óptica é ativada a partir de uma intensidade I_{LIM} . Desta intensidade incidente em diante, o feixe óptico é bloqueado, isto é, o material chaveador funciona como um dispositivo do tipo “liga/desliga”, como visto na figura 49.

O parâmetro T de cada vidro é visto na figura 50, onde a linha tracejada indica o limite do mesmo nos acopladores não-lineares ($T < 0,5$), a linha sólida indica o limite de T nas chaves do tipo NDFG ($T < 2$), e a linha pontilhada indica o limite de T nos dispositivos com configuração do tipo Fabry-Perot ($T < 1$).

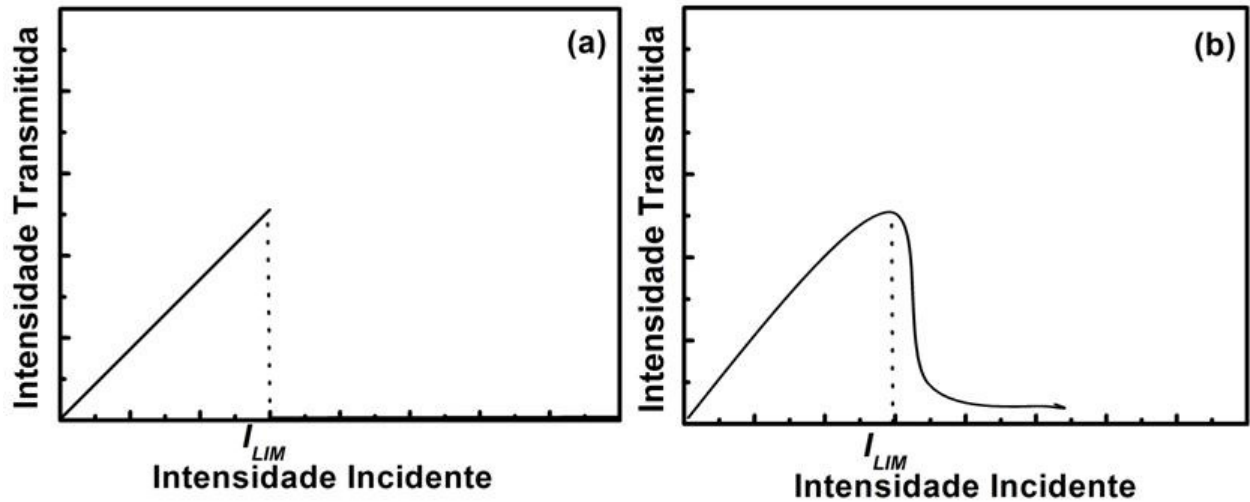


Figura 49: Comportamento de um chaveador óptico ideal (a) e real (b).

A partir da figura 50, concluiu-se que os vidros tungstatos-chumbo-fosfatados e os vidros teluritos, que contêm óxido de bismuto, são bons candidatos a serem usados como dispositivos totalmente ópticos na região do infravermelho próximo, pois apresentam altas não-linearidades

refrativas aliadas a coeficientes de absorção não-linear pequenos, o que é refletido nos baixos valores obtidos para T , exigidos para que um material possa ser usado em chaves ópticas.

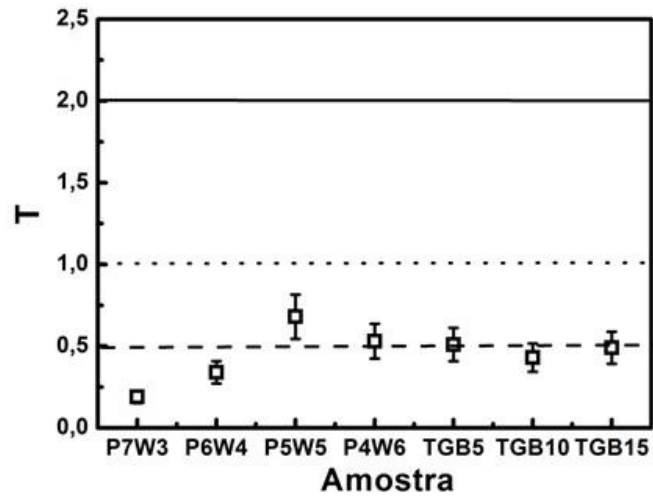


Figura 50: Parâmetro T associado ao indicador de mérito dos vidros tungstato e telurito. O erro relacionado a cada ponto na figura corresponde a 20% (devido ao erro estimado nos valores de n_2 para os vidros), mas T ainda é menor (pois a absorção não-linear dos vidros deve ser bem menor que seus valores apenas estimados).

Conclusões & Perspectivas

Quanto aos materiais estudados neste trabalho, e às suas propriedades ópticas não-lineares de terceira ordem, são expostas as conclusões abaixo.

- Colóides contendo nanopartículas (NPs) de níquel dispersas em isopropanol:
 - Os colóides apresentaram um índice de refração não-linear até 10 vezes maior que o do tolueno no visível;
 - A presença do níquel foi responsável pelo comportamento não-linear tanto da refração quanto da absorção, já que o isopropanol puro não apresenta não-linearidade significativa;
 - A absorção não-linear dos colóides (inversão do sinal da absorção, a qual passou de absorção de dois fótons para saturada) foi fortemente influenciada pelo tamanho das NPs metálicas, e tal comportamento pôde ser explicado pelo modelo teórico que leva em conta a dependência do fator de campo local com o raio das NPs;
 - Como perspectiva pretende-se fabricar NPs de tamanhos distintos dos usados neste trabalho para se afirmar em definitivo que o modelo de Hache *et al* se aplica ao nosso caso e a partículas metálicas em geral;
 - Devido à magnitude muito elevada do coeficiente de absorção não-linear do colóide contendo NPs de maior raio ($|\alpha_2| = 96,5 \text{ cm/GW}$), considerando que o mesmo não foi afetado por efeitos térmicos nem contribuições de ordem superior da susceptibilidade não-linear, o material é promissor para aplicações em óptica não-linear no regime de picossegundos.
- Colóides contendo NPs de maghemita dispersas em tolueno:
 - O índice de refração não-linear dos colóides foi afetado pela presença do óxido de ferro a concentrações distintas;
 - A partir do modelo de Maxwell-Garnett foi possível determinar o n_2 de uma única nanopartícula de maghemita, e sua magnitude foi 10 vezes maior que em NPs de prata;
 - Os colóides se comportaram como meios desfocalizadores e sua absorção de dois fótons e refração não-lineares, devidos a contribuições eletrônicas, possibilita o uso de NPs de maghemita em filmes ou materiais estendidos (tipo bulk) para aplicações em fotônica;
 - Como perspectiva pretende-se analisar a refração e a absorção não-lineares dos colóides através da técnica de *Z-scan* usando-se um *laser* de comprimento de onda sintonizável (que varre o espectro no visível fazendo uso de soluções de corantes), com o objetivo de se confirmar se a absorção linear

associada a transições $3d-3d$, a excitações de pares Fe^{3+} e à transferência de carga nas ligações Fe-O, entre 400 nm e 600 nm, é responsável pelo aumento ressonante de $\chi^{(3)}$.

- Filmes finos:

- O filme germanato dopado com NPs de ouro (Au: PGO) apresentou um n_2 4 ordens de grandeza maior que no CS_2 (em 532 nm). O seu coeficiente de absorção de dois fótons elevado permite o uso do filme em óptica não-linear como limitador óptico na região do visível, e seu indicador de mérito possibilita seu uso em dispositivos do tipo NDFG;

- O filme Au: PGO teve um tempo de resposta < 100 fs e sua alta não-linearidade refrativa, observada também em 800 nm, é devida às NPs de ouro, já que o filme PGO amorfo sozinho não apresentou não-linearidade significativa;

- O n_2 do filme BWT, com concentrações relativamente baixas dos óxidos de tungstênio e bismuto em relação ao óxido de telúrio, foi 1000 vezes maior que no CS_2 (em 800 nm) - mesmo na ausência de NPs, havendo possibilidade de aplicação do mesmo como dispositivo óptico do tipo NDFG. Aumentado a quantidade de Bi_2O_3 e WO_3 , seu indicador de mérito deve melhorar ainda mais.

