



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Jackson Martins de Souza

**A utilização da técnica de Z-Scan para o estudo
do vidro fosfato PANK dopado com íons Nd^{3+} e
nanocristais de CdS**

UBERLÂNDIA - MG

FEV/2017

JACKSON MARTINS DE SOUZA

**A utilização da técnica de Z-Scan para o estudo
do vidro fosfato PANK dopado com íons Nd^{3+} e
nanocristais de CdS**

Dissertação apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Física do Instituto de
Física da Universidade Federal de
Uberlândia, como parte dos requisitos para a
obtenção do grau de mestre em física

Área de Concentração: Física da Matéria
Condensada

Orientador: Prof. Dr. Acácio Aparecido de
Castro Andrade

Coorientadora: Prof. Dra. Viviane Pilla

UBERLÂNDIA - MG

FEV/2017

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da UFU, MG, Brasil.

S729u
2017 Souza, Jackson Martins de, 1992-
 A utilização da técnica de Z-Scan para o estudo do vidro fosfato
 PANK dopado com íons Nd³⁺ e nanocristais de CdS / Jackson Martins
 de Souza. - 2017.
 121 f. : il.

 Orientador: Acácio Aparecido de Castro Andrade.
 Coorientadora: Viviane Pilla.
 Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia,
 Programa de Pós-Graduação em Física.
 Inclui bibliografia.

 1. Física - Teses. 2. Vidro - Teses. 3. Refração - Teses. I. Andrade,
 Acácio Aparecido de Castro. II. Pilla, Viviane. III. Universidade Federal
 de Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em Física. IV. Título.



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA



JACKSON MARTINS DE SOUZA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Física, do Instituto de Física, da Universidade Federal de Uberlândia, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Física.

Uberlândia, 15 de Fevereiro de 2017.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Acácio Aparecido de Castro Andrade
Instituto de Física- UFU

Prof. Dr. José de los Santos Guerra
Universidade Federal de Uberlândia - UFU

Prof. Dr. Tomaz Catunda
Instituto de Física de São Carlos - USP

*“Ciência sem religião é manca,
religião sem ciência é cega.”*

Albert Einstein

Agradecimentos:

Em primeiro lugar, agradeço a Deus que não somente me permitiu ter chegado a este ponto, mas também me sustentou ao longo de toda a minha carreira acadêmica, me dando forças e condição para continuar mesmo em meio as diversas dificuldades que eu encontrei.

Agradeço a minha mãe Maria do Socorro Martins de Souza e ao meu pai Estevão Telles de Souza Filho, que me apoiaram, incentivaram nos meus estudos e me deram toda a instrução necessária para chegar até este momento com muita luta mas de forma honesta. Agradeço também ao meu irmão Jefferson Martins de Souza e ao meu amigo Renan Maciel que foram pessoas que muito me incentivaram a alcançar este grau acadêmico.

Sou grato ao meu orientador Acácio Aparecido de Castro Andrade, que me aceitou como seu aluno de mestrado e me guiou ao longo de toda a minha pesquisa me ensinando e aconselhando. Também ao grupo GPOTM, que acompanhou toda a minha caminhada, em especial aos professores Sergio Carlos Zilio, Viviane Pilla e Djalmir Nestor Messias que contribuíram significativamente através de longas discussões.

Agradeço também aos professores Noélí Oliveira Dantas e Anielle Christine Almeida Silva pela síntese e participação nas medidas de absorção ótica respectivamente.

Quero reservar esse espaço para citar alguns dos bons frutos que surgiram ao longo de todo o meu mestrado, que foram os amigos que adquiri, Adriano Queiros, Caio E. Oliveira, Estácio, Fernando Costa Basílio, Felipe Lima, Flavia Braga, Dominike Pacine, Jhenifer Naiara Lopes, Joelson e por fim, aquele que não foi só um amigo mas foi um irmão, Jose Carlos, no qual sacrificou muito do seu tempo para ajudar na minha pesquisa.

E por fim, agradeço a CAPES, CNPq e FAPEMG pelo apoio financeiro e concessão das bolsas.

RESUMO

A caracterização de materiais vítreos dopados tem sido uma área importante para o desenvolvimento de tecnologias fotônicas. Porém, com o desenvolvimento da nanociência e a descoberta das propriedades quânticas dos nanocristais, a quantidade de materiais vítreos a serem estudados aumentou de forma abrupta, o qual despertou um forte interesse da comunidade científica visando possíveis aplicações tecnológicas. O presente trabalho tem como objetivo investigar o índice de refração não linear da matriz vítrea a base de fosfato ($\text{P}_2\text{O}_5 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$) dopada com íons de neodímio e nanocristais de CdS. Destaca-se que a pesquisa corresponde à caracterização de uma matriz fosfata pouco conhecida na literatura, com dopantes de categorias distintas, sendo um Terra Rara e um nanocristal, nos quais apresentam picos de absorção próximos. Para a presente caracterização não linear, foi utilizada a técnica de Z-Scan, conhecido na literatura por sua simplicidade e precisão quando comparada com outras técnicas capazes de realizar a mesma medida. Medidas de absorção ótica e tempo de vida também foram feitas, pois fornecem parâmetros lineares para o cálculo das propriedades não lineares. Os resultados mostram que existe uma interação entre os dopantes, capaz de gerar uma variação nos parâmetros lineares e não lineares em estudo.

ABSTRACT

The characterization of doped glasses has been an important area for the development of photonic technologies. However, the development of nanoscience and the discovery of the quantic properties of nanocrystals, increased the number of researches in glass materials with interest in technological applications by the scientific community. This work aims to investigate the nonlinear refractive index of the phosphate glass matrix ($\text{P}_2\text{O}_5 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$) doped with neodymium ions and CdS nanocrystals. This research characterizes a phosphate glass matrix, which is not well known in the literature with different dopants, in this case, rare earths and nanocrystals, which they show similar absorption peaks at ultraviolet. For a non-linear optics characterization was used the Z-Scan technique, known to its simplicity and precision when compared to other techniques. Linear optical measurements were also made, such as optical absorption and lifetime, to calculate of non-linear optics properties. The results show there is an interaction between the dopants, capable of generating a variation in linear and nonlinear optical parameters under study.

Key words: Glasses, phosphate glasses, Rare Earth, Z-Scan, quantum dots, CdS, Nd^{3+} , Polarizability difference.

SUMÁRIO

LISTA DE SÍMBOLOS	x
LISTA DE FIGURAS.....	xii
LISTA DE TABELAS.....	xvi
1 INTRODUÇÃO	16
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA DA ÓTICA NÃO LINEAR.....	21
2.1 Equações de Maxwell	21
2.2 Polarização não-linear.....	24
2.3 Índice de refração não linear devido ao efeito eletrônico	28
3 A TÉCNICA DE Z-SCAN.....	38
3.1 Cintura do feixe	40
3.2 Z-scan fenda fechada e a refração não linear (n_2').....	45
3.2.1 A intensidade e o campo elétrico de um feixe gaussiano	47
3.2.2 Diferença de fase induzida por efeitos não lineares.....	49
3.2.3 Integral de difração e a técnica de Z-scan.....	52
3.3 Z-scan fenda aberta e a absorção não linear (n_2'').....	60
3.4 Z-scan Resolvido no tempo.	63
4 AMOSTRAS ESTUDADAS	67
4.1 Terras Raras	67
4.1.1 O íon TR Nd^{3+}	70
4.2 Nanocristais	71
4.2.1 Nanocristais de CdS	73
4.3 Matrizes vítreas.....	75
4.3.1 Vidros a base de fosfato (PANK)	75

4.4	Síntese das Amostras	77
5	RESULTADOS	80
5.1	Absorção Ótica (AO)	80
5.2	Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	92
5.3	Microscopia Eletrônica de Transmissão	94
5.4	Tempo de Vida e Intensidade de Saturação	96
5.5	Z-scan: Matrizes dopadas com Nd^{3+}	99
5.6	Z-Scan: Matrizes dopadas com nanocristais de CdS	103
5.7	Z-Scan: Matrizes dopadas com Nd^{3+} e CdS	105
6	CONCLUSÃO	109
6.1	Perspectivas para trabalhos futuros.....	110
APÊNDICE A: ABSORÇÃO ÓTICA.....		112
APÊNDICE B: INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER...		115
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS		117

LISTA DE SÍMBOLOS

A = Absorbância

\vec{B} = Indução magnética

c = Velocidade da luz no vácuo

\vec{D} = Campo de deslocamento elétrico

\vec{E} = Campo elétrico

\vec{H} = Campo magnético

h = Constante de Plank

I = Intensidade do Laser

I_s = Intensidade de saturação

\vec{J} = Densidade de corrente

\vec{k} = Vetor de onda

L = Espessura da amostra

N_0 = População total

N_{ex} = População do estado excitado

N_g = População do estado fundamental

n = Índice de refração total

n_0 = Índice de refração linear

n_2 = Índice de refração não linear

n'_2 = Índice de refração não linear (Parte real)

n''_2 = Índice de refração não linear (Parte imaginária)

P = Potência

\vec{p} = Momento dipolar

\vec{r} = Vetor posição

S = Parâmetro de Saturação

T = Transmitância

t = tempo

W = Taxa de bombeio

w = Raio do feixe

z_0 = Ponto de menor raio do feixe

z_c = Parâmetro de Rayleigh (Distância confocal)

$\Delta\alpha$ = Diferença de Polarizabilidade Eletrônica

$\Delta\sigma$ = Diferença da Seção de Choque

σ = Seção de choque de absorção

α = Atenuação linear da intensidade

ε = Permissividade do meio

ε_0 = Permissividade do vácuo

κ_0 = Coeficiente de extinção

λ = Comprimento de onda

ν = Frequência da onda eletromagnética

μ = Permeabilidade magnética do meio

μ_0 = Permeabilidade magnética do vácuo

ρ = Densidade de cargas livres

χ_e = Susceptibilidade elétrica

χ_m = Susceptibilidade magnética

ω = Frequência angular da onda

LISTA DE FIGURAS

Figura 2-1: Sistema energético genérico de 4 níveis, onde as setas indicam a dinâmica simplificada sofrida pelo elétron nas transições de níveis.....	29
Figura 3-1: Superfície gaussiana: A) Modelo tridimensional para intensidade do feixe. B) Vista plana da variação da intensidade do feixe em um modelo gaussiano.	38
Figura 3-2 3.2: Desvio do caminho ótico de um feixe gaussiano: a) Transição de um feixe gaussiano em uma amostra cujo índice de refração independe da intensidade. B) Transição de um feixe gaussiano por uma amostra com índice de refração dependente da intensidade. c) Mudança do caminho ótico gerado por uma lente divergente. Ilustração retirada da referência [9].	39
Figura 3-3: Diagrama do funcionamento da medida do diâmetro do feixe de laser em diferentes posições.....	40
Figura 3-4: Diâmetro do Laser em função da posição.....	41
Figura 3-5: Comportamento parabólico da função $w^2(z)$	43
Figura 3-6: Parábola ajustada sobre o eixo y, ou seja, $z = 0$	44
Figura 3-7: Mudança no caminho ótico de um feixe devido aos efeitos não lineares da amostra	46
Figura 3-8: Diagrama do funcionamento da técnica de Z-scan fenda fechada.....	47
Figura 3-9: Variação de fase gerada na transmissão de uma onda plana por um meio não homogêneo.	50
Figura 3-10: Ilustração da difração de um feixe de luz incidente em um orifício. Ref.[4].	53
Figura 3-11: Curva característica do Z-scan em função da posição. A linha cheia corresponde a curva para uma amostra $n'_2 > 0$, enquanto que a linha tracejada corresponde à medida de uma amostra com $n'_2 > 0$	59

Figura 3-12: Diagrama do funcionamento da técnica Z-scan fenda aberta.	61
Figura 3-13: Ilustração da evolução temporal do sinal de Z-scan para a amostra vítrea PANK dopada com íons de Nd^{3+} onde se tem $n'_2 > 0$	64
Figura 3-14: Diagrama da técnica de Z-scan resolvida no tempo.	66
Figura 4-1: Níveis de energia dos íons TRs juntamente com os valores do comprimento de onda de emissão conhecidos em μm [23].	69
Figura 4-2: Níveis de energia do neodímio a partir do estado fundamental ($^4\text{I}_{9/2}$) até o nível $^2\text{H}_{11/2}$, onde os comprimentos de ondas emitidos estão em μm	70
Figura 4-3: Ilustração da densidade de estado. Adaptado de [30].	72
Figura 4-4: Representação da mudança do <i>Gap</i> de energia em função do tamanho do nanocristal de CdS [28].	74
Figura 4-5: Aspecto da matriz PANK com diferentes concentrações de Nd^{3+}	76
Figura 4-6: Aspecto da matriz PANK com diferentes concentrações de CdS.....	77
Figura 4-7: Influência no tamanho dos nanocristais devida a dopagem feita com os íons formadores.	79
Figura 5-1: Espectro de absorbância da matriz vítrea PANK sem dopante.	81
Figura 5-2: Espectro de absorbância das matrizes PANK dopadas com diferentes concentrações de neodímio, onde temos apenas o intervalo cujo dopante promove alteração no espectro da matriz isolada.....	82
Figura 5-3: Espectro de absorbância da matriz PANK para diferentes concentrações de CdS. A esquerda o espectro de absorbância para baixos comprimento de onda e a direita para grandes comprimentos de onda. Não há variação no espectro de absorbância da matriz em função dos dopantes entre 800 nm e 2500 nm.....	82