- Vidros fotônicos:

- Valores de α_2 e das seções de choque de absorção foram obtidos para vitrocerâmicas contendo nanocristais de NaNbO_3 , em diferentes comprimentos de onda, e para vidros GB (de composição $\text{GeO}_2 - \text{Bi}_2\text{O}_3$), em 532 nm. No caso dos vidros GB, foi possível realizar medidas em um regime especial de nanossegundos a fim de se determinar σ_{ESA} ;

- Apenas considerando, no regime de nanossegundos, a contribuição da absorção de estado excitado na não-linearidade das vitrocerâmicas e dos vidros GB, foi possível obter ajustes teóricos das curvas de limitação óptica desses materiais;

- Os fatores de preenchimento das vitrocerâmicas desempenharam um papel fundamental no comportamento das amostras face à absorção de dois fótons;

- A presença de Bi_2O_3 influenciou a não-linearidade dos vidros GB e os seus coeficientes de absorção de dois fótons ($\alpha_2 > 1$ cm/GW) foi até 10 vezes maior que os medidos nas vitrocerâmicas e em vidros fluorofosfatados. Isso implica a sua aplicação em limitação óptica (em 532 nm) nos regimes de pico e nanossegundos.

- O tempo de resposta dos vidros GB foi menor que nos vidros à base de PbO-BiO-GaO e nos vidros à base de Bi₂O₃-ZnO-B₂O₃, ou seja, os vidros GB respondem mais rápido no infravermelho próximo que essas duas últimas famílias de vidros citadas.
- As não-linearidades refrativas, na região do infravermelho próximo, dos vidros tungstato-chumbo-fosfatados e dos vidros teluritos (TGB) dependem das concentrações respectivas de óxidos de tungstênio e bismuto nesses vidros;
- O valor de n_2 medido para cada um dos vidros tungstato e TGB, tanto no regime de pico quanto em fentossegundos, foi de acordo com o índice de refração NL teórico, determinado através do modelo BGO. A alta não-linearidade refrativa desses vidros, aliada ao seu coeficiente de absorção de dois fótons muito pequeno ($\alpha_2 \leq 3 \times 10^{-3}$ cm/GW), os torna bons candidatos a chaveadores ópticos na região do infravermelho próximo;
- As famílias de vidros GB, tungstato e TGB, bem como os filmes finos, tiveram um tempo de resposta ultrarrápido, o que é desejável quando se trata de aplicações fotônicas.

Com relação a propriedades ópticas não-lineares em materiais, outros trabalhos podem ser desenvolvidos no futuro explorando-se:

- Efeitos transversais não-lineares sob novas condições de intensidades em novos materiais (como a propagação de sólitons temporais e espaciais);
- Efeitos de ordem superior (interferência entre fenômenos de terceira e quinta ordem, por exemplo), que podem ser verificados para um material quando, a partir de suas curvas de *Z-scan* a intensidades I_0 diferentes, a razão $\Delta T_{p-v} / I_0$ (ΔT_{p-v} sendo a diferença entre as transmitâncias do pico e do vale na curva refrativa da varredura *Z*) não se mantém constante.

Participações em Congressos & Publicações

- Artigos publicados, submetidos e em preparação:

- T. R. Oliveira, L. de S. Menezes, Cid B. de Araújo e A. A. Lipovskii, *Nonlinear absorption of transparent glass ceramics containing sodium niobate nanocrystals*, Phys. Rev. B **76**, 134207 (2007).
- Tâmara R. Oliveira, Cid B. de Araújo, A. M. Brito-Silva, Alexandre G. Brolo e André Galembeck, *Picosecond third-order nonlinearity of iron oxide nanoparticles dispersed in toluene*, submetido para Opt. Lett.
- Tâmara R. Oliveira, Edilson L. Falcão-Filho, Cid B. de Araújo, Davinson M. da Silva e Luciana R. P. Kassab, *Ultrafast nonlinearity of PbO-GeO₂ films with gold nanoparticles at 532 and 800 nm*, submetido para Opt. Lett.
- T. R. Oliveira, K. Fedus, D. Manzani, E. L. Falcão-Filho, G. Boudebs, Cid B. de Araújo e Y. Messaddeq, *Near- infrared Kerr nonlinearity of Pb(PO₃)₂- WO₃ glasses*, submetido ao J. Appl. Phys.
- Tâmara R. Oliveira, Davinson M. da Silva, Edilson L. Falcão-Filho, Luciana R. P. Kassab e Cid B. de Araújo, *Large third-order nonlinearity of TeO₂-WO₃-Bi₂O₃ thin films*, em preparação;
- Tâmara R. Oliveira, Diego S. da Silva, Edilson L. Falcão-Filho, Luciana R. P. Kassab e Cid B. de Araújo, *Nonlinear absorption of GeO₂ - Bi₂O₃ glasses*, em preparação;
- T. R. Oliveira, K. Fedus, D. Manzani, G. Boudebs, Cid B. de Araújo e Y. Messaddeq, *Nonlinear optical properties of TeO₂ – GeO₂ – Bi₂O₃ glasses*, em preparação;
- T. R. Oliveira, L. de S. Menezes, E. L. Falcão-Filho, A. S. L. Gomes, Cid B. de Araújo, K. Sakaguchi, F. P. Mezzapesa, I. C. S. Carvalho e P. G. Kazansky, *Optical limiting behavior of bismuth oxide-based glass in the visible range*, Appl. Phys. Lett. **89**, 211912 (2006).*

* Este trabalho não faz parte desta tese.

Trabalhos apresentados em congressos durante o doutorado:

- Tâmara R. Oliveira, L. de S. Menezes, E. L. Falcão-Filho, A. S. L. Gomes, Cid B. de Araújo, K. Sakaguchi, I. C. S. Carvalho e P. G. Kazansky, *Nonlinear absorption of bismuth oxide-based glasses in the nanosecond regime: contribution of free-carriers*, XXIV Encontro de Físicos do Norte e Nordeste, João Pessoa, PB, de 25 a 28 de outubro de 2006.
- T. R. Oliveira, L. de S. Menezes, Cid B. de Araújo, G. S. Maciel e A. A. Lipovskii, *Nonlinear absorption of transparent glass-ceramics containing sodium niobate nanocrystals*, XXX Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, São Lourenço, MG, de 7 a 11 de maio de 2007.
- T. R. Oliveira, L. de S. Menezes, Cid B. de Araújo e A. A. Lipovskii, *Nonlinear Absorption in Glass-Ceramics Containing Sodium Niobate Nanocrystals*, Frontiers in Optics (91st Optical Society of America Annual Meeting), San Jose, CA, de 16 a 20 de setembro de 2007.
- T. R. Oliveira, G. Barros, A. Galembeck, Cid B. de Araújo e L. A. Gómez, *Nonlinear Optical Properties of Nickel Colloids*, XXXII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, Águas de Lindóia, SP, de 11 a 15 de maio de 2009.
- Tâmara R. Oliveira, Gemima Barros, André Galembeck, Luis A. Gómez e Cid B. de Araújo, *Third-Order Nonlinearity of Nickel Nanocolloids*, Frontiers in Optics (93rd Optical Society of America Annual Meeting), San Jose, CA, de 11 a 15 de outubro de 2009.
- Tâmara R. Oliveira, A. M. Brito-Silva, André Galembeck, Cid B. de Araújo e Alexandre G. Brolo, *Optical Nonlinearity of Iron Oxide Nanoparticles in the Picosecond Regime*, XXXIII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, Águas de Lindóia, SP, de 10 a 14 de maio de 2010.
- D. M. da Silva, L. R. P. Kassab, Tâmara R. Oliveira, E. L. Falcão-Filho e Cid B. de Araújo, *Third-order optical nonlinear characterization of amorphous PbO-GeO₂ films containing gold and silver nanoparticles*, 17th International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials (ISMANAM), Zurique, Suíça, de 4 a 9 de julho de 2010.

- Tâmara R. Oliveira, Davinson M. da Silva, E. L. Falcão-Filho, L. R. P. Kassab e Cid B. de Araújo, *Nonlinear Spectroscopy of Lead-Germanium Oxide Amorphous Films With Gold Nanoparticles*, a ser apresentado no Latin America Optics and Photonics Conference (LAOP), Recife, PE, de 27 a 30 de setembro de 2010.