Figura 5-4: Decomposição do espectro de absorbância em múltiplas gaussianas para o acompanhamento da translação dos picos de absorção das amostras PANK dopadas com diferentes concentrações de CdS.	83
Figura 5-5: Variação do espectro de absorbância da matriz PANK dopada com 5 wt% Nd ³⁺ para diferentes concentrações de CdS.	85
Figura 5-6: Variação do espectro de absorbância da matriz PANK dopada 1 wt% de CdS para diferentes concentrações de Nd ³⁺	86
Figura 5-7: Variação do espectro de absorbância da matriz PANK dopada 3 wt% de CdS para diferentes concentrações de Nd ³⁺	87
Figura 5-8: Variação da intensidade do feixe ao se propagar em um meio material....	88
Figura 5-9: Coeficiente de absorção da matriz PANK dopada com diferentes concentrações de neodímio ($\lambda=514$).	91
Figura 5-10: Espectro FTIR de comparação da matriz PANK com e sem dopante de Nd ³⁺	93
Figura 5-11: Espectro FTIR de comparação da matriz PANK com e sem dopante de CdS.	94
Figura 5-12: Aparato experimental de microscopia de eletrônica de transmissão.	95
Figura 5-13: Medida de TEM realizada na amostra PANK dopada com 1 CdS wt% e 5 Nd wt%.	96
Figura 5-14: Diagrama do funcionamento do aparato experimental para medição do tempo de vida.	97
Figura 5-15: Sinal do tempo de vida para diferentes concentrações de Nd ³⁺	97
Figura 5-16: Tempo de Vida em função da concentração de íons na matriz.....	98

Figura 5-17: Medidas de Z-scan fenda fechada e aberta feita com a amostra PANK dopada com 5 Nd wt% onde o ajuste teórico para a fenda fechada foi realizado por meio da equação (3.62).	100
Figura 5-18: Variação da amplitude do sinal medido por meio da técnica Z-scan fenda fechada em função da intensidade.	101
Figura 5-19: Gráfico da parte real do índice de refração não linear em função da absorção.	102
Figura 5-20: Diferentes valores para a diferença de polarizabilidade do íon Nd^{3+} em diversos materiais. Figura tirada da referência[13] acrescido do valor medido neste trabalho.	103
Figura 5-21: Z-scan fenda aberta e fenda fechada para a matriz dopada com CdS com intensidade de 90 kW/cm^2 .	104
Figura 5-22: Parte refrativa do índice de refração não linear para a matriz PANK dopada com diferentes concentrações de CdS.	105
Figura 5-23: Variação do índice de refração não linear nas matrizes dopadas com 1 CdS wt% com diferentes concentrações de Nd^{3+} .	106
Figura 5-24: Variação do índice de refração não linear nas matrizes dopadas com 3 CdS wt% com diferentes concentrações de Nd^{3+} .	107
Figura 0-1: Modos normais de vibração para uma molécula hipotética A- X_2 [51].	116

LISTA DE TABELAS

Tabela 2-1: Efeitos óticos relacionados à ordem de polarização. Tabela obtida da ref. [9]	27
Tabela 2: Diâmetro médio dos nanocristais de CdS formados nas amostras sem Nd ³⁺	84
Tabela 3: Valores da absorção ótica α (cm ⁻¹) das matrizes utilizadas com um erro de 5%.	92
Tabela 4: Valores absolutos do n_2' para as amostras analisadas com um erro de até 10%.	108

CAPÍTULO 1

1 INTRODUÇÃO

A óptica pode ser entendida como um ramo da física que estuda a interação da radiação com a matéria [1]. O estudo da óptica como uma metodologia científica só teve início a partir do desenvolvimento da física experimental com Galileu (1564 – 1642). Ao final do século XVII, já eram conhecidos alguns fenômenos ópticos como a Lei de Snell e o Princípio de Fermat [2], onde podemos destacar que foi ao longo dos séculos XVI e XVII que foram desenvolvidos os primeiros telescópios e microscópios, que foram os primeiros instrumentos ópticos que impactaram a ciência.

Já na segunda metade do século XVII, foi descoberto o fenômeno da difração da luz por Francesco Maria Grimaldi (1618 – 1663), que também foi estudado por Robert Hooke (1635 – 1703). Nesse mesmo período, Isaac Newton utilizando um prisma descobre e analisa a dispersão da luz além de introduzir a teoria corpuscular, onde ele afirmava que *“a luz era composta por corpos muito pequenos, emitidos por substâncias brilhantes”* [1].

A teoria corpuscular de Newton era amplamente aceita pela comunidade científica, porém um contemporâneo de Newton chamado Christiaan Huygens (1629 – 1695) tendia para a teoria ondulatória e realizou algumas contribuições para o entendimento da natureza da luz e suas propriedades [1].

Embora a teoria corpuscular de Newton tenha sido melhor recebida pela comunidade acadêmica (devido ao “peso” científico de Newton), no início do século XIX a teoria ondulatória foi consolidada por meio das descobertas de Thomas Young (1773 – 1829) com sua pesquisa sobre os efeitos de interferência da luz e por Augustin-Jean Fresnel (1788 – 1827) e sua pesquisa sobre difração da luz [2].

Até então, a natureza da luz não era muito bem compreendida e a óptica e o eletromagnetismo desenvolviam-se paralelamente. Foi por meio da colaboração do físico Michael Faraday (1791 – 1867), com o estudo da rotação da polarização da luz, quando a mesma atravessar determinados materiais com campos magnéticos intensos, e também do físico

James Clerk Maxwell (1831 – 1879) com as equações de Maxwell, que foi possível estabelecer a conexão entre o eletromagnetismo e a ótica, concluindo-se assim que a luz é uma onda de natureza eletromagnética [1].

Ao longo do desenvolvimento da ótica e do eletromagnetismo, em 1817 tem-se então o que se pode dizer ser o nascimento da espectroscopia com Joseph Von Fraunhofer (1787 – 1826), com a observação das linhas escuras no espectro solar. As pesquisas de Fraunhofer deram origem ao estudo da matéria por meio do fenômeno da difração.

Já no final do século XIX o físico alemão Max Karl Ernst Ludwig Planck (1858 – 1947) introduziu a quantização da energia através dos seus estudos sobre a radiação do corpo negro no ano de 1900, surgindo então o conceito de *quantum* de energia. Cinco anos depois da publicação sobre a radiação do corpo negro, o físico Albert Einstein (1879 – 1955) utilizou a ideia de Planck para explicar o efeito fotoelétrico descoberto em 1887 por Heinrich Hertz [2].

Ocasionalmente, o trabalho de Albert Einstein e Max Planck deram origem ao termo “fóton” como sendo o *quantum* de energia eletromagnética, usado pela primeira vez em 1926 por Gilbert Newton Lewis (1875 – 1946).

Até meados do século XX, a ótica e a espectroscopia estudavam apenas os efeitos lineares dos materiais, isto é, de primeira ordem. A ótica não linear passou a se desenvolver a partir da invenção do laser em 1960 por Theodore Harold Maiman (1927 – 2007) produzido por meio da utilização do rubi como meio ativo [3].

Posteriormente surgiu a ótica não linear como ramo da física que estuda o comportamento de um meio cuja polarização responde de forma não linear ao campo elétrico de alta intensidade.

Desde o surgimento da ótica não linear, na década de 60, ocorreram enormes avanços no desenvolvimento da indústria optoeletrônica e também nas pesquisas para a fabricação de dispositivos fotônicos [1].

Uma das motivações para o desenvolvimento do domínio dos materiais que possuem uma resposta não linear, é a possibilidade de promover uma revolução tecnológica com a criação de dispositivos que possuem um alto desempenho de processamento e talvez um aumento da autonomia da bateria, visto que não haverá perdas por efeito joule. Esses

dispositivos utilizariam um processador ótico e um sinal de radiação eletromagnética ao invés da usual corrente elétrica. Tais mudanças aumentariam a velocidade de processamento e diminuiria as perdas geradas por efeito Joule.

Assim, para o estudo dos materiais cuja polarização tenha uma resposta não linear quando interage com uma radiação incidente de alta intensidade, foram desenvolvidas diversas técnicas, tais como a mistura de ondas, a interferometria não linear e a técnica Z-scan [4], que por sua vez, foi a técnica adotada para a realização da presente pesquisa.

Ao longo dos anos, surgiram muitos grupos que trabalham com a caracterização de materiais, a fim de identificar e catalogar materiais que possuam algum potencial para aplicações tecnológicas ou em outras áreas, tais como a medicina. Dentre muitas das aplicações, a mais bem sucedida aplicação corresponde ao desenvolvimento de lasers mais potentes no qual estão voltados propriamente para as áreas de pesquisas científicas.

Previsões de aplicações para os efeitos óticos não lineares já são bem conhecidas por grupos de pesquisas da área, porém uma das dificuldades encontradas para promover efetivamente as aplicações tecnológicas, é a necessidade de uma grande intensidade do campo elétrico para a formação dos efeitos óticos. Encontrar materiais que possuam uma resposta não linear grande à intensidade mais baixa é um dos objetivos dos grupos de pesquisa que trabalham nesta área. Daí surge a importância da caracterização de novos materiais.

Dentre os materiais estudados por meios das técnicas de óptica não linear, temos os materiais vítreos, vitro-cerâmicos[5] e cristais[6], que são usados como matrizes para acomodar diversos tipos de dopantes, gerando assim compostos com características óticas que variam de acordo com o que é incrementado à matriz.

O presente trabalho tem como objetivo estudar o índice de refração não linear do vidro fosfato PANK ($P_2O_5 + Al_2O_3 + Na_2O + K_2O$) dopado com íons Terra Rara de neodímio e nanocristais de CdS,

O destaque da presente pesquisa é a utilização de dois dopantes distintos em conjunto, sendo o íon Nd^{3+} e o nanocristal de CdS, numa matriz vítrea pouco conhecida na literatura, mas que pertence ao grupo de matrizes fosfato, que já é amplamente conhecido por suas aplicações

na construção de lasers e utilização no laser NIF¹ [7] juntamente com o Nd^{3+} , que é atualmente o laser mais potente do mundo, construído a fim de promover a fusão nuclear gerando então uma fonte de energia limpa. As especificações do material serão discutidas mais detalhadamente na Capítulo 4.

¹ NIF = National Ignition Facility

A dissertação encontra-se dividida em:

No capítulo 1 é apresentado um breve histórico do desenvolvimento da ótica linear e não linear juntamente com a motivação para a presente pesquisa.

No capítulo 2 aborda a introdução teórica (matemática) à ótica não linear enfatizando os conceitos fundamentais, tais como as Equações de Maxwell. Apresentação de maneira formal o índice de refração não linear, que é o elemento de maior importância da presente pesquisa.

No capítulo 3 é apresentado a técnica de Z-scan, expondo toda teoria envolvida e destacando os principais parâmetros determinados pela mesma e as principais equações utilizadas para tal.

No capítulo 4 é feita uma abordagem conceitual dos materiais utilizados na presente pesquisa destacando a importância de cada composto de forma individual, além de descrever de maneira sucinta o processo de síntese das amostras.

Já no capítulo 5, temos a apresentação e discussão dos resultados obtidos com a caracterização do material estudado.

Por fim, no capítulo 6 é feita a sumarização dos objetivos alcançados propondo novas pesquisas com base nos resultados obtidos.

CAPÍTULO 2

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA DA ÓTICA NÃO LINEAR

Este capítulo tem como objetivo apresentar a teoria para o desenvolvimento da ótica não linear, fornecendo a fundamentação teórica com alguns efeitos não lineares, onde se destaca entre os efeitos não lineares o surgimento do índice de refração não linear.

2.1 Equações de Maxwell

Como comentado no capítulo 1, a ótica não linear está associada à interação do campo eletromagnético da radiação com o meio material de propagação. Uma onda eletromagnética em meios materiais é definida pelos campos magnético (\vec{H}) e elétrico (\vec{E}), que são expressos por meios das equações de Maxwell [8].

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{D} = \rho \quad (2.1)$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{B} = 0 \quad (2.2)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (2.3)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{H} = \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} + \vec{j} \quad (2.4)$$

Onde \vec{D} é a densidade de fluxo elétrico, \vec{B} é a densidade de fluxo magnético, \vec{E} é a intensidade do campo elétrico, \vec{H} é a intensidade do campo magnético, ρ é a densidade de carga elétrica e \vec{j} é a densidade de corrente elétrica.

No estudo do eletromagnetismo, parte da descrição da interação da radiação com a matéria se dá pelas cargas livres (ρ) e a densidade de corrente (\vec{J}) conhecida como equação de continuidade, expressa por:

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{J} = -\frac{\partial \rho}{\partial t} \quad (2.5)$$

Porém, essa interação direta não é a única que ocorre. Ao introduzir um material isolante em um campo elétrico, pode-se gerar a polarização do meio mesmo na ausência de cargas livres. O mesmo acontece com um campo magnético, onde se tem a magnetização do material.

Para expressar a interação do campo elétrico e magnético em um meio material, gerando uma polarização e magnetização do mesmo, se utiliza as equações constitutivas que são expressas pelo vetor deslocamento (\vec{D}) e indução magnética (\vec{H}). Para o caso de um campo pouco intenso, se observa apenas efeitos lineares, onde as equações constitutivas são escritas como:

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \quad (2.6)$$

$$\vec{H} = \frac{1}{\mu} \vec{B} - \vec{M} \quad (2.7)$$

Dadas as equações de Maxwell e considerando a ausência de cargas livres ($\rho = 0$), podemos chegar ao resultado da equação de onda para o campo elétrico e para indução magnética, com soluções matemáticas conhecidas como ondas planas, dadas por:

$$\vec{E}_{\vec{r},t} = \vec{E}_0 \exp i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t) \quad (2.8)$$

$$\vec{B}_{\vec{r},t} = \vec{B}_0 \exp i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t) \quad (2.9)$$

Onde o módulo do vetor de onda \vec{k} pode ser expresso em termos do índice de refração, de acordo com a seguinte equação [1]:

$$k = \frac{\omega}{c} n \quad (2.10)$$

Sendo n conhecido como índice de refração do meio e dado por:

$$n = \sqrt{\frac{\epsilon\mu}{\epsilon_0\mu_0}} \quad (2.11)$$

Nesse momento, é importante destacar que, em geral, os materiais vítreos não possuem propriedades magnéticas, de forma que a razão μ/μ_0 é aproximadamente igual a 1. Assim, o índice de refração fica somente em função da permissividade elétrica, que por sua vez possui um termo real e um termo imaginário para materiais absorventes. No caso de materiais com baixa absorção, o termo imaginário é aproximadamente zero. Portanto, o índice de refração passa a ser um número complexo cuja parte real é definida por n_0 e a parte imaginária é definida pelo coeficiente de extinção κ_0 :

$$n = n_0 - i\kappa_0 \quad (2.12)$$

Assim, podemos entender que o campo elétrico e a indução magnética dadas pelas equações (2.8) e (2.9) respectivamente, são dependentes do índice de refração do meio.

Usando a definição da susceptibilidade elétrica $\chi = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} - 1$ e também a relação $\frac{\epsilon}{\epsilon_0} = n^2$ para materiais não magnéticos e com baixa absorção, podemos chegar no sistema de medida SI² a seguinte relação.:

$$n_0 = \sqrt{\chi + 1} \quad (2.13)$$

2.2 Polarização não-linear

Na seção anterior mostramos a relação entre campo elétrico e o índice de refração de um meio material vítreo (que não possui efeitos magnéticos significativos). Podemos relacionar o campo elétrico com a polarização linear, estendendo a descrição até a polarização não linear. Para entender os efeitos não lineares, devemos então compreender as considerações matemáticas que são feitas nas equações constitutivas.

A polarização induzida é definida como:

$$\vec{P}_{\vec{r},t} = N \langle \vec{p}_{\vec{r},t} \rangle \quad (2.14)$$

Onde:

$$N = \text{Densidade de dipolos (\# de dipolos/volume)}$$

$$\langle \vec{p}_{\vec{r},t} \rangle = \text{média dos momentos de dipolos}$$

Considerando um material isolante submetido a um campo elétrico externo, temos que a dependência da polarização com o campo elétrico é dada por:

² SI = Sistema Internacional de medidas

$$\vec{P}_{r,t} = \varepsilon_0 \chi \vec{E}_{r,t} \quad (2.15)$$

A susceptibilidade elétrica pode ser expressa por uma série de potência dada por:

$$\chi_{(E)} = \chi^1 + \chi^2 \vec{E} + \chi^3 \vec{E} \vec{E} + \dots \quad (2.16)$$

Podemos representar o vetor do campo elétrico como sendo a superposição de q ondas monocromáticas com frequência ω_q por uma série de Fourier. Portanto, o campo elétrico que incide sobre um material pode ser descrito como:

$$\vec{E}_{r,t} = \sum_q \vec{E}_{(\omega_q)} e^{-i\omega_q t} \quad (2.17)$$

É importante destacar que a soma de q é realizada sobre todos os valores positivos e negativos. Portanto, conta-se também o complexo conjugado gerando um valor real para o campo elétrico.

Similarmente, podemos descrever a resposta da polarização devido ao campo elétrico como sendo:

$$\vec{P}_{r,t} = \sum_q \vec{P}_{(\omega_q)} e^{-i\omega_q t} \quad (2.18)$$

Como $\vec{P}_{(\omega_q)}$ também deve ser escrito em termos de ordem superior, logo a polarização será dada por:

$$\vec{P}_{\vec{r},t} = \sum_q \vec{P}_{(\omega_q)}^1 e^{-i\omega_q t} + \sum_q \vec{P}_{(\omega_q)}^2 e^{-i\omega_q t} + \sum_q \vec{P}_{(\omega_q)}^3 e^{-i\omega_q t} + \dots \quad (2.19)$$

Onde o primeiro termo da soma refere-se à polarização linear (termo de primeira ordem) enquanto que os demais termos se referem à polarização não linear (termos de ordem superior).

$$\vec{P}_{L(\vec{r},t)} = \sum_q \vec{P}_{(\omega_q)}^1 e^{-i\omega_q t} \quad (2.20)$$

$$\vec{P}_{NL(\vec{r},t)} = \sum_q \vec{P}_{(\omega_q)}^2 e^{-i\omega_q t} + \sum_q \vec{P}_{(\omega_q)}^3 e^{-i\omega_q t} + \dots \quad (2.21)$$

Fica evidente que, para meios não lineares, a polarização total é dada pela parte linear mais uma contribuição não linear.

Substituindo as equações (2.17) e (2.18) na equação (2.15) e empregando χ como sendo um tensor, a polarização linear pode ser escrita da seguinte maneira

$$\vec{P}_i^1(\omega_n) = \sum_j \epsilon_0 \chi_{ij(\omega_q)}^1 \vec{E}_j(\omega_q) \quad (2.22)$$

Onde os sub índices i e j são coordenadas cartesianas que projetam as componentes do campo elétrico e da polarização.

A polarização não linear de segunda ordem é dada por:

$$\vec{P}_i^2(\omega_q + \omega_r) = \sum_{q,r} \sum_{j,k} \epsilon_0 \chi_{ijk(\omega_q + \omega_r, \omega_q, \omega_r)}^2 \vec{E}_j(\omega_q) \vec{E}_k(\omega_r) \quad (2.23)$$

e a polarização não linear de terceira é dada por:

$$\vec{P}_i^3(\omega_q + \omega_r + \omega_s) = \sum_{q,r,s} \sum_{j,k,l} \epsilon_0 \chi_{ijkl}^3(\omega_q + \omega_r + \omega_s, \omega_q, \omega_r, \omega_s) \vec{E}_j(\omega_q) \vec{E}_k(\omega_r) \vec{E}_l(\omega_s) \quad (2.24)$$

Nas equações (2.23) e (2.24) são incluídas as comutações do campo elétrico com frequências diferentes ($\omega_q \neq \omega_r \neq \omega_s$) e também de mesma frequência ($\omega_q = \omega_r = \omega_s$). Assim, temos que a polarização dependerá não somente das superposições das frequências, mas também dos termos cruzados. Se considerarmos uma onda monocromática, isto é $\omega_q = \omega_r = \omega_s$, teremos então a formação do segundo (2ω) e terceiro (3ω) harmônico para a polarização de segunda e terceira ordem, respectivamente.

Cada ordem da polarização apresenta seus próprios efeitos, tais como a retificação ótica para a polarização de segunda ordem e o efeito Kerr para a polarização de terceira ordem. Atualmente, existem estudos e técnicas espectroscópicas que procuram estudar a polarização induzida de até terceira ordem.

Os principais efeitos estudados pela óptica não linear atualmente podem ser conferidos na Tabela 2-1.

Tabela 2-1: Efeitos óticos relacionados à ordem de polarização. Tabela obtida da ref. [9]

Processos observados	$\omega_\sigma = \sum \omega_n$	$\omega_1, \omega_2, \dots$
Termos de primeira ordem		
Birrefringência	ω	ω
Absorção linear e Índice de Refração	ω	ω
Termos de segunda ordem		
Retificação ótica	0	$\omega, -\omega$
Efeito Pockels (efeito eletro-ótico linear)	ω	0, ω
Geração de Segundo Harmônico	2ω	ω, ω
Soma e subtração de frequências, amplificação e oscilações paramétricas	ω_3	$\omega_1, \pm \omega_2$
Termos de terceira ordem		
Efeito Kerr D.C. (efeito eletro-ótico quadrático)	ω	0, 0, ω
Geração do segundo harmônico por indução D.C.	2ω	0, ω, ω

Geração do terceiro harmônico	3ω	ω, ω, ω
Mistura de quatro ondas	ω_4	$\omega_1, \omega_2, \omega_3$
Soma e subtração de frequências de terceira ordem	ω_3	$\pm\omega_1, \omega_2, \omega_3$
Espalhamento Raman anti-Stokes coerente	ω_4	$\omega_1, \omega_2, -\omega_3$
Efeito Kerr ótico, birrefringência induzida oticamente, modulação de fase, Espalhamento Raman estimulado, espalhamento de Brillouin Estimulado	ω_4	$\omega_1, -\omega_2, \omega_3$
Índice de Refração dependente da intensidade, birrefringência auto-induzida, autofocalização, automodulação de fase, modulação cruzada de fase, mistura degenerada de quatro ondas	ω	$\omega, -\omega, \omega$
Absorção, emissão e ionização por dois fótons	ω ω_1	$-\omega, \omega, \omega$ $-\omega_2, \omega_2, \omega_1$
Efeitos de ordem superior		
Geração do n-ésimo Harmônico	$n\omega$	$\omega, \omega, \dots, \omega$
Absorção de n fótons	$n\omega$	$-\omega, \omega, \dots, \omega$

2.3 Índice de refração não linear devido ao efeito eletrônico

Em matrizes vítreas dopadas, a formação do índice de refração não linear por meio dos efeitos eletrônicos está associada à diferença de polarizabilidade, que ocorre devido à interação da radiação incidente com os elétrons do íon presente no meio, os quais são levados a um estado excitado e promovem uma distorção da nuvem eletrônica.

Forma-se assim, uma população no estado metaestável que é descrito matematicamente através das equações de taxas. A população formada no estado metaestável, conforme Figura 2-1, altera a polarizabilidade do íon alterando assim a susceptibilidade do material. Tal efeito é conhecido como lente de população (LP) e pode ser melhor compreendido considerando, por exemplo, um sistema energético de 4 níveis como ilustrado na Figura 2-1.

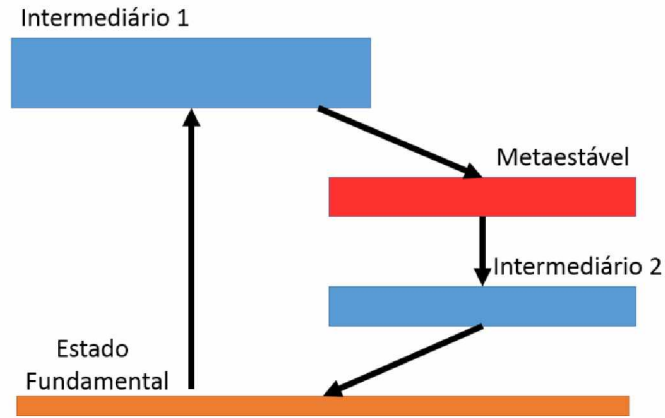


Figura 2-1: Sistema energético genérico de 4 níveis, onde as setas indicam a dinâmica simplificada sofrida pelo elétron nas transições de níveis.

A lente de população (LP) é formada a partir do bombeio dos elétrons por meio de um feixe incidente sobre a amostra, no qual excita os elétrons que se encontram no estado fundamental até um nível energético intermediário 1 (I_1). Nesse trabalho os níveis intermediários serão tratados como estados não metaestáveis (com tempo de vida da ordem de nanossegundos), cujo decaimento do elétron é essencialmente de forma não radiativa através da relaxação (emissão de um fônon). Assim, os elétrons do nível I_1 decaem rapidamente para o estado excitado metaestável, que por sua vez possui um tempo de vida (τ_0) entre microssegundos e milissegundos.

Tomando N_{I_1} , N_{I_2} , N_g e N_{ex} como sendo a população dos estados intermediário 1 (I_1), intermediário 2 (I_2), fundamental e excitado durante a dinâmica do sistema, e considerando que os tempos de vida nos estados intermediários são da ordem de nanossegundos enquanto que no estado excitado é da ordem de microssegundo, podemos considerar a população dos estados I_1 e I_2 como sendo nula:

$$N_{I_1} = N_{I_2} \cong 0 \quad (2.25)$$

Como não há formação de população em I_1 e I_2 , a população total (que é constante) deve ser dada por:

$$N_0 = N_g + N_{ex} \quad (2.26)$$

Derivando em relação ao tempo, tomamos a relação entre as taxas de variação de população como sendo:

$$\frac{dN_g}{dt} = -\frac{dN_{ex}}{dt} \quad (2.27)$$

Em geral, as taxas de variação de população no tempo dos níveis excitado e fundamental são dadas por[10]:

$$\frac{dN_{ex}}{dt} = WN_g - \frac{N_{ex}}{\tau_0} \quad (2.28)$$

$$\frac{dN_g}{dt} = -WN_g + \frac{N_{ex}}{\tau_0} \quad (2.29)$$

Sendo que W equivale à taxa de bombeio entre o estado fundamental e excitado escrita como [11]:

$$W = \frac{\sigma I}{h\nu} \quad (2.30)$$

Onde σ é a seção de choque, I é a intensidade da radiação incidente, h é a constante de Planck e ν é a frequência da radiação.

A intensidade da radiação incidente é dada por:

$$I = \frac{2P}{\pi W^2} \quad (2.31)$$

Sendo P a potência da radiação incidente na amostra e w é conhecido como cintura do feixe, que corresponde a um parâmetro geométrico do feixe determinado de forma experimental.