Apêndices

A: Determinação do Diâmetro do Feixe Óptico: *Knife-Edge Technique* [Siegman, 1991]

A técnica da “borda de faca” (*knife edge technique*) permite a determinação experimental do diâmetro mínimo (cintura mínima) de um feixe óptico. A partir deste diâmetro ($2w_0$), é possível se calcular o parâmetro confocal (z_0) da lente de focalização. A figura A1 ilustra o esquema experimental usado para encontrar a cintura mínima do feixe.

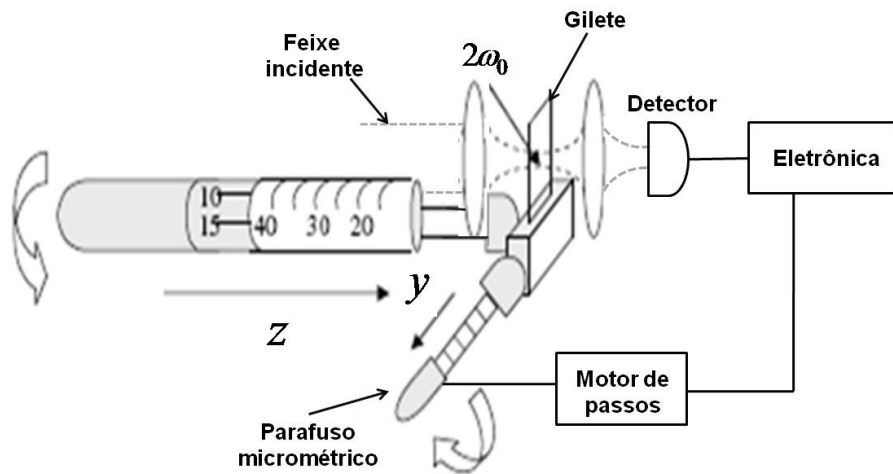


Figura A1: Determinação do diâmetro mínimo do feixe óptico. Para cada posição z do parafuso milimétrico, fez-se uma varredura da gilete na frente do feixe, ao longo da direção y , até que a posição z onde se verificasse a cintura mínima fosse encontrada.

A figura A2 mostra os dados experimentais correspondentes à posição z onde se mediu o diâmetro mínimo do feixe antes das medidas de *Z-scan* dos colóides de $\gamma - F_2O_3$.

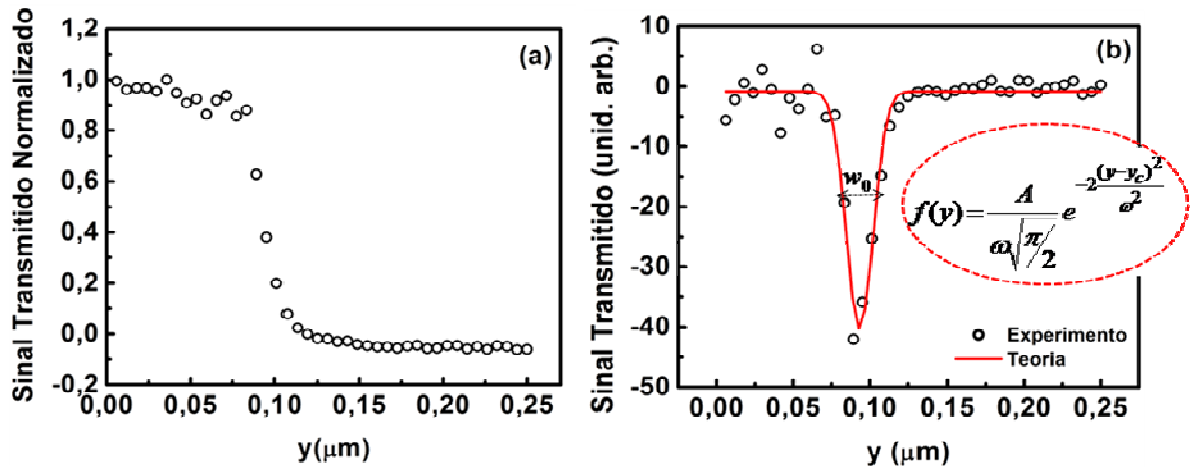


Figura A2: Sinal coletado pelo detector variando-se a posição y do parafuso micrométrico na posição da cintura mínima do feixe (a) e ajuste teórico a partir da diferenciação do sinal anterior, que dá o valor de ω , a partir do qual se calcula w_0 (b).

A figura A2(a) mostra os dados lidos via placa GPIB e a figura A2(b) foi obtida diferenciando-se o gráfico da anterior. O ajuste teórico aos pontos experimentais da figura A2(b) foi feito pela equação em destaque na figura. Considerando um feixe gaussiano, definindo a amplitude

$$f_m = \frac{A}{\omega\sqrt{\pi/2}} \text{ e fazendo } d = (y - y_c) \text{ esta equação pode ser usada para se encontrar o raio da}$$

cintura mínima do feixe, como visto na figura A3, a partir da do caçulo do parâmetro d .

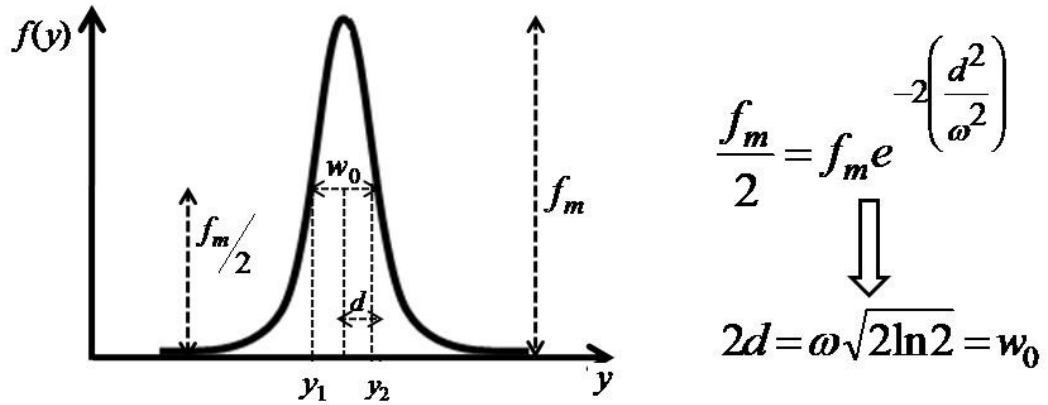


Figura A3: Feixe gaussiano e seus parâmetros, relacionados ao raio do feixe óptico.

O raio da cintura mínima do feixe é $w_0 \cong 2d$. Assim, conhecendo-se ω (obtido pelo ajuste teórico visto na figura A2(b), calcula-se o diâmetro do feixe ($2w_0$) e o parâmetro confocal, dado por:

$$z_0 = \frac{n_0 \pi w_0^2}{\lambda}, \quad (\text{A.1})$$

onde n_0 é o índice de refração do meio (neste caso, o ar, com $n_0 = 1$) e λ é o comprimento de onda do *laser*.

No caso da figura A2, encontrou-se $\omega = 17 \mu m$ e calculou-se $w_0 \cong 20 \mu m$. Esse valor foi comparado ao obtido usando o ajuste teórico à curva do *Z-scan* do tolueno ($w_0^{Z-scan(teor)} \cong 19 \mu m$) e ao valor medido a partir dos próprios dados experimentais desta curva ($w_0^{Z-scan(exp)} \cong 21 \mu m$).