É importante destacar que o parâmetro τ_0 corresponde ao tempo de vida no qual os decaimentos são devidos aos efeitos radiativos e não radiativos, ou seja, efeitos resultantes da interação elétron com elétron não são considerados. Experimentalmente τ_0 corresponde ao tempo de vida da amostra à mais baixa concentração de dopante [2], uma vez que, com o aumento da concentração de dopante os efeitos de interação íons-íons começam a ter maior relevância na medida do tempo de vida.

Partindo da equação (2.28) e inserindo a definição dada pela equação (2.26) em N_g , a taxa de variação da população do estado excitado, pode ser escrita como:

$$\frac{dN_{ex}}{dt} = \frac{\sigma I}{h\nu} (N_0 - N_{ex}) - \frac{N_{ex}}{\tau_0} \quad (2.32)$$

Multiplicando ambos os termos por τ_0 :

$$\tau_0 \frac{dN_{ex}}{dt} = \frac{\tau_0 \sigma I}{h\nu} (N_0 - N_{ex}) - N_{ex} \quad (2.33)$$

Definimos então o parâmetro conhecido como Intensidade de Saturação dado por:

$$I_s = \frac{h\nu}{\sigma \tau_0} \quad (2.34)$$

Inserindo a definição da equação (2.34) na equação (2.33) e organizando os termos, temos a seguinte EDO³:

$$\frac{dN_{ex}}{dt} + \left(\frac{I + I_s}{I_s \tau_0} \right) N_{ex} - \left(\frac{I}{\tau_0 I_s} \right) N_0 = 0 \quad (2.35)$$

³ EDO = Equação Diferencial Ordinária

Define-se o tempo de vida que depende da intensidade do campo elétrico como sendo:

$$\tau = \frac{\tau_0}{1 + I/I_s} \quad (2.36)$$

A solução da equação (2.35) é dada por:

$$N_{ex}(t) = N_0 \left(\frac{I/I_s}{1 + I/I_s} \right) (1 - e^{-t/\tau}) \quad (2.37)$$

Pode-se então concluir que devido à dinâmica eletrônica, ocorre uma redistribuição dos elétrons entre o estado fundamental e excitado. Esta redistribuição da população entre os estados altera a susceptibilidade do meio. A susceptibilidade pode então ser definida como a soma da susceptibilidade da matriz com a fração da susceptibilidade dos estados:

$$\chi = \chi_m + \frac{N_g \chi_g + N_{ex} \chi_{ex}}{N_0} \quad (2.38)$$

Considerando a solução de Clausius-Mossotti para meios densos (líquidos e sólidos) [12] tem-se que a relação entre o índice de refração e a susceptibilidade é dada por [13]:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{4\pi}{3} \chi \quad (2.39)$$

Substituindo (2.38) em (2.39) teremos:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{4\pi}{3} \left(\chi_m + \frac{N_g \chi_g + N_{ex} \chi_{ex}}{N_0} \right) \quad (2.40)$$

Lembrando que a equação (2.26) pode ser escrita como:

$$\frac{N_g}{N_0} + \frac{N_{ex}}{N_0} = 1 \quad (2.41)$$

Podemos então escrever a equação (2.40) como:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{4\pi}{3} [\chi_m + \chi_g + (\chi_{ex} - \chi_g) (N_{ex}/N_0)] \quad (2.42)$$

Considerando que a variação do índice de refração é dada por:

$$n = n_0 + \Delta n \quad (2.43)$$

em que Δn é devido à intensidade I do campo externo e portanto $\Delta n = 0$ para $I = 0$ o que implica em uma população no estado excitado $N_{ex} = 0$. Portanto, dado essa condição, podemos escrever a equação (2.40) como:

$$\frac{n_0^2 - 1}{n_0^2 + 2} = \frac{4\pi}{3} (\chi_m + \chi_g) \quad (2.44)$$

ou ainda:

$$n_0 = \sqrt{1 + 4\pi f_l (\chi_m + \chi_g)} \quad (2.45)$$

Onde f_l é conhecido como Fator de Lorentz para a correção do campo local no íon dopante na matriz amorfa. Tal fator é definido como [2]:

$$f_l = \frac{n_0^2 + 2}{3} \quad (2.46)$$

Destacamos que, diferentemente da equação (2.13), a equação (2.46) está escrita no sistema conhecido como CGS⁴.

Para obter a expressão de Δn em função da intensidade, partimos da equação (2.42), onde escrevemos $n = n_0 + \Delta n$, chegando a seguinte expressão:

$$\frac{n_0^2 + 2n_0\Delta n - 1}{n_0^2 + 2n_0\Delta n - 2} = \frac{4\pi}{3} [\chi_m + \chi_g + (\chi_{ex} - \chi_g) (N_{ex}/N_0)] \quad (2.47)$$

Ou ainda:

$$\frac{n_0^2 + 2n_0\Delta n - 1}{(n_0^2 + 2) \left(1 + \frac{2n_0\Delta n}{n_0^2 + 2}\right)} = \frac{4\pi}{3} [\chi_m + \chi_g + (\chi_{ex} - \chi_g) (N_{ex}/N_0)] \quad (2.48)$$

Considerando Δn muito pequeno, podemos realizar a seguinte expansão:

$$\frac{1}{\left(1 + \frac{2n_0\Delta n}{n_0^2 + 2}\right)} = 1 - \frac{2n_0\Delta n}{n_0^2 + 2} \quad (2.49)$$

Com isto temos que:

$$\begin{aligned} \frac{n_0^2 + 2n_0\Delta n - 1}{(n_0^2 + 2)} \left(1 - \frac{2n_0\Delta n}{n_0^2 + 2}\right) \\ = \frac{4\pi}{3} [\chi_m + \chi_g + (\chi_{ex} - \chi_g) (N_{ex}/N_0)] \end{aligned} \quad (2.50)$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{n_0^2 - 1}{n_0^2 + 2} + \frac{2n_0\Delta n}{n_0^2 + 2}\right) \left(1 - \frac{2n_0\Delta n}{n_0^2 + 2}\right) \\ = \frac{4\pi}{3} [\chi_m + \chi_g + (\chi_{ex} - \chi_g) (N_{ex}/N_0)] \end{aligned} \quad (2.51)$$

⁴ CGS = Sistema de medida que tem como unidade básica o centímetro, o grama e o segundo.

$$\begin{aligned} \frac{n_0^2 - 1}{n_0^2 + 2} + \frac{2n_0\Delta n}{n_0^2 + 2} - \frac{(n_0^2 - 1)(2n_0\Delta n)}{(n_0^2 + 2)^2} \\ = \frac{4\pi}{3} [\chi_m + \chi_g + (\chi_{ex} - \chi_g) (N_{ex}/N_0)] \end{aligned} \quad (2.52)$$

Onde foi utilizada a aproximação:

$$\frac{(2n_0\Delta n)^2}{(n_0^2 + 2)^2} \cong 0$$

Usando a equação (2.45) para descrever a soma $\chi_m + \chi_g$ na equação (2.52), através dos passos matemáticos abaixo podemos obter a expressão de Δn em função da intensidade:

$$\begin{aligned} \frac{n_0^2 - 1}{n_0^2 + 2} + \frac{2n_0\Delta n}{n_0^2 + 2} - \frac{(n_0^2 - 1)(2n_0\Delta n)}{(n_0^2 + 2)^2} \\ = \frac{(n_0^2 - 1)}{(n_0^2 + 2)} + \frac{4\pi}{3} (\chi_{ex} - \chi_g) (N_{ex}/N_0) \end{aligned} \quad (2.53)$$

$$\frac{2n_0\Delta n}{n_0^2 + 2} \left(1 - \frac{n_0^2 - 1}{n_0^2 + 2} \right) = \frac{4\pi}{3} (\chi_{ex} - \chi_g) (N_{ex}/N_0) \quad (2.54)$$

$$\frac{2n_0\Delta n}{n_0^2 + 2} \left(\frac{n_0^2 + 2 - n_0^2 + 1}{n_0^2 + 2} \right) = \frac{4\pi}{3} (\chi_{ex} - \chi_g) (N_{ex}/N_0) \quad (2.55)$$

$$\frac{2n_0\Delta n}{n_0^2 + 2} \left(\frac{2 + 1}{n_0^2 + 2} \right) = \frac{4\pi}{3} (\chi_{ex} - \chi_g) (N_{ex}/N_0) \quad (2.56)$$

$$\frac{6n_0\Delta n}{n_0^2 + 2} = \frac{4\pi}{3} (\chi_{ex} - \chi_g) (N_{ex}/N_0) \quad (2.57)$$

Por fim:

$$\Delta n = \frac{2\pi f_l^2}{n_0} \left(\frac{\chi_{ex} - \chi_g}{I_s} \right) I_s \left(\frac{N_{ex}}{N_0} \right) \quad (2.58)$$

Da equação (2.58) define-se então o índice de refração não linear como sendo:

$$n_2 = \frac{2\pi f_l^2}{n_0} \left(\frac{\chi_{ex} - \chi_g}{I_s} \right) \quad (2.59)$$

Inserindo as equações (2.59) e (2.37) na equação (2.58), temos:

$$\Delta n = n_2 I \left(\frac{1}{1 + \frac{I}{I_s}} \right) \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}} \right) \quad (2.60)$$

O resultado da equação (2.60) nos mostra que quando um material é submetido a uma fonte de excitação com uma determinada taxa de bombeio, faz com que haja um pequeno incremento no índice de refração (Δn) devido à excitação eletrônica que influencia na susceptibilidade do meio. Esse mesmo resultado deixa claro que o sinal do índice de refração não linear será proporcional à intensidade do campo elétrico, o que caracteriza os efeitos não lineares.

Definindo $\Delta\chi = \chi_{ex} - \chi_g$, onde $\Delta\chi$ é um número complexo cujas relações para as partes real e imaginária são dadas por[14]:

$$Re\{\Delta\chi\} = \Delta\alpha N_0 \quad (2.61)$$

$$Im\{\Delta\chi\} = \frac{\Delta\sigma N_0 n_1 \lambda}{8\pi^2 f_l^2} \quad (2.62)$$

e substituindo estas equações (2.61) e (2.62) na equação (2.59), considerando a definição de N_{ex} dado pela equação (2.37), teremos que o índice de refração não linear será dado por:

$$n_2 = \left(\frac{2\pi N_0 f_l^2}{n_0 I_s} \right) \Delta\alpha - i \left(\frac{N_0 \lambda}{4\pi I_s} \right) \Delta\sigma \quad (2.63)$$

Por conveniência, definimos o índice de refração não linear como sendo a soma de uma parte real, que está relacionada à refração não linear e uma parte imaginária, que por sua vez está relacionada à absorção não linear de forma similar ao índice de refração linear definido pela equação (2.12). Ou seja:

$$n_2 = n_2' - i n_2'' \quad (2.64)$$

Sendo:

$$n_2' = \left(\frac{2\pi N_0 f_l^2}{n_0 I_s} \right) \Delta\alpha \quad (2.65)$$

$$n_2'' = \left(\frac{N_0 \lambda}{4\pi I_s} \right) \Delta\sigma \quad (2.66)$$

Os resultados presentes nas equações (2.65) e (2.66) nos mostram a correlação da diferença de polarizabilidade $\Delta\alpha$ com a parte refrativa e a diferença da seção de choque $\Delta\sigma$ com a parte absorptiva do índice de refração não linear.

CAPÍTULO 3

3 A TÉCNICA DE Z-SCAN

A técnica espectroscópica desenvolvida por Sheik-Bahae e colaboradores em 1989 [15] permite determinar o índice de refração não linear n_2 de materiais translúcidos, sejam eles sólidos ou líquidos.

Para a realização da mesma em sua forma mais simples é utilizado um feixe laser com perfil gaussiano operando no modo fundamental (TEM_{00}) [1] e cujo comprimento de onda é escolhido conforme espectro de absorção da amostra em estudo.

A fim de obtermos uma melhor compreensão dos fenômenos envolvidos na técnica de Z-scan, consideremos um feixe laser com perfil gaussiano no modo fundamental, cujo pico de intensidade encontra-se no centro e sua distribuição é radial em relação ao eixo de propagação, conforme pode ser visto na Figura 3-1.

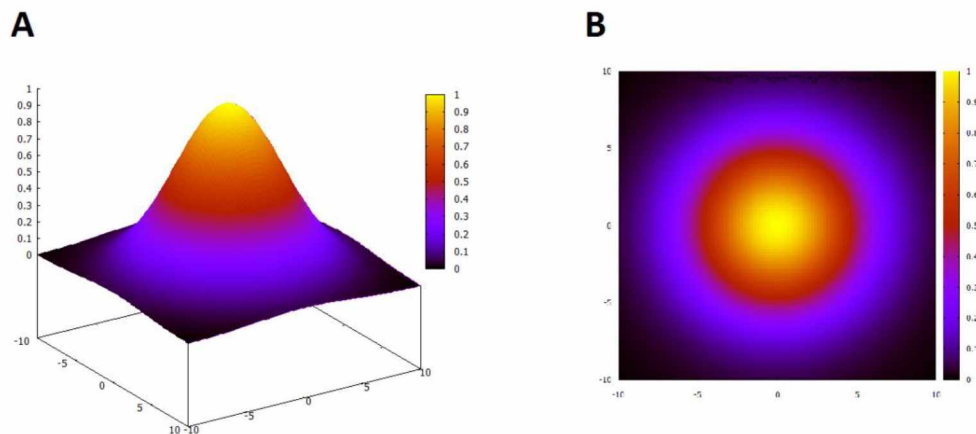


Figura 3-1: Superfície gaussiana: A) Modelo tridimensional para intensidade do feixe. B) Vista plana da variação da intensidade do feixe em um modelo gaussiano.