B: Tratamento da Relação Sinal/Ruído pelo *Lock-in* nos Experimentos de Chave Kerr

Durante o experimento de chave Kerr, pode estar presente um ruído no feixe forte (modulado pelo *chopper* com uma frequência f_C) e no feixe fraco, isto é, o ruído está associado, por exemplo, ao espalhamento linear que pode haver na amostra. A intensidade do ruído é proporcional a:

$$\left| \vec{\delta E}_R + \vec{E}_r \right|^2 = \left| \vec{E}_r \right|^2 + 2 \operatorname{Re} \left(\vec{E}_r \cdot \vec{\delta E}_R^* \right) + \left| \vec{\delta E}_R \right|^2, \quad (\text{B.1})$$

onde $\vec{\delta E}_R$ é a variação do campo no feixe forte relacionada ao ruído e $\vec{E}_r$ é o campo de ruído relacionado à fração do feixe fraco transmitida pelo polarizador cruzado. O termo $\left| \vec{\delta E}_r \right|^2$ é desprezível e o termo em destaque na equação (B.1), por ser modulado na frequência f_C , é o termo lido pelo *lock-in* e pode ser escrito por:

$$2 \operatorname{Re} [a_r a(t) e^{-i\omega\tau}] , \quad (\text{B.2})$$

onde τ é o tempo de atraso entre os pulsos dos feixes forte e fraco e a_r e $a(t)$ são as amplitudes de $\vec{E}_r$ e $\vec{\delta E}_R$, respectivamente.

Considera-se agora o sinal Kerr propriamente dito (a fração do campo do feixe fraco transmitida pelo polarizador cruzado e enviada para o *lock-in*) escrito como:

$$\vec{E}_s = \vec{E}_{so} + \vec{\delta E}_{so} , \quad (\text{B.3})$$

onde $\vec{E}_{so}$ deve-se a uma pequena birrefringência local na amostra e $\vec{\delta E}_{so}$ é a perturbação causada pela birrefringência não-linear induzida na amostra pelo feixe forte quando os feixes estão superpostos temporalmente. O fotodetector mede, então, a fração de intensidade do feixe fraco quando os dois feixes estão superpostos, que é proporcional a:

$$\left| \vec{E}_{so} \right|^2 + 2 \operatorname{Re} \left(\vec{E}_{so} \cdot \vec{\delta E}_{so}^* \right)^2 + \left| \vec{\delta E}_{so} \right|^2 . \quad (\text{B.4})$$

O primeiro termo da equação acima é nulo porque apenas o feixe forte é modulado pelo *chopper*. O termo do meio relaciona-se às birrefringências local e induzida na amostra. O último termo relaciona-se à birrefringência não-linear induzida, apenas. Nos experimentos, o polarizador cruzado foi posicionado de forma a minimizar qualquer fração do feixe de prova que pudesse vazar pelo mesmo antes da realização das medidas, o que significa fazer $\vec{E}_{so} \ll \vec{\delta E}_{so}$. Além disso, considerando $\vec{\delta E}_{so} \propto \chi^{(3)} \vec{E}_F \vec{E}_F^* \vec{E}_{so}$ (com $\vec{E}_F$ sendo o campo elétrico do feixe forte), só o último termo da equação (B.4) é significativo de forma que a intensidade transmitida pelo polarizador é proporcional a:

$$\left| \vec{\delta E}_{so} \right|^2 \propto I_F^2 I_s . \quad (\text{B.5})$$

Esta é a mesma dependência observada na equação (60) do capítulo 1. Caso $\vec{E}_{so} \gg \vec{\delta E}_{so}$, a dependência da intensidade transmitida seria linear com a intensidade do feixe forte, pois apenas o termo do meio da equação (B.5) seria considerado.

O ruído é coletado pelo detector junto com o sinal Kerr durante uma medida.

O *lock-in*, por sua vez, funciona da seguinte forma: ele possui um *mixer* que gera um “sinal produto” representado por:

$$S \cos(2\pi f_C t + \varphi) \otimes R \cos(2\pi f_C t) , \quad (\text{B.6})$$

onde o primeiro fator (proporcional a S) é o sinal modulado na frequência do *chopper*. É o termo de entrada. O segundo fator (proporcional a R) é o sinal de referência (é o sinal vindo do próprio *chopper*, o qual é conectado diretamente no *lock-in*). A diferença de fase entre os sinais de entrada e de referência é φ . Definindo $2\pi f_C t + \varphi = a$ e $2\pi f_C t = b$ e fazendo uso da definição $\cos a \cos b = [\cos(a - b) \cos(a + b)] / 2$, a equação (B.6) é reescrita como:

$$\frac{SR}{2} [\cos(\varphi) + \cos(2\pi(2f_C)t + \varphi)] . \quad (\text{B.7})$$

Em um caso ideal, o primeiro termo da equação acima tem $\varphi = 0$ e o segundo termo tem uma frequência $2f_C$. Mas em um caso real, a diferença de fase não é nula e tenta-se minimizá-la o suficiente de forma que o sinal de saída do *lock-in* é dado por:

$$\frac{SR}{2} \cos \varphi . \quad (\text{B.8})$$

Este sinal é obtido porque o *lock-in* utiliza um filtro passa-baixa no domínio de frequências de forma que a largura do filtro ($\Delta f_{lock-in}$) é determinada pela constante de tempo ($\tau_{lock-in}$) a ser selecionada no *lock-in*. Ela determina o quanto estreito é o filtro, jogando fora a banda relacionada ao termo de frequência $2f_C$. Dependendo da intensidade do ruído, fez-se necessário o uso do alto-falante presente na figura 8 do capítulo 1. A figura B1 ilustra a situação aqui descrita.

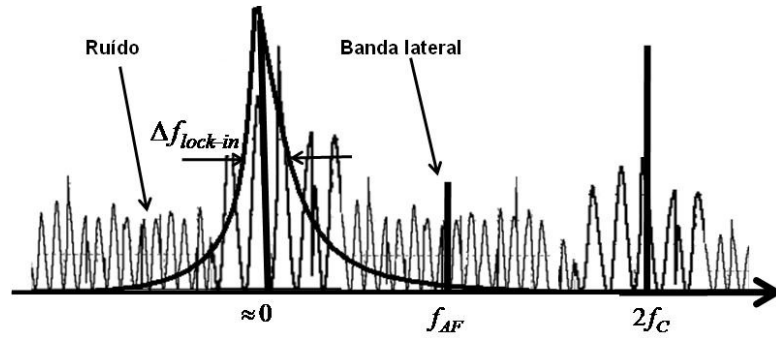


Figura B1: Filtro passa-baixa atuando no domínio das frequências, onde se observa a banda lateral devido à inclusão do alto-falante.

O alto-falante modula o atraso τ dado por $\tau_0 \cos(2\pi f_{AF} t)$. O tempo t é o tempo real, τ_0 é o máximo valor do atraso devido à amplitude de vibração do diafragma do alto-falante e f_{AF} é a frequência do alto-falante. Sua introdução na montagem experimental dá origem a uma banda lateral modulada por f_{AF} , ou seja, esta frequência modula a amplitude do sinal de interferência. O filtro passa-baixa do *lock-in* agora deve desprezar também a banda criada devido a este sinal de interferência e a largura do filtro deve ser tal que:

$$\Delta f_{lock-in} < f_{AF} \quad \text{ou} \quad \frac{1}{\tau_{lock-in}} < f_{AF} . \quad (\text{B.9})$$

A equação (B.9) diz que a frequência do alto-falante a ser usada deverá ser maior que a largura do filtro passa-baixa.

Assim, o alto-falante foi usado para perturbar o atraso τ , modulando o ruído e deslocando-o em relação à frequência do *chopper* de forma que o filtro passa-baixa o pudesse atenuar, melhorando a qualidade do sinal de saída do *lock-in*.

C: Controlador da Linha de Atraso na Montagem da Chave Kerr

Nos experimentos da “chave Kerr”, a linha de atraso foi montada usando-se um translador acoplado a um motor de passos controlado por computador. A figura C1 mostra o esquema eletrônico deste controlador e seu circuito montado.

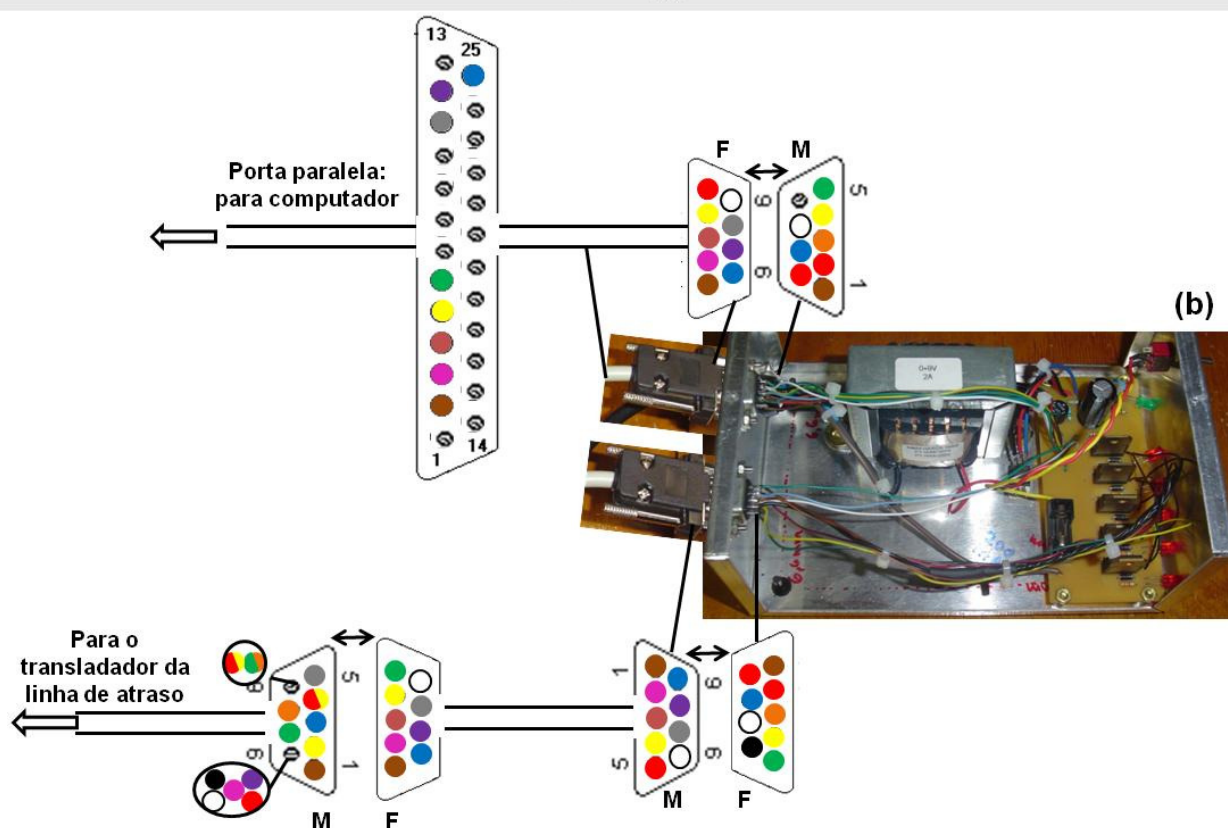
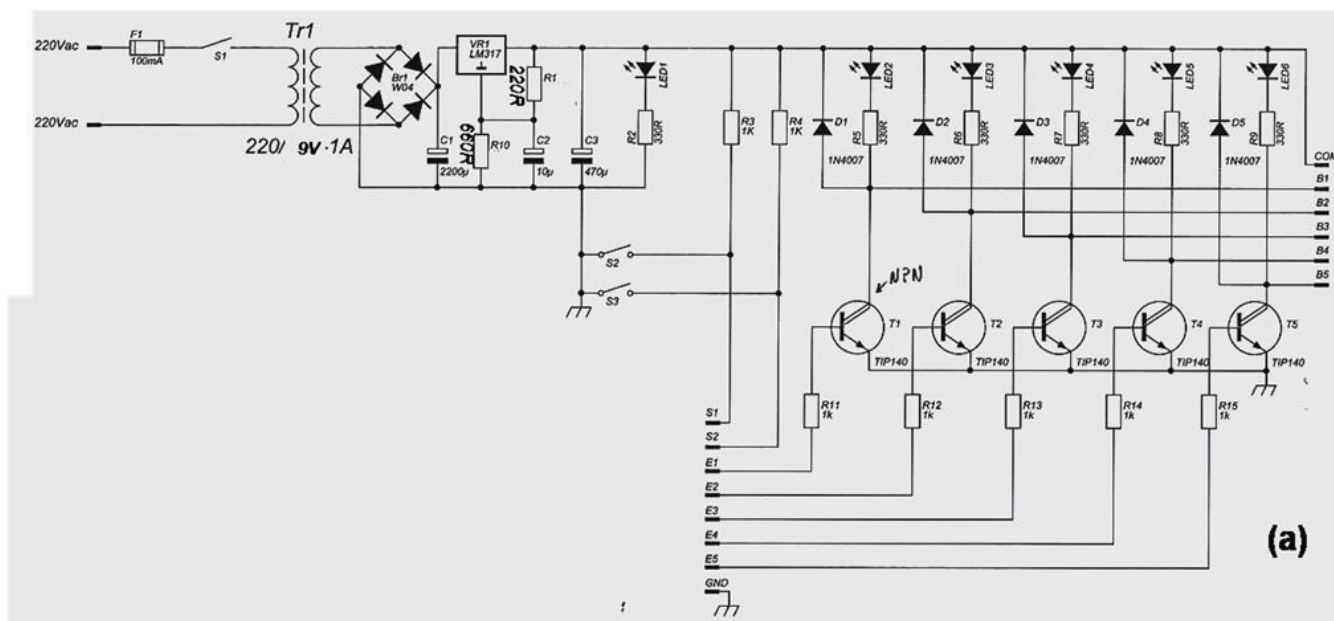


Figura C1: Diagrama do circuito para controlar o motor de passos do translador da linha de atraso (a) e circuito montado mostrando as ligações entre os conectores (b). As cores indicam onde cada fio foi soldado em cada conector.

Referências

- [Agrawal, 1989] G. P. Agrawal, *Nonlinear Fiber Optics*, 1^a Ed. (Academic Press, NY, 1989).
- [Akhmanov, 1969] S. A. Akhmanov, A. P. Sukhorukov e A. S. Chirkin, *Modulated Electromagnetic Waves in Nonlinear Dispersive Media*, Sov. Phys. JETP **28**, 748 (1969).
- [Albrecht, 1992] H.-St. Albrecht, P. Heist, J. Kleinschmidt, D. van Lap e T. Schröder, *Measurement of Ultraviolet Femtosecond Pulses Using the Optical Kerr Effect*, Appl. Phys. B **55**, 362 (1992).
- [Alencar, 2006] M. A. R. C. Alencar e C. B. de Araújo, *Conical diffraction instability due to cross-phase modulation in Kerr media*, J. Opt. Soc. Am. B. **23**, 302 (2006).
- [Alivisatos, 2001] P. Alivisatos, *Nanocrystals: The Shape of Things to Come*, www.lbl.gov (2001).
- [Almeida, 2010] E. Almeida, L. de S. Menezes, C. B. de Araújo e A. A. Lipvoskii, *Luminescence properties and optical dephasing in a glass-ceramic containing sodium-niobate nanocrystals*, submetido para Phys. Rev. B (2010).
- [Ando, 1995] M. Ando, K. Kadono, M. Haruta, T. Sakaguchi e M. Miya, *Large third-order optical nonlinearities in transition-metal oxides*, Nature **374**, 625 (1995).
- [Bandoli, 1996] G. Bandoli, D. Barecca, E. Brescacin, G. A. Rizzi e E. Tondello, *Pure and mixed phase Bi₂O₃ thin films obtained by metal organic chemical vapor deposition*, Chem. Vap. Depos. **2/9**, 238 (1996).
- [Banfi, 1998] G. Banfi, V. Degiorgio e D. Richard, *Nonlinear optical properties of semiconductor nanocrystals*, Advances in Physics **47**, 447 (1998).
- [Boling, 1978] N. L. Boling, A. J. Glass e A. Owyong, *Empirical Relationships for Predicting Nonlinear Refractive Index Changes in Optical Solids*, IEEE J. Quantum Electron. **14**, 601 (1978).
- [Borrelli, 1971] N. F. Borrelli e M. M. Layton, *Dielectric and optical properties of transparent ferroelectric glass-ceramic systems*, J. Non-Cryst. Solids **6**, 197 (1971).
- [Bosco, 2003] C. A. C. Bosco, E. L. Falcão-Filho, G. S. Maciel, L. H. Acioli, C. B. de Araújo, A. A. Lipvoskii e D. K. Tagantsev, *Near infrared nonlinear properties of a glass-ceramic containing sodium niobate nanocrystals*, J. Appl. Phys. **94**, 6223 (2003).
- [Boudebs, 2009] G. Boudebs e K. Fedus, *Absolute measurement of the nonlinear refractive índices of reference materials*, J. Appl. Phys. **105**, 103106 (2009).
- [Boyd, 2003] R. W. Boyd, *Nonlinear Optics*, 2^a Ed. (Academic Press, NY, 2003).
- [Carreño, 2002] N. L. V. Carreño, *Síntese, caracterização e estudo das propriedades catalíticas e magnéticas de nanopartículas de Ni dispersas em matriz mesoporosa de SiO₂*, Quim. Nova **25**, 935 (2002).