Assim, por exemplo, ao incidir um feixe sobre uma lâmina que não possui variação de índice de refração em função da intensidade, teremos uma transmissão do feixe sem qualquer variação de fase. Caso contrário, se a lâmina apresentar variação de índice de refração em

função da intensidade, a lâmina irá se comportar como uma lente capaz de convergir ou divergir o feixe incidente como ilustrado na Figura 3-2.

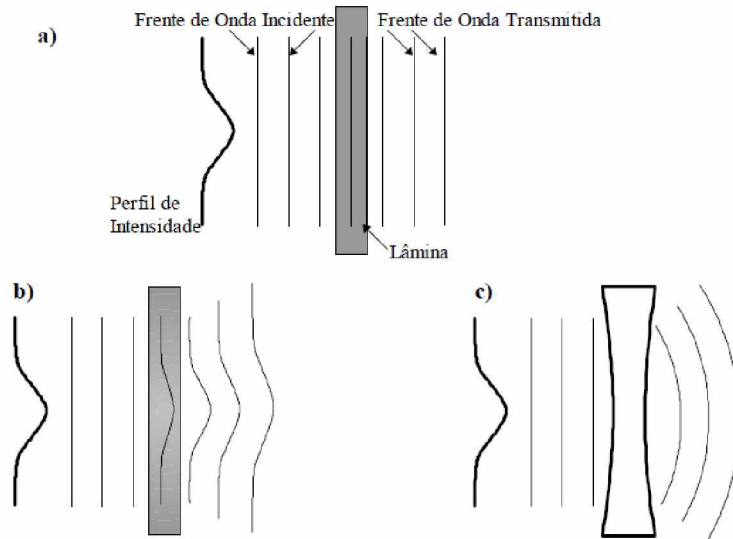


Figura 3-2 3.2: Desvio do caminho óptico de um feixe gaussiano: a) Transição de um feixe gaussiano em uma amostra cujo índice de refração independe da intensidade. B) Transição de um feixe gaussiano por uma amostra com índice de refração dependente da intensidade. c) Mudança do caminho óptico gerado por uma lente divergente. Ilustração retirada da referência [9].

Os fenômenos apresentados na Figura 3-2 são conhecidos como autofocalização e autodefocalização [16], onde tais efeitos podem ser compreendidos através da mudança do índice de refração ponto a ponto na amostra, o qual varia de acordo com a intensidade do feixe no ponto.

Por meio da técnica de Z-scan, que possui duas configurações conhecidas como fenda fechada e fenda aberta, é possível determinar o índice de refração não linear n_2 .

Cada configuração fornece um resultado pertinente ao índice de refração não linear, onde o método de fenda fechada nos permite encontrar a diferença de polarizabilidade eletrônica ($\Delta\alpha$), que é proporcional à parte real do índice (n'_2) enquanto que o método de fenda aberta nos permite encontrar a diferença da seção de choque de absorção ($\Delta\sigma$), que é proporcional à parte imaginária (n''_2).

3.1 Cintura do feixe

Antes de iniciarmos a discussão teórica referente à técnica de Z-scan, faremos uma abordagem sobre o perfil geométrico de um feixe gaussiano que se propaga ao longo do eixo z e sendo convergido por uma lente com uma dada distância focal. A partir desse estudo poderemos calcular a intensidade do feixe que incide sobre a amostra, e que será utilizada nos cálculos que iremos fazer mais à frente.

Para o estudo do perfil do feixe, iremos tomar como exemplo a própria medida realizada no presente trabalho. A determinação da cintura do feixe foi realizada utilizando um medidor de diâmetro de feixe (Omega Meter – Beam Profiler, modelo BP104-uv, da empresa Thorlabs).

Para a aquisição dos dados, o medidor foi colocado sobre um carrinho de translação ao longo do eixo z , de modo que o mesmo pudesse determinar o valor do diâmetro do feixe para diferentes posições ao longo do eixo de acordo com o diagrama da Figura 3-3.

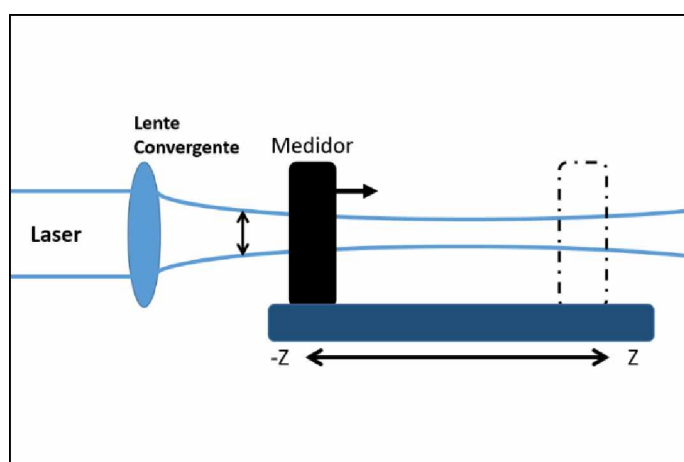


Figura 3-3: Diagrama do funcionamento da medida do diâmetro do feixe de laser em diferentes posições.

Os resultados obtidos da varredura longitudinal do diâmetro do feixe de laser em função da posição são apresentados no gráfico da Figura 3-4.

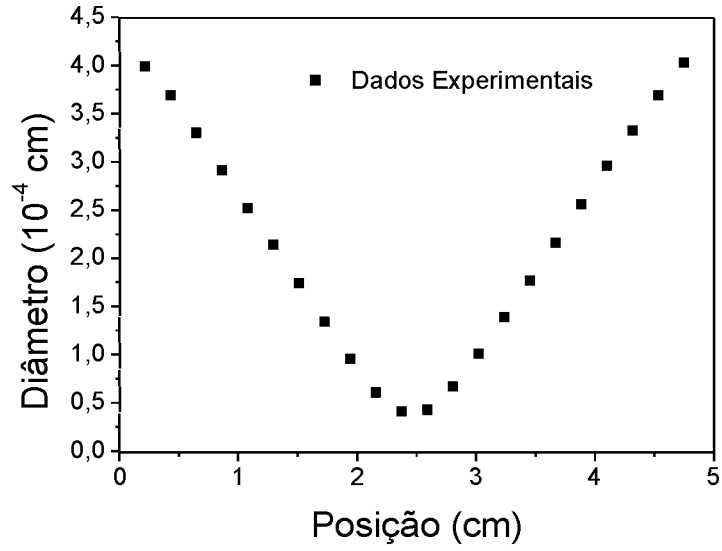


Figura 3-4: Diâmetro do Laser em função da posição

O raio da cintura do feixe é denominado por w e pode ser determinado através da função [11]:

$$w^2 = w_0^2 \left(1 + \left(\frac{z - z_0}{z_c} \right)^2 \right) \quad (3.1)$$

Onde w_0 é a cintura do feixe no ponto de máxima intensidade axial, z_0 a posição de menor diâmetro do feixe e z_c o parâmetro confocal (ou parâmetro Rayleigh) do feixe, dado por:

$$z_c = \frac{\pi w_0^2}{\lambda} \quad (3.2)$$

Expandindo o termo quadrático da equação (3.1) e multiplicando por w_0^2 , temos:

$$w^2 = \left(\frac{w_0^2}{z_c^2} \right) z^2 + \left(\frac{2z_0 w_0^2}{z_c^2} \right) z + \left(w_0^2 + \frac{w_0^2 z_0^2}{z_c^2} \right) \quad (3.3)$$

A equação (3.3) pode ser escrita na forma genérica de uma função polinomial de segundo grau, dada por:

$$w^2 = Az^2 + Bz + C \quad (3.4)$$

De modo que:

$$A = \frac{w_0^2}{z_c^2} \quad (3.5)$$

$$B = \frac{2z_0w_0^2}{z_c^2} \quad (3.6)$$

$$C = w_0^2 + \frac{w_0^2z_0^2}{z_c^2} \quad (3.7)$$

Portanto, fazendo a divisão dos dados do diâmetro do feixe por dois (para encontrar o raio) e elevando cada termo ao quadrado, teremos uma parábola como pode ser visto na Figura 3-5. Os resultados experimentais foram ajustados utilizando a equação (3.4).

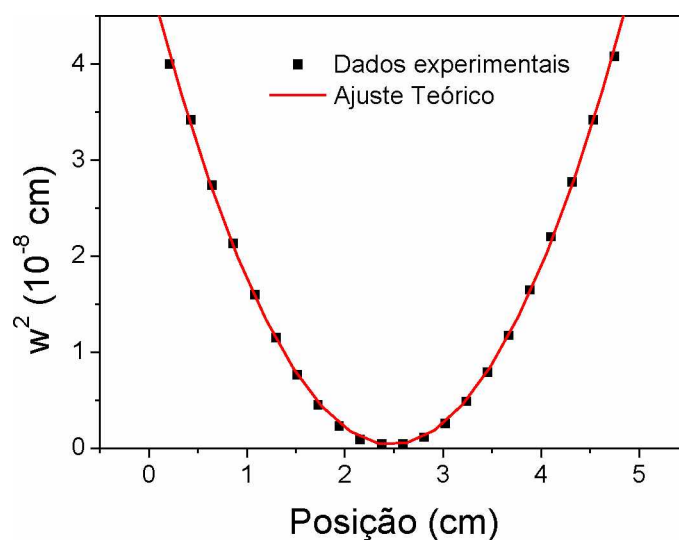


Figura 3-5: Comportamento parabólico da função $w^2(z)$.

A partir do ajuste obtivemos o valor do parâmetro z_0 , que representa a posição do mínimo da função. O valor obtido foi:

$$z_0 = -\frac{B}{2A} = 2,47403 \text{ cm}$$

Após encontrarmos o valor de z_0 , podemos utilizá-lo para transladar a parábola de forma a fazer do eixo $x = 0$ como sendo o eixo de simetria da função, conforme pode ser observado na Figura 3-6.

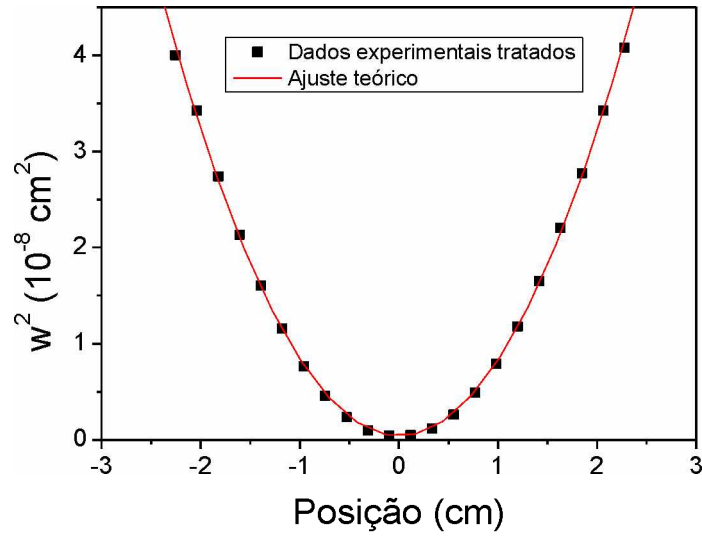


Figura 3-6: Parábola ajustada sobre o eixo y, ou seja, $z = 0$

Aplicando a condição de que o ponto mínimo z_0 encontra-se sobre o eixo $x = 0$, ou seja, $z_0 = 0$ na equação (3.3) teremos:

$$w^2 = \left(\frac{w_0^2}{z_c^2} \right) z^2 + (w_0^2) \quad (3.8)$$

Desta forma, a medida do parâmetro confocal para o laser em 514 nm foi calculado como sendo:

$$z_c = \sqrt{\frac{C}{A}} = \sqrt{\frac{w_0^2}{\frac{w_0^2}{z_c^2}}} = 0,22 \pm 0,01 \text{ cm}$$

Por fim, utilizando a equação (3.2), que pode ser escrita como:

$$w_0 = \sqrt{\frac{z_c \lambda}{\pi}} \quad (3.9)$$

podemos determinar o raio do diâmetro do feixe. Considerando o comprimento de onda $\lambda = 514 \text{ nm}$ que foi utilizado neste trabalho, obtivemos:

$$w_{0(514)} = 18,9 \pm 0,3 \mu m$$

3.2 Z-scan fenda fechada e a refração não linear (n_2')

Como já mencionado anteriormente, a técnica Z-scan possui duas configurações conhecidas como fenda fechada e fenda aberta, onde cada uma tem como finalidade a mensuração da parte real e imaginária do índice de refração que foi descrito na seção 2.3.

Nesta seção descreveremos o funcionamento da técnica de Z-scan na configuração de fenda fechada, que por sua vez tem como o objetivo a caracterização da parte real do índice de refração não linear. Essa técnica se baseia na convergência ou divergência de um feixe de alta intensidade quando o mesmo atravessa uma amostra com propriedade óticas não lineares, que pode ser melhor compreendido através do diagrama da Figura 3-7.

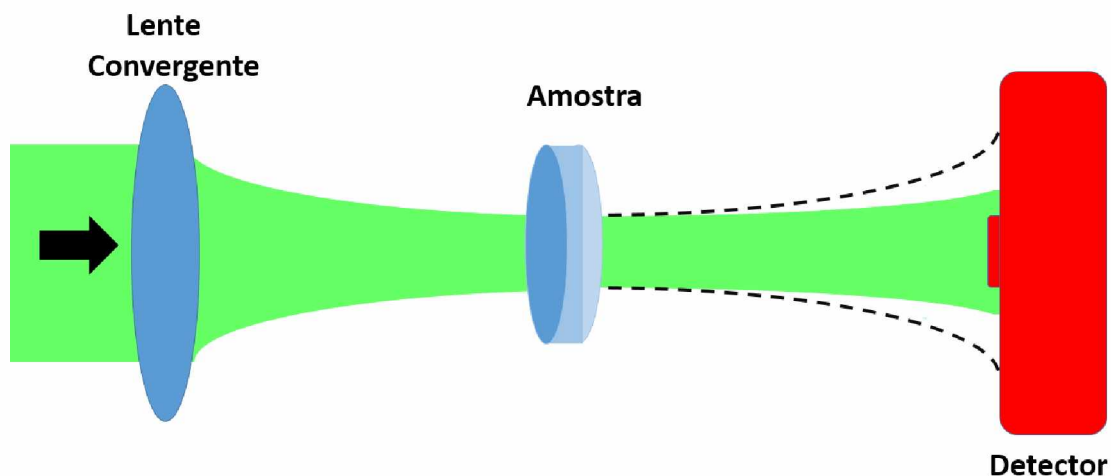


Figura 3-7: Mudança no caminho óptico de um feixe devido aos efeitos não lineares da amostra

Na Figura 3-7, as linhas tracejadas representam o caminho óptico do feixe na ausência da amostra ou na presença de uma amostra que não possui efeitos não lineares. O desvio sofrido pelo feixe se deve ao surgimento de um índice de refração não linear devido a intensidade do campo incidente na amostra. Por causa desse desvio, que pode ser divergente ou convergente, a intensidade captada pelo detector sofre uma alteração, que pode ser aumentada ou diminuída na área sensível do detector, devido à convergência ou divergência sofrida pelo feixe.

A configuração de Z-scan de fenda fechada é representada no diagrama da Figura 3-8, no qual nota-se a presença de dois detectores, onde o sinal captado pelo detector que recebe a luz proveniente do divisor de feixe é utilizado como referência para a normalização do sinal captado pelo detector que recebe o feixe de radiação que atravessa a amostra. A íris colocada em frente ao detector é para garantir que apenas o centro do feixe do laser seja captado, visto que este possui uma área sensível maior quando comparada ao diâmetro do feixe.

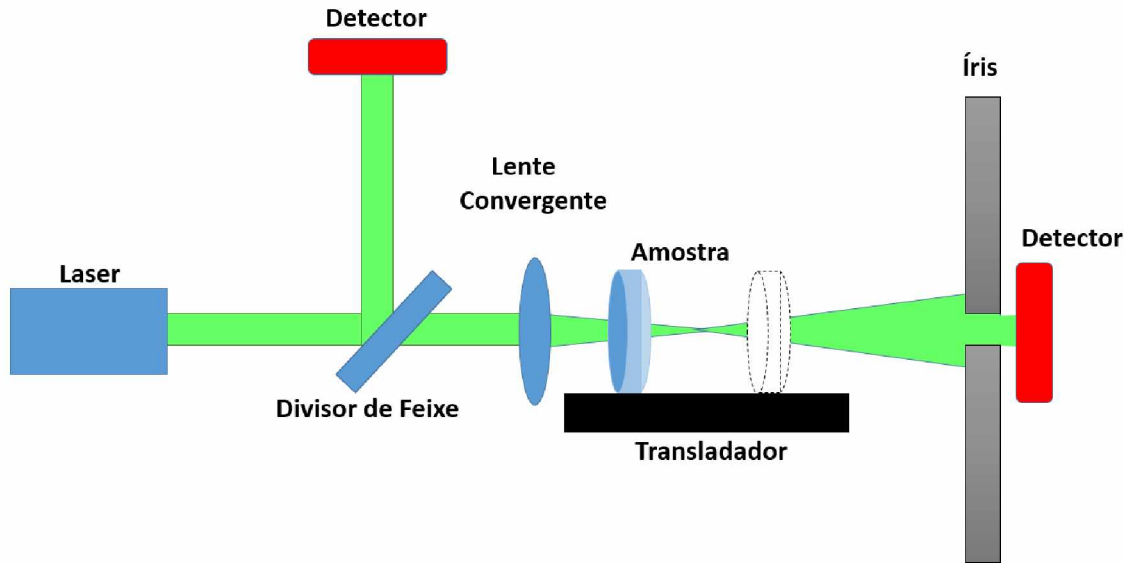


Figura 3-8: Diagrama do funcionamento da técnica de Z-scan fenda fechada.

Para entendermos a relação da técnica de Z-scan de fenda fechada com a parte real do índice de refração não linear, apresentaremos nas seções subsequentes a teoria desenvolvida por M. Sheik-Bahae [15], mostrando a relação direta entre a transmitância normalizada (T) e a diferença de fase máxima ($\Delta\Phi_0$) que um feixe gaussiano adquire ao atravessar um meio material não linear.

3.2.1 A intensidade e o campo elétrico de um feixe gaussiano

Para entendermos o perfil de intensidade gerado por um feixe com perfil gaussiano, devemos descrever o mesmo em termos do campo elétrico. Para isto, vamos tomar a definição de um campo elétrico para um feixe gaussiano TEM_{00} , dada por [17]:

$$E_{\rho,z} = E_0 \left(\frac{q_0}{q(z)} \right) \exp \left(-\frac{ik\rho^2}{2q(z)} \right) \quad (3.10)$$

Sendo que o termo $1/q(z)$ é um número complexo dado por:

$$\frac{1}{q(z)} = \frac{1}{R(z)} - i \left(\frac{\lambda}{\pi w^2(z)} \right) \quad (3.11)$$

Onde $q(z)$ também pode ser escrito como:

$$q(z) = q_0 \left(1 + \frac{z}{q_0} \right) \quad (3.12)$$

Mais detalhes das definições dadas pelas equações (3.11) e (3.12) podem ser encontrados na referência [17]. A razão $q_0/q(z)$ pode ser escrita como:

$$\frac{q_0}{q(z)} = \frac{q_0}{q_0 \left(1 + \frac{z}{q_0} \right)} = \frac{\sqrt{1 - i \left(\frac{z}{z_0} \right)}}{\sqrt{1 - \left(\frac{z}{z_0} \right)^2}} = \frac{\exp \left[-i \tan^{-1} \left(\frac{z}{z_0} \right) \right]}{\sqrt{1 - \left(\frac{z}{z_0} \right)^2}} \quad (3.13)$$

Na equação (3.11) o termo $w(z)$ corresponde ao raio do feixe e o termo $R(z)$ refere-se ao raio de curvatura da frente de onda do feixe, que é dado por:

$$R(z) = z \left[1 + \left(\frac{z_0}{z} \right)^2 \right] \quad (3.14)$$

Portanto, podemos escrever a equação (3.10) como:

$$E = \frac{E_0}{\sqrt{1 - \left(\frac{z}{z_0} \right)^2}} \exp \left(-\frac{\rho^2}{w^2(z)} - \frac{ik\rho^2}{2R(z)} - i \tan^{-1} \left(\frac{z}{z_0} \right) \right) \quad (3.15)$$

De acordo com a equação (3.15) é possível observar que o campo elétrico possui uma parte real que está associada à distribuição transversal da amplitude e uma parte imaginária que está associada à fase do feixe. A intensidade de um feixe de radiação laser é proporcional ao

quadrado do módulo da amplitude do campo elétrico. Desta forma, considerando a parte real da equação (3.15), é possível obter a dependência do feixe gaussiano em função das variáveis ρ e z , na forma:

$$I_{\rho,z} = \frac{E_0^2}{1 + \left(\frac{z}{z_0}\right)^2} \exp\left(\frac{-2\rho^2}{W^2(z)}\right) \quad (3.16)$$

Como:

$$I_0 = E_0^2 \quad (3.17)$$

Logo:

$$I_{(\rho,z)} = \frac{I_0}{1 + \left(\frac{z}{z_0}\right)^2} \exp\left(\frac{-2\rho^2}{w^2(z)}\right) \quad (3.18)$$

3.2.2 Diferença de fase induzida por efeitos não lineares.

Dado o campo elétrico como uma onda plana se propagando em um meio material, considera-se sobre a fase um termo de evolução temporal e outro de evolução espacial. Sendo assim temos:

$$E = E_0 e^{i(\delta - \omega t)} \quad (3.19)$$

$$E = E_0 e^{inkz} e^{-ikz} e^{-i\omega t} \quad (3.20)$$

Para ilustrar a mudança de fase sofrida por uma frente de onda que atravessa um meio material (amostra) não homogêneo (com diferentes índices de refração ao longo da amostra), vamos considerar uma onda plana incidindo no meio, conforme Figura 3-9. A diferença entre

os índices de refração faz com que a onda plana sofra uma alteração associada às diferentes velocidades adquiridas em diferentes trechos da onda no interior do meio não homogêneo. Assim, a onda emergente é distorcida de modo que uma parte dela passa a ter uma diferença de fase quando comparada com o resto da onda.

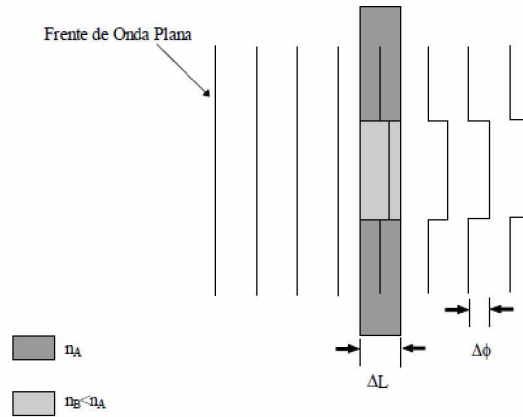


Figura 3-9: Variação de fase gerada na transmissão de uma onda plana por um meio não homogêneo.

A variação de fase pode ser descrita em termos da espessura da amostra e do índice de refração por:

$$\Delta\phi = \frac{2\pi}{\lambda} \Delta L (n_A - n_B) \quad (3.21)$$

Podemos então descrever o índice de refração como sendo gerado pela lente de população descrita na seção 2.3. Assim, pode-se descrever a variação do índice de refração como um índice de refração que depende da intensidade, isto é $n_A - n_B = N_{2(I)}$. Tomamos a espessura $\Delta L = L$, a diferença de fase é dada como:

$$d\phi = kL N_{2(I)} \quad (3.22)$$

Como foi descrito na seção 2.3, $N_{2(I)}$ corresponde ao Δn que por sua vez, equivale à $n_2 I(\rho, z)$ no caso estacionário. Substituindo na equação (3.22), temos:

$$d\phi = kL n_2 I_{(\rho, z)} \quad (3.23)$$

Desta forma a diferença de fase não é devido à não homogeneidade do meio como foi proposto na ilustração da Figura 3-9, e sim como uma variável dependente da intensidade do feixe incidente.

Por fim, podemos utilizar a equação (3.18) para expressar a diferença de fase como sendo:

$$\Delta\phi_{\rho,z} = \Delta\phi_0 \exp\left(\frac{-2\rho^2}{w^2(z)}\right) \quad (3.24)$$

Onde:

$$\Delta\phi_0 = \frac{\Delta\Phi_0}{1 + x^2} \quad (3.25)$$

A diferença de fase $\Delta\Phi_0$ tem o seu maior valor para $\rho = 0$. Definimos:

$$\Delta\Phi_0 = \Delta\phi_{0(\rho=0)} \quad (3.26)$$

De modo que, a diferença de fase máxima pode então ser definida por meio da equação (3.23) como:

$$\Delta\Phi_0 = kLn_2I_{(\rho=0,z)} \quad (3.27)$$

O termo $I_{(\rho=0,z)}$ corresponde à intensidade do campo elétrico que se propaga no interior do meio material, onde, de acordo com a lei de Beer-Lambert, a intensidade que se propaga no interior da amostra pode ser escrita por meio de um decaimento exponencial:

$$I_{(\rho=0,L)} = I_0 \exp(-aL) \quad (3.28)$$

Sendo I_0 a intensidade incidente na amostra, a o coeficiente de absorção linear e L a espessura da amostra.

Podemos então aproximar a intensidade emergente do interior da amostra para uma intensidade média utilizando o teorema do valor médio em sua forma integral dada para a presente situação como:

$$\langle f_{(x)} \rangle = \frac{1}{L} \int_0^L f_{(x)} dx \quad (3.29)$$

Onde $\langle f_{(x)} \rangle$ corresponde ao valor médio da função.

Podemos aplicar o teorema do valor médio na equação (3.28), obtendo a seguinte solução:

$$\langle I_{(p=0,z)} \rangle = \frac{I_0 L_{eff}}{L} \quad (3.30)$$

Onde se define L_{eff} como sendo a espessura efetiva da amostra dada por:

$$L_{eff} = \frac{1 - e^{-aL}}{a} \quad (3.31)$$

Substituindo a intensidade que tem uma dependência com o eixo z no interior da amostra expressa na equação (3.27) pela intensidade média da equação (3.30), podemos escrever a diferença de fase como:

$$\Delta\Phi_0 = kL_{eff}n_2I_0 \quad (3.32)$$

3.2.3 Integral de difração e a técnica de Z-scan

A integral de difração de Kirchhoff é usada em ótica linear para o cálculo de figuras de difração e outras aplicações. Aqui, vamos utilizar a integral de difração de Fresnel-Kirchhoff em feixes gaussianos para calcular a amplitude do feixe em um campo distante. Considerando a Figura 3-10, temos uma onda plana que se propaga na direção do vetor \vec{n} atravessando um orifício no plano A, sofrendo difração e incidindo no plano B.