[Cherukulappurath, 2005] S. Cherukulappurath, J. L. Godet e G. Boudebs, *Higher Order Coefficient Measurements in Nonlinear Absorption Process*, J. Nonlinear Opt. Phys. Mater. **14**, 49 (2005).

[Couris, 2003] S. Couris, M. Renard, O. Faucher, B. Lavorel, R. Chaux, E. Koudoumas e X. Michaut, *An experimental investigation of the nonlinear refractive index (n_2) of carbon disulfide and toluene by spectral shearing interferometry and z-scan techniques*, Chem. Phys. Lett. **369**, 318 (2003).

[da Silva, 2008] E. C. da Silva, M. G. A. da Silva, S. M. P. Meneghetti, G. Machado, M. A. R. C. Alencar, J. M. Hickmann e M. R. Meneghetti, *Synthesis of colloids based on gold nanoparticles dispersed in castor oil*, J. Nanopart. Res. **10**, 201 (2008).

[da Silva, 2010] D. M. da Silva, L. R. P. Kassab, J. R. Martinelli e C. B. de Araújo, *Production and characterization of rf-sputtered PbO-GeO₂ amorphous thin films containing silver and gold nanoparticles*, J. Non-Cryst. Solids, aceito para publicação (2010).

[de Araújo, 2005] C. B. de Araújo, E. L. Falcão-Filho, A. Humeau, D. Guichaoua, G. Boudebs e L. R. P. Kassab, *Picosecond third-order nonlinearity of lead-oxide glasses in the infrared*, Appl. Phys. Lett. **87**, 221094 (2005).

[de Araújo, 2007] C. B. de Araújo, A. Humeau, G. Boudebs, V. D. Del Cacho e L. R. P. Kassab, *Giant third-order nonlinearity of lead and germanium based films in the visible and in the infrared*, J. Appl. Phys. **101**, 066103 (2007).

[DeLong, 1989] K. W. DeLong, K. B. Rochford, G. I. Stegman, *Effect of two-photon absorption on all-optical guided-wave devices*, Appl. Phys. Lett. **55**, 1823 (1989).

[De Salvo, 1996] R. DeSalvo, A. A. Said, D. J. Hagan, E. W. Van Stryland e M. Sheik-Bahae, *Infrared to Ultraviolet Measurements of Two-Photon Absorption and n_2 in Wide Bandgap Solids*, IEEE J. Quantum Electron. **32**, 1324 (1996).

[dos Santos, 2009] F. E. P. dos Santos, C. B. de Araújo, A. S. L. Gomes, K. Fedus, G. Boudebs, D. Manzani e Y. Messaddeq, *Nonresonant third-order nonlinear properties of NaPO₃-WO₃-Bi₂O₃ glasses in the near infrared*, J. Appl. Phys. **106**, 063507 (2009).

[Drachev, 2004] V. P. Drachev, A. K. Buin, H. Nakotte e V. M. Shalaev, *Size Dependent $\chi^{(3)}$ for Conduction Electrons in Ag Nanoparticles*, Nano Lett. **4**, 1535 (2004).

[Duguay, 1969] M. A. Duguay e J. W. Hansen, *An ultrafast light gate*, App. Phys. Lett. **15**, 192 (1969).

[Falcão-Filho, 2004a] E. L. Falcão-Filho, C. B. de Araújo, C. A. C. Bosco, L. H. Acioli, G. Poirier, Y. Messaddeq, G. Boudebs e M. Poulain, *Nonlinear optical properties of tungstaste fluorophosphate glasses*, J. Appl. Phys. **96**, 2525 (2004).

[Falcão-Filho, 2004b] E. L. Falcão-Filho, C. A. C. Bosco, G. S. Maciel, L. H. Acioli, C. B. de Araújo, A. A. Lipvskii e D. K. Tagantsev, *Third-order optical nonlinearity of transparent glass ceramic containing sodium niobate nanocrystals*, Phys. Rev. B **69**, 134204 (2004).

- [Falcão-Filho, 2005] E. L. Falcão-Filho, C. B. de Araújo, A. Galembeck, M. M. Oliveira e A. J. G. Zarbin, *Nonlinear susceptibility of colloids consisting of silver nanoparticles in carbon disulfide*, J. Opt. Soc. Am. B **22**, 2444 (2005).
- [Falcão-Filho, 2007] E. L. Falcão-Filho, Cid B. de Araújo e J. J. Rodrigues Jr., *High-order nonlinearities of aqueous colloids containing silver nanoparticles*, J. Opt. Soc. Am. B **24**, 2948 (2007).
- [Fiévet, 1989] F. Fiévet, J. P. Lagier e M. Figiarg, *Preparing monodispersed metal powders in micrometer and submicrometer sizes by polyol process*, Mat. Reseach Bulletin **32/33**, 29 (1989).
- [Fonseca, 2002] F. C. Fonseca, G. F. Goya, R. F. Jardim, R. Muccillo, N. L. V. Carreño, E. Longo e E. R. Leite, *Superparamagnetism and magnetic properties of Ni nanoparticles embedded in SiO₂*, Phys. Rev. B **66**, 104406 (2002).
- [Fukazawa, 1993] M. Fukazawa, H. Matuzaki e K. Hara, *Humidity- and gas-sensing properties with an Fe₂O₃ film sputtered on a porous Al₂O₃ film*, Sensors and Actuators B **14**, 521 (1993).
- [Ganeev, 2001] R. A. Ganeev, A. I. Rysanyansky, S. R. Kamalov, M. K. Kodirov e T. Usmanov, *Nonlinear susceptibilities, absorption coefficients and refractive indices of colloidal metals*, J. Phys. D **34**, 1602 (2001).
- [Ganeev, 2005] R. A. Ganeev, M. Baba, A. I. Rysanyansky, M. Suzuki e H. Kuroda, *Laser ablation of GaAs in liquids: structural, optical and nonlinear characteristics of colloidal solutions*, Appl. Phys. B **80**, 595 (2005).
- [Goliz, 2000] E. P. Goliz, *Lead bismuth gallium oxide glasses for optoelectronics and optical fiber techniques*, Proc. SPIE The Int. Soc. Opt. Eng. **4239**, 23 (2000).
- [Gomes, 2007a] A. S. L. Gomes, E. L. Falcão-Filho, C. B. de Araújo, D. Rativa e R. E. de Araújo, *Thermally managed eclipse Z-scan*, Optics Express **15**, 1712 (2007).
- [Gomes, 2007b] A. S. L. Gomes, E. L. Falcão-Filho, C. B. de Araújo, D. Rativa, R. E. de Araújo, K. Sakaguchi, F. P. Mezzapesa, I. C. S. Carvalho e P. G. Kazansky, *Third-order nonlinear optical prperties of bismuth-borate glasses measured by conventional and thermally managed eclipse Zscan*, J. Appl. Phys. **101**, 033115 (2007).
- [Gómez, 2006] L. A. Gómez, C. B. de Araújo, D. N. Messias, L. Misoguti, S. C. Zílio, M. Nalin e Y. Messaddeq, *Nonresonant third-order nonlinearity of antimony glasses at telecom wavelengths*, J. Appl. Phys. **100**, 116105 (2006).
- [Gómez, 2007a] L. A. Gómez, Cid B. de Araújo, L. M. Rossi, S. H. Masunaga e R. F. Jardim, *Third-order nonlinearity of nickel oxide nanoparticles in toluene*, Opt. Lett. **32**, 1435 (2007).
- [Gómez, 2007b] L. A. Gómez, Cid B. de Araújo, A. M. Brito Silva e André Galembeck, *Influence of stabilizing agents on the nonlinear susceptibility of silver nanoparticles*, J. Opt. Soc. Am. B **24**, 2136 (2007).
- [Gómez, 2008a] L. A. Gómez, C. B. de Araújo, A. M. Brito-Silva e A. Galembeck, *Solvent effects on the linear and nonlinear optical response of silver nanoparticles*, Appl. Phys. B **92**, 61 (2008).