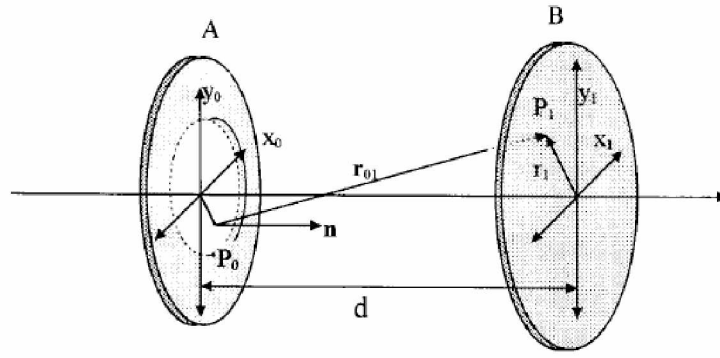


Figura 3-10: Ilustração da difração de um feixe de luz incidente em um orifício. Ref.[4].

Matematicamente, o efeito descrito pela Figura 3-10 é dado pela integral de difração de Fresnel-Kirchhoff:

$$E_{B(x,y)} = \frac{i}{\lambda} \iint \frac{e^{-ikr_{01}}}{r_{01}} \cos(\mathbf{n} \cdot \mathbf{r}_{01}) E_{A(x_0,y_0)} dx_0 dy_0 \quad (3.33)$$

Escrevendo os campos elétricos do feixe que incide no plano A em coordenadas cilíndricas se propagando ao longo do eixo z, podemos definir o raio de abertura no anteparo como:

$$r_0^2 = x_0^2 + y_0^2 \quad (3.34)$$

Consideramos que $r_0 \ll d$, onde d é a distância que separa o plano A, responsável por criar o perfil de difração, do anteparo no plano B. Essa aproximação é válida para pequenos ângulos do vetor \vec{r}_{01} e é conhecida como “campo distante” ou aproximação de Fraunhofer. Desta forma, a integral de Fresnel-Kirchhoff para o campo distante é escrita como [10]:

$$E_{B(\rho_1)} = \frac{ik}{d} e^{-ik\left(d + \frac{\rho_1^2}{2d}\right)} \int_0^\infty e^{-\frac{ik\rho_0^2}{2d}} E_{A(\rho_0)} J_0\left(\frac{k\rho_0\rho_1}{d}\right) \rho_0 d\rho_0 \quad (3.35)$$

Com $k = 2\pi/\lambda$, que é o vetor de onda e J_0 é uma função de Bessel.

Para descrever o campo em um ponto distante ($E_{B(\rho_1)}$), devemos interpretar que o campo incidente no plano A ($E_{A(\rho_0)}$) como sendo o campo de um feixe gaussiano que é dado pela equação (3.15). Utilizando a definição de uma variável adimensional, sendo:

$$x = \frac{z}{z_c} \quad (3.36)$$

Onde z_c é conhecido como parâmetro confocal com dimensão de comprimento já apresentado na seção 3.1. Vamos adotar as seguintes notações:

$$w_{(x)}^2 = w_0^2(1 + x^2) \quad (3.37)$$

$$R_{(x)} = \frac{z_c}{x}(1 + x^2) \quad (3.38)$$

Portanto, o campo incidente descrito pela equação (3.15) será dado por:

$$E_{A(\rho_0, x_0)} = E_0 \frac{w_0}{w_{(x)}} \exp \left(-\frac{\rho_0^2}{w_{(x)}^2} - \frac{ik\rho_0^2}{2R_{(x)}} - i \tan^{-1}(x) \right) \quad (3.39)$$

De forma análoga, definindo uma variável adimensional para o campo distante no plano B, na forma:

$$x_B = \frac{z + d}{z_c} \quad (3.40)$$

Logo:

$$w_{(x_B)}^2 = w_0^2(1 + x_B^2) \quad (3.41)$$

$$R_{(x_B)} = \frac{z_c}{x_B}(1 + x_B^2) \quad (3.42)$$

Tomando um feixe de alta intensidade que incide sobre uma amostra delgada à uma distância z qualquer e que a mesma apresenta efeitos óticos não lineares, o campo emergente apresentará uma fase. Definindo o campo emergente como $E'_{A(\rho_0)}$, teremos:

$$E'_{A(\rho_0)} = E_{A(\rho_0)} e^{-i\Delta\phi_{(\rho_0)}} \quad (3.43)$$

Considerando que o campo emergente corresponde ao campo que sai do plano A da Figura 3-10, devemos então substituir $E_{A(\rho_0)}$ por $E'_{A(\rho_0)}$. Após a substituição, podemos inserir a definição de $E_{A(\rho_0)}$ dada pela equação (3.39) na integral de difração (3.35), onde teremos:

$$E_{B(\rho_1)} = \frac{ikE_0w_0}{w_{(x)}d} e^{-i\left(kd + \frac{k\rho_1^2}{2d} + \tan^{-1}(x)\right)} \quad (3.44)$$

$$* \int_0^\infty e^{-\left(\frac{\rho_0^2}{w_{(x)}^2}\right)} e^{-i(\phi_D + \Delta\phi)} J_0\left(\frac{k\rho_0\rho_1}{d}\right) \rho_0 d\rho_0$$

De modo que:

$$\phi_D = k\rho_0^2 \left(\frac{1}{2d} + \frac{1}{2R_A} \right) \quad (3.45)$$

No problema do Z-scan em geral considera-se que o efeito não linear é pequeno ($\Delta\phi_{(\rho_0)} \ll \pi$) de tal forma que podemos fazer a seguinte aproximação:

$$e^{-i\Delta\phi_{(\rho_0)}} \cong 1 - i\Delta\phi_{(\rho_0)} \quad (3.46)$$

aqui também consideramos que:

$$\frac{k\rho_0^2}{2d} \cong 0 \quad (3.47)$$

que é uma condição para $d \gg \rho_0$. Portanto, podemos utilizar as equações (3.9), (3.37), (3.38), (3.45) e (3.47) para demonstrar que:

$$\phi_D = \frac{\rho_0^2 x}{w_{(x)}^2} \quad (3.48)$$

Fazendo ainda uma substituição de variável dada por:

$$y = \frac{\rho_0}{w_{(x)}} \quad (3.49)$$

Podemos então reescrever a equação (3.44) como:

$$E_{B(\rho_1)} = \frac{ikE_0 w_0 w_{(x)}}{d} e^{-i\left(kd + \frac{k\rho_1^2}{2d} + \tan^{-1}(x)\right)} * \int_0^\infty e^{-y^2(1+ix)} \left(i\Delta\phi_{(y)} - 1\right) J_0(y\beta) y dy \quad (3.50)$$

Onde:

$$\beta = \frac{k\rho_{(1)} w_{(x)}}{d} \quad (3.51)$$

Definimos então uma constante, tal que:

$$A = \frac{ikE_0 w_0 w_{(x)}}{d} e^{-i\left(kd + \frac{k\rho_1^2}{2d} + \tan^{-1}(x)\right)} \quad (3.52)$$

Logo, a equação (3.50) pode ser escrita da seguinte maneira:

$$E_{B(\rho_1)} = A \int_0^\infty e^{-y^2(1+ix)} (i\Delta\phi_{(y)} - 1) J_0(y\beta) y dy \quad (3.53)$$

Observa-se que a integral pode ser dividida em duas, definidas como:

$$H = \int_0^\infty e^{-y^2(1+ix)} J_0(y\beta) y dy = \frac{e^{\frac{\beta}{4(1+ix)}}}{2(1+ix)} \quad (3.54)$$

$$\delta H = i \int_0^\infty e^{-y^2(1+ix)} \Delta\phi_{(y)} J_0(y\beta) y dy \quad (3.55)$$

Para resolver a integral δH , devemos eliminar a dependência de $\Delta\phi_{(y)}$ com y . Para isso, podemos utilizar a equação (3.24) juntamente com a definição da nova variável dada pela equação (3.49). Isto é:

$$\Delta\phi_{(y)} = \Delta\phi_0 e^{-2y^2} \quad (3.56)$$

Sendo assim, a solução da equação (3.55) será dada por:

$$\delta H = i\Delta\phi_0 \int_0^\infty e^{-y^2(3+ix)} J_0(y\beta) y dy = \frac{e^{\frac{\beta}{4(3+ix)}}}{2(3+ix)} \quad (3.57)$$

E portanto:

$$E_{B(\rho_1)} = A(H + \delta H) \quad (3.58)$$

Podemos observar que o campo elétrico sofre uma variação proporcional à δH depois de atravessar um meio com propriedades óticas não lineares devido a variação de $\Delta\phi_0$.

Como foi visto na seção 3.2.1, a intensidade do campo é dada pelo módulo ao quadrado do campo elétrico, podendo ser escrito na forma:

$$I_B = \left| E_{B(\rho_1)} \right|^2 \propto |H + \delta H|^2 \cong H^2 + H\delta H^* + \delta H H^* \quad (3.59)$$

Onde a transmitância será então descrita como:

$$T = \frac{I_B}{I_A} = \frac{|H + \delta H|^2}{|H|^2} \quad (3.60)$$

Ou ainda:

$$T = 1 + Re \left\{ \frac{\delta H}{H} \right\} \quad (3.61)$$

Substituindo as equações (3.54) e (3.57) na equação (3.60) e utilizando somente a parte real, temos:

$$T(x) = 1 + \frac{4\Delta\Phi_0 x}{(x^2 + 9)(x^2 + 1)} \quad (3.62)$$

A equação (3.62) nos mostra que existe uma correlação entre a transmitância normalizada e a diferença de fase. A forma característica dessa equação é mostrada na Figura 3-11 com 2 extremos, um máximo (posição de pico) e um mínimo (posição de vale). Com base na equação (3.62) observa-se que os pontos de máximo e mínimo encontram-se em $x = \pm 858$ que também pode ser escrito como $z = \pm 858z_0$. Isto significa que a separação entre o pico e o vale é dado por:

$$\Delta Z_{pv} \cong 1,7z_c \quad (3.63)$$

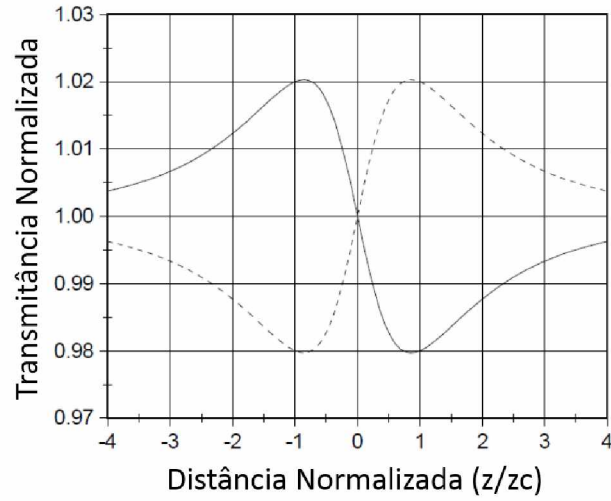


Figura 3-11: Curva característica do Z-scan em função da posição. A linha cheia corresponde a curva para uma amostra $n'_2 > 0$, enquanto que a linha tracejada corresponde à medida de uma amostra com $n'_2 < 0$.

Como foi mostrado na Figura 3-8, para detectores que possuem uma área de sensibilidade grande quando comparado com o diâmetro do feixe, torna-se necessário a utilização de uma íris para torná-los mais sensíveis. Sendo assim, da equação (3.62) foi obtido de forma empírica a seguinte relação [15]:

$$\Delta T_{pv} \cong 0,406(1 - A_b)^{0,25} \Delta \phi_0 \quad (3.64)$$

Onde

$$A_b = 1 - e^{-\frac{r_a^2}{w}} \quad (3.65)$$

sendo r_a o raio de abertura da íris e o w o raio do feixe incidente sobre a íris.

Na medição realizada para o presente trabalho, não houve a necessidade da utilização de uma íris, pois a área do detector utilizado possuía uma área sensível pequena quando

comparada com o raio do feixe divergindo da amostra em um campo distante. Sendo assim, a equação (3.64) resume-se em:

$$\Delta T_{pv} = 0,406\Delta\phi_0 \quad (3.66)$$

Com base na definição da transmitância normalizada para efeitos refrativos da técnica de Z-scan (Z-scan de fenda fechada), a relação entre a diferença de fase induzida e o índice de refração não linear dado pela equação (3.32) juntamente com as equações (2.31), (3.63), (3.66) e (3.2), podemos demonstrar a seguinte relação:

$$n'_2 = 0,1153 \lambda^2 \left(\frac{\Delta T_{pv} \Delta Z_{pv}}{L_{eff} P} \right) \quad (3.67)$$

Aqui é importante chamar a atenção do leitor que a equação (3.67) é apenas uma forma alternativa da equação (3.32).

3.3 Z-scan fenda aberta e a absorção não linear (n_2'')

A absorção não linear é um efeito que pode ser mensurado por meio da configuração do Z-scan de fenda aberta. É importante destacar que altas não linearidades podem estar relacionadas à transições ressonantes, porém a absorção não linear que a técnica Z-scan se propõe a mensurar, está relacionada aos efeitos de absorção de multifótons, saturação de absorção de um único fóton e a dinâmica de absorção de portadores livres [18]. Esses tipos de efeitos estão presente em materiais que possuem baixa não linearidade.

Nesta configuração, não se utiliza a íris na frente do detector, e sim uma lente convergente capaz de colimar toda a luz no detector, como pode ser visto na Figura 3-12:

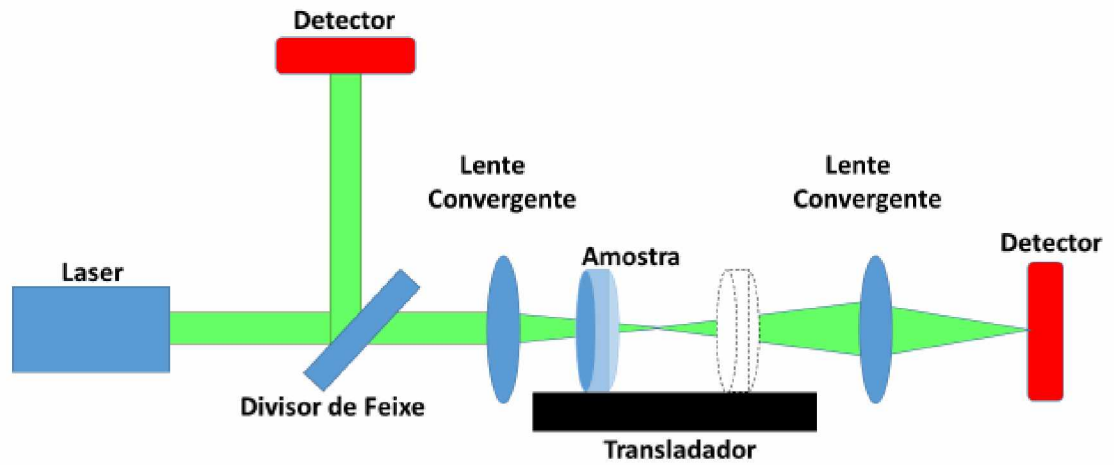


Figura 3-12: Diagrama do funcionamento da técnica Z-scan fenda aberta.

Com a lente convergindo toda a radiação para o detector, o mesmo se torna insensível às variações axiais devido ao efeito refrativo da amostra apresentado ao longo da seção 3.2. O detector é sensível somente à absorção gerada pelo meio material que promove uma variação da transmitância o qual irá variar de acordo com a intensidade incidente na amostra.

Para o efeito de absorção de dois fótons, considera-se a lei de Beer-Lambert dada pela equação (5.2), onde devemos inserir um termo referente à não linearidade do meio. Portanto teremos:

$$\frac{dI}{dl} = -\alpha I_{(l)} - \beta I_{(l)}^2 \quad (3.68)$$

Em que β é conhecido como o coeficiente de absorção de dois fótons. Assim, é possível obter a solução da equação (3.68), que é dada por:

$$I_{(out)} = \frac{\alpha I_0 e^{-\alpha L}}{1 + \beta I_{(p)}(1 - e^{-\alpha L})} \quad (3.69)$$

Utilizando o teorema do valor médio definido pela equação (3.29), obtemos então a intensidade média como sendo:

$$I_m = \frac{\ln(1 + \beta L_{eff} I_0)}{\beta L} \quad (3.70)$$

A parte imaginária do índice de refração está relacionada com β através da seguinte equação [19]:

$$\beta = \frac{4\pi n_2''}{\lambda} \quad (3.71)$$

A diferença de fase dada pela equação (3.27) será escrita como:

$$\Delta\phi_{(\rho_0)} = kn_2 L I_m = \frac{kn_2 \ln(1 + \beta L_{eff} I_0)}{\beta} \quad (3.72)$$

Considerando a diferença de fase induzida em um feixe com perfil gaussiano devido a uma amostra com uma absorção não linear relacionada à absorção de dois fótons, o campo elétrico emergente da amostra que é descrito pela equação (3.43) é dado por:

$$E_{A(\rho_0, x_0)} = \frac{E_{(x, \rho)} e^{-\frac{\alpha L}{2}} e^{i\Delta\phi_{x, \rho}}}{\sqrt{1 + \beta L_{eff} I_0}} \cong E_{(x, \rho)} e^{-\frac{\alpha L}{2}} \left[1 + \left(i k n_2 - \frac{\beta}{2} \right) I_0 L_{eff} \right] \quad (3.73)$$

A aproximação da equação (3.73) é feita para $\Delta\phi_{(\rho_0)}$ e β muito pequenos. A transmitância normalizada de forma similar ao procedimento utilizada na seção 3.2.3, pode ser obtida na forma:

$$T = 1 + \frac{k L_{eff} I_0 n_2''}{1 + x^2} \quad (3.74)$$

É importante destacar que a medida feita pela técnica de fenda fechada é incapaz de distinguir o efeito refrativo do absorutivo. Portanto, o sinal da transmitância normalizada para a

configuração de fenda fechada é composto tanto pelo efeito refrativo quanto pelo efeito absorutivo não linear. Utilizando a definição de T_{FF} para a transmitância normalizada na medida de fenda fechada, teremos então:

$$T_{FF} = 1 + \Delta T_R + \Delta T_A \quad (3.75)$$

Sendo ΔT_R à variação do sinal devido ao efeito refrativo e ΔT_A corresponde à variação do sinal devido ao efeito absorutivo.

Para obter um sinal puramente refrativo na medida de fenda fechada, divide-se o sinal da fenda fechada pelo o de fenda aberta (que é puramente absorutivo), de forma que:

$$\frac{1 + \Delta T_R + \Delta T_A}{1 + \Delta T_A} = (1 + \Delta T_R + \Delta T_A)(1 - \Delta T_A) \cong 1 + \Delta T_R \quad (3.76)$$

3.4 Z-scan Resolvido no tempo.

Como a não linearidade do meio está relacionada a formação da lente de população (LP), temos que os efeitos óticos não lineares dependem da dinâmica envolvida nas transições eletrônicas.

Como foi apresentado na seção 2.3, a dinâmica eletrônica tem um comportamento exponencial associado a um tempo característico τ . De acordo com a literatura, os efeitos eletrônicos possuem um tempo característico da ordem de microssegundos.

Com base na necessidade temporal que o sistema possui para chegar a uma estabilidade do efeito eletrônico, foi desenvolvido por Oliveira et al. [20] um aperfeiçoamento da técnica de Z-scan que ficou conhecida como Z-scan Resolvido no Tempo.

Tal técnica dispensa a utilização de um detector de referência citado nas seções 3.2 e 3.3 para realizar a normalização do sinal. Neste caso, faz-se uma modulação do feixe incidente na amostra através da utilização de um modulador mecânico (*chopper*) permitindo que o

detector que capta tal feixe possa registrar o efeito transiente da formação de LP, como apresentado na Figura 3-13.

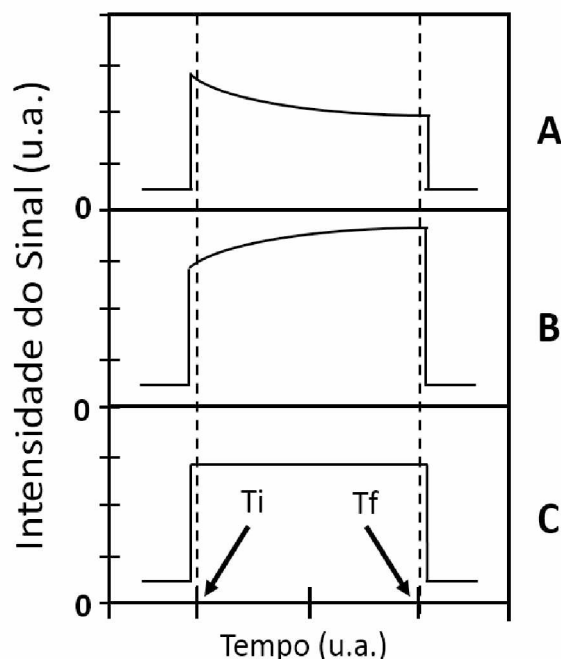


Figura 3-13: Ilustração da evolução temporal do sinal de Z-scan para a amostra vítrea PANK dopada com íons de Nd^{3+} onde se tem $n'_2 > 0$.

Utilizando a lente que converge o feixe de laser na amostra como referência, o sinal A da Figura 3-13 corresponde a amostra situada antes do foco da lente; o sinal B corresponde à amostra situada entre o foco e o detector. Já o sinal C corresponde à amostra situada a uma distância longe do foco onde a intensidade é baixa e insuficiente para promover efeitos não lineares na amostra.

O *chopper* é uma ferramenta analógica que modula o tempo de exposição da amostra ao feixe de excitação situado na saída da fonte laser, como pode ser observado na Figura 3-14. Quando o mesmo permite a passagem do feixe, a resposta não linear da amostra não é instantânea. Consequentemente, para um tempo inicial T_i muito pequeno, os estados metaestáveis ainda não foram populados e o sinal captado pelo detector corresponde à um sinal basicamente linear. Após um determinado tempo de exposição T_f , os estados são populados formando assim a LP que é captado pelo mesmo detector. Neste caso a transmitância normalizada é dada por:

$$T_{(z)} = \frac{V_{(t=T_f)}}{V_{(t=T_i)}} \quad (3.77)$$

Como a medida não é realizada exatamente em $T_i = 0$ devido ao tempo necessário para o *chopper* bloquear completamente o feixe, o sinal medido deve ser dividido por um fator de correção dado por:

$$f_c = e^{\left(-\frac{t_i}{\tau}\right)} - e^{\left(-\frac{t_f}{\tau}\right)} \quad (3.78)$$

Onde τ corresponde ao tempo de formação da lente de população. Sendo assim, a equação (3.66) deve ser escrita como:

$$\Delta T_{pv} = \frac{0,406\Delta\phi_0}{f_c} \quad (3.79)$$

Com a técnica de Z-scan resolvida no tempo, pode-se coletar a medida de fenda aberta e fenda fechada simultaneamente, como pode ser observado no diagrama da Figura 3-14.

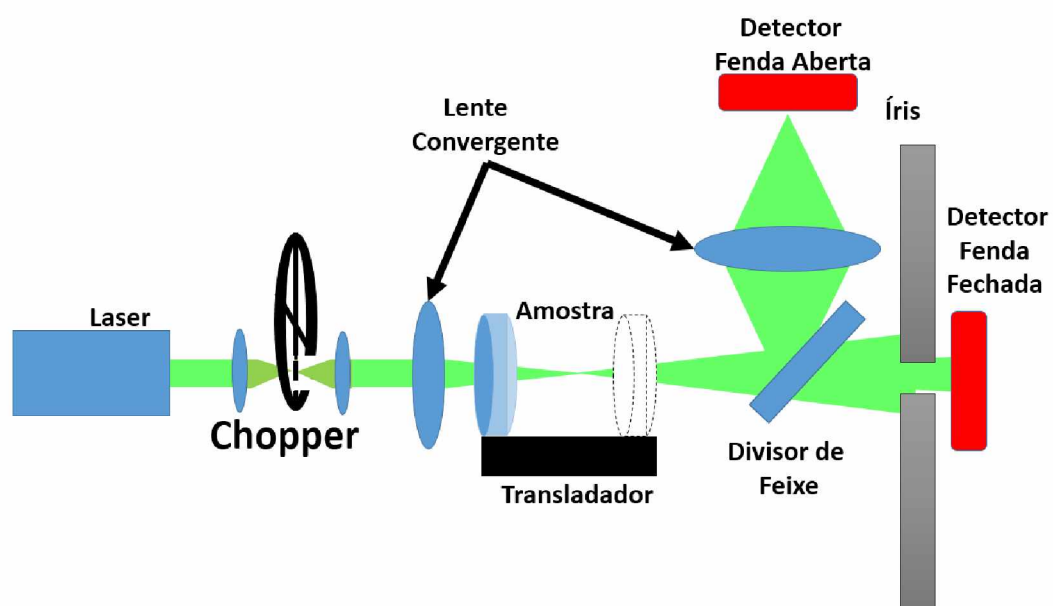


Figura 3-14: Diagrama da técnica de Z-scan resolvida no tempo.

CAPÍTULO 4

4 AMOSTRAS ESTUDADAS

As amostras utilizadas neste trabalho foram sintetizadas na Universidade Federal de Uberlândia no Laboratório de Novos Materiais Isolantes e Semicondutores (LNMIS) coordenado pelo Prof. Dr. Noelio Oliveira Dantas.

O material em estudo pode é composto pela matriz vítrea hospedeira, os íons dopantes de Nd^{3+} e os nanocristais de CdS.

Nas seções subsequentes serão apresentados cada componente separadamente, a fim de promover ao leitor um conhecimento básico sobre os mesmos e a importância de cada um na composição da amostra.

Posteriormente à apresentação de cada item, será abordado de forma simplificada o processo de fabricação das amostras em estudo.

4.1 Terras Raras⁵

Os íons terras raras (TRs) são ao todo 17 elementos químicos compostos pela classe dos lantanídeos juntamente com o Escândio e Ítrio, onde estes, por sua vez, são considerados TRs devido ao fato de possuírem propriedades parecidas com os lantanídeos e serem encontrados nos mesmos minérios que os TRs[21].

Os íons TRs são bastante conhecidos nas pesquisas científicas em óptica por apresentarem bandas de absorção e emissão bem definidas[10]. Tais características despertaram

⁵ Por conveniência, usaremos as siglas TRs e TR para nos referir aos Terras