- [Gómez, 2008b] L. A. Gómez, F. E. P. dos Santos, A. S. L. Gomes, C. B. de Araújo, L. R. P. Kassab e W. G. Hora, *Near-infrared third-order nonlinearity of PbO-GeO₂ films containing Cu e CuO₂ nanoparticles*, Appl. Phys. Lett. **92**, 141916 (2008).
- [Gómez, 2009] L. A. Gómez, C. B. de Araújo, R. Putvinskis, S. H. Messaddeq, Y. Ledemi e Y. Messaddeq, *Nonlinear optical properties of antimony-germanium-sulfur glasses at 1560 nm*, Appl. Phys. B **94**, 499 (2009).
- [Hache, 1988] F. Hache, D. Ricard, C. Flytzanis e U. Kreibig, *The Optical Kerr Effect in Small Metal Particles and Metal Colloids: The Case of Gold*, App. Phys. A **47**, 347 (1988).
- [Harter, 1984] D. J. Harter, M. L. Shande Y. B. Band, *Power/energy limiter using reverse saturable absorption*, J. Appl. Phys. **56**, 865 (1984).
- [He, 2005] Y. P. He, Y. M. Miao, C. R. Li, S. Q. Wang, L. Cao, S. S. Xie, G. Z. Yang, B. S. Zou e C. Burda, *Size and structure effect on optical transitions of iron oxide nanocrystals*, Phys. Rev. B **71**, 125411 (2005).
- [Hickmann, 1991] J. M. Hickman, *Propagação Não Linear de Pulsos Óticos em Fibras e Vidros Dopados com Semicondutores*, Tese de Doutorado (UFPE, 1991).
- [Hyeon, 2001] T. Hyeon, S. S. Lee, J. Park, Y. Chung e H. B. Na, *Synthesis of Highly Crystalline and Monodisperse Maghemite Nanocrystallites without a Size-Selection Process*, J. Am. Chem. Soc. **123**, 127985 (2001).
- [Irudayaraji, 2007] J. Irudayaraji, *Gold nanoparticles may pan out as tool for cancer diagnosis*, <http://www.physorg.com/news105108545.html> (2007).
- [Iwakoshi, 2005] A. Iwakoshi, T. Nanke e T. Kobayashi, *Coating Materials Containing Gold Nanoparticles*, Gold Bulletin **38**, 107 (2005).
- [Kassab, 2009] L. R. P. Kassab, D. S. da Silva, R. de Almeida e C. B. de Araújo, *Photoluminescence enhancement by gold nanoparticles in Eu³⁺ doped GeO₂-Bi₂O₃ glasses*, Appl. Phys. Lett. **94**, 101912 (2009).
- [Karavanskii, 2004] V. A. Karavanskii, A. V. Simakin, V. I. Krasovskii e P. V. Ivanchenko, *Nonlinear optical properties of colloidal silver nanoparticles produced by laser ablation in liquids*, Quantum Electronics **34**, 644 (2004).
- [Kolesik, 2004] M. Kolesik, E. M. Wright e J. V. Moloney, *Dynamic Nonlinear X Waves for Femtosecond Pulse Propagation in Water*, Phys. Rev. Lett. **92**, 253901 (2004).
- [Krauss, 1994] T. D. Krauss e F. W. Wise, *Femtosecond measurement of nonlinear absorption and refraction in CdS, ZnSe, and ZnS*, Appl. Phys. Lett. **65**, 1739 (1994).
- [Leontie, 2006] L. Leontie, *Optical properties of bismuth oxide thin films prepared by reactive magnetron sputtering*, J. Optoelectron. Adv. Materials **8**, 1221 (2006).

- [Li, 2005] Q. Li, C. Liu, Z. Liu e Q. Gong, *Broadband optical limiting and two-photon absorption properties of colloidal GaAs nanocrystals*, Opt. Express **13**, 1833 (2005).
- [Lipvoskii, 2003] A. A. Lipvoskii, D. K. Tagantsev, B. V. Tatarintsev e A. A. Vetrov, *The origin of electrooptical sensitivity of glassy materials: crystal motifs in glasses*, J. Non-Cryst. Solids **318**, 268 (2003).
- [Luo, 2006] Y. Luo, J. Zhang, J. Sun, S. Lu e X. Wang, *Spectroscopic properties of tungsten-tellurite glasses doped with Er^{3+} ions at different concentrations*, Opt. Mater. **28**, 255 (2006).
- [Ma, 1991] H. Ma, A. S. L. Gomes e C. B. de Araújo, *Measurement of nondegenerate optical nonlinearity using a two-color single beam method*, Appl. Phys. Lett. **59**, 2666 (1991).
- [Ma, 1992] H. Ma, A. S. L. Gomes e C. B. de Araújo, *Infrared nonlinearity of commercial Cd(S,Se) glass composites*, Opt. Commun. **87**, 19 (1992).
- [Ma, 1994] H. Ma e C. B. de Araújo, *Measurements of the trapped-carriers nonlinearity of commercial semiconductor doped glasses*, Opt. Commun. **110**, 627 (1994).
- [Mc Morrow, 1988] D. Mc Morrow, W. T. Lotshaw e G. A. Kenney-Wallace, *Femtosecond Optical Kerr Studies on the Origin of the Nonlinear Responses in Simple Liquids* IEEE J. Quantum Electron. **24**, 443 (1988).
- [Monoz-Martin, 2008] D. Monoz-Martin, H. Fernandez-Navarro, J. Gonzalo, J. Solis, J. L. G. Fierro, C. Domingo e J. V. Garcia-Ramos, *Nonlinear optical susceptibility of multicomponent tellurite thin film glasses*, J. Appl. Phys. **104**, 113510 (2008).
- [Oliveira, 1994] L. C. Oliveira e S. C. Zílio, *Single-beam time-resolved Z-scan measurements of slow absorbers*, Appl. Phys. Lett. **65**, 2121 (1994).
- [Oliveira, 2006] T. R. Oliveira, L. S. de Menezes, E. L. Falcão-Filho, A. S. L. Gomes, C. B. de Araújo, K. Sakaguchi, F. P. Mezzapesa, I. C. S. Carvalho e P. G. Kazansky, *Optical limiting behavior of bismuth oxide-based glass in the visible range*, Appl. Phys. Lett. **89**, 211912 (2006).
- [Ohmori, 2000] T. Ohmori, H. Takahashi, H. Mametsuka e E. Suzuki, *Photocatalytic oxygen evolution on α - Fe_2O_3 films using Fe^{3+} ions as a sacrificial oxidizing agent*, Phys. Chem. Chem. Phys. **2**, 3519 (2000).
- [Poirier, 2002] G. Poirier, C. B. de Araújo, Y. Messaddeq, S. J. L. Ribeiro e M. Poulain, *Tungstate fluorophosphate glasses as optical limiters*, J. Appl. Phys. **91**, 10221 (2002).
- [Poirier, 2005] G. Poirier, M. Poulain, Y. Messaddeq e S. J. L. Ribeiro, *New tungstate fluorophosphate glasses*, J. Non-Cryst. Solids **351**, 293 (2005).
- [Prasad, 1991] P. N. Prasad e D. J. Williams, *Introduction to Nonlinear Effects in Molecules and Polymers* (Wiley & Sons, 1991).
- [Prasad, 2004] P. N. Prasad, *Nanophotonics* (Wiley & Sons, 2004).
- [Prelewitz, 1994] D. F. Prelewitz e T. G. Brown, *Optical limiting and free-carrier dynamics in a periodic semiconductor waveguide*, J. Opt. Soc. Am. **11**, 304 (1994).

- [Rativa, 2007] D. Rativa, R. E. de Araújo, C. B. de Araújo, A. S. L. Gomes e L. R. P. Kassab, *Femtosecond nonlinear optical properties of lead-germanium oxide amorphous films*, Appl. Phys. Lett. **90**, 231906 (2007).
- [Rautian, 1997] S. G. Rautian, *Nonlinear saturation spectroscopy of the degenerate electron gas in spherical metallic particles*, J. Exp. T. Phys. **85**, 451 (1997).
- [Razzari, 2006] L. Razzari, A. Gnoli, M. Righini, A. Dâna e A. Aydinli, *Excited-state dynamics and nonlinear optical response of Ge nanocrystals embedded in sílica matrix* Appl. Phys. Lett. **88**, 181901 (2006).
- [Said, 1992] A. A. Said, M. Sheik-Bahae, D. J. Hagan, T. H. Wei, J. Wang, J. Young e E. W. van Stryland, *Determination of bound-electronic and free-carrier nonlinearities in ZnSe, GaAs, CdTe, and ZnTe*, J. Opt. Soc. Am. B. **9**, 405 (1992).
- [Said, 1994] A. A. Said, C. Wamsley, D. J. Hagan, E. W. van Stryland, B. A. Reinhardt, P. Roderer e A. G. Dillard, *Third- and fifth-order optical nonlinearities in organic materials*, Chem. Phys. Lett. **228**, 646 (1994).
- [Sheik-Bahae, 1990] M. Sheik-Bahae, A. A. Said, T. Wei, D. J. Hagan e E. W. van Stryland, *Sensitive Measurement of Optical Nonlinearities Using a Single Beam*, IEEE J. Quantum Electron. **26**, 760 (1990).
- [Sheik-Bahae, 2000] M. Sheik-Bahae e M. P. Hasselbeck, *OSA Handbook of Optics*, vol. **IV**, cap. 17 (2000).
- [Shen, 1984] Y. R. Shen, *The Principls of Nonlinear Optics* (Wiley & Sons, 1984).
- [Siegman, 1991] A. E. Siegman e T. F. Jhonston Jr., *Choice of Clip Levels for Beam Width Measurements Using Knife-Edge Techniques*, IEEE J. Quantum Electron. **27**, 1098 (1991).
- [Singh, 2008] C. P. Singh, K. S. Bindra, G. M. Bhalerao e S. M. Oak, *Investigation of optical limiting in iron oxide nanoparticles*, Opt. Express **16**, 8440 (2008).
- [Sipe, 1992] J. E. Sipe e R. W. Boyd, *Nonlinear susceptibility of composite optical materials in the Maxwell Garnett model*, Phys. Rev. A **46**, 1614 (1992).
- [Somekawa, 2009] S. Somekawa, Y. Kusumoto, M. Abdulla-Al-Mamun, M. Muruganandham e Y. Horie, *Wet-type Fe₂O₃ solar cell based on Fe₂O₃ films prepared by laser ablation: drastic temperature effect*, Electrochem. Commun. **11**, 2150 (2009).
- [Stegeman, 1997] G. I. Stegeman, *Nonlinear Optics of Organics Molecules and Polymers*, H. S. Nalva e S. Myata Eds., 799 (RC Press, Boca Raton, 1997).
- [Stryland, 1998] E. W. van Stryland e M. Sheik-Bahae em *Characterization Techniques and Tabulations for Organic Nonlinear Materials*, 655 (Marcel Dekker, 1998).
- [Sutherland, 2003] R. L. Sutherland, *Handbook of Nonlinear Optics*, 2^a Ed. (Marcel Dekker, 2003).

- [Tanaka, 2005] K. Tanaka, *Optical nonlinearity in photonic glasses*, J. Mater. Sci.: Mater. Electron. **16**, 633 (2005).
- [Tick, 2000] P. A. Tick, N. F. Borrelli e I. M. Reany, *The relationship between structure and transparency in glass-ceramic materials*, Opt. Materials **15**, 81 (2000).
- [Tutt, 1993] L. W. Tutt e T. F. Boggesss, *A Review of Optical Limiting Mechanisms and Devices Unsing Organics, Fullerenes, Semiconductors and Other Materials*, Prog. Quant. Electr. **17**, 299 (1993).
- [Uchida,1994] K. Uchida, S. Kaneko, S. Omi, C. Hata, H. Tanji, Y. Asahara e A. J. Ikushima, *Optical nonlinearities of a high concentration of small metal particles dispersed in glass: copper and silver particles*, J. Opt. Soc. Am. B **11**, 1236 (1994).
- [Valdez, 2006] E. Valdez, C. B. de Araújo e A. A. Lipovskii, *Second harmonic scattered light from a transparent glass-ceramic containing sodium niobate nanocrystals*, Appl. Phys. Lett. **89**, 031901 (2006).
- [Wang, 1994] J. Wang, M. Sheik-Bahae, A. A. Said, D. J. Hagan e E. W. van Stryland, *Time-Resolved Z-scan Measurements of Optical Nonlinearities*, J. Opt. Soc. Am. B **11**, 1009 (1994).
- [Ward, 2006] M. Ward, *Gold nanoparticles to trap toxins*, <http://news.bbc.co.uk/2/hi/technology/4872188.stm> (2006).
- [Wohlfarth, 2008] C. Wohlfarth, *Refractive Indexes of Pure Liquids and Binary Liquid Mixtures*, (Springer Berlin Heidelberg, 2008).
- [Wright, 1988] E. M. Wright, S. W. Koch, J. E. Ehrlich, C. T. Seaton e G. I. Stegeman, *Semiconductor figure of merit for nonlinear directional couplers*, Appl. Phys. Lett. **52**, 2127 (1988).
- [Xia, 2009] Ch. Xia, Ch. Hu Y. Xiong e N. Wang, *Synthesis of α -Fe₂O₃ hexagons and their magnetic properties*, J. Alloys and Compounds **480**, 970 (2009).
- [Yamane, 2000] M. Yamane e Y. Asahara, *Glasses for Photonics* (Cambridge University Press, 2000).
- [Yoshino, 2004] F. Yoshino, S. Polyakov e G. I. Stegeman, *All-optical multiphoton absorption figures of merit: Polydiacetylene poly (bis para-toluene sulonate) of 2,4-hexadiyne-1,6 diol*, Appl. Phys. Lett. **84**, 5362 (2004).
- [Yu, 1997] B. Yu, C. Zhu, F. Gan, X. Wu, G. Zhang, G. Tang e W. Chen, *Optical nonlinearities of Fe₂O₃ nanoparticles investigated by Z-scan technique*, Opt. Materials **8**, 249 (1997).
- [Yu, 2000] B. Yu, C. Zhu e F. Gan, *Large nonlinear optical properties of Fe₂O₃ nanoparticles*, Physica E **8**, 360 (2000).
- [Yu, 2003a] K. Yu, D. J. Kim, H. S. Chung e H. Liang, *Dispersed rodlike nickel powder synthesized by modified polyol process*, Mat. Lett. **57**, 3992 (2003).

[Yu, 2003b] B. L. You, A. B. Bykov, T. Qiu, P. P. Ho, R. R. Alfano e N. Borrelli, *Femtosecond optical Kerr shutter using lead-bismuth-gallium oxide glass*, Opt. Commun. **215**, 407 (2003).

[Zhao, 1994] W. Zhao e P. Palffy-Muhoray, *Z-Scan measurement of $\chi^{(3)}$ using top-hat beams*, Appl. Phys. Lett. **65**, 673 (1994).

[Zhilin, 2004] A. A. Zhilin, G. T. Petrovsky, V. V. Golubkov, A. A. Lipovskii, D. K. Tagantsev e B. V. Tatarintsev e M. P. Shepilov, *Phase transformations in $\text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O} - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{SiO}_2$ glasses*, J. Non-Cryst. Solids **345&346**, 182 (2004).

[Zou, 1997] B. Zou, W. Huang, M. Y. Han, S. F. Y. Li, X. Wu, Y. Zhang, J. Zhang, P. Wu e R. Wang, *Anomalous Optical Properties and Electron-Phonon Coupling Enhancement in Fe_2O_3 Nanoparticles Coated with a Layer of Stereates*, J. Phys. Chem. Solids **58**, 1315 (1997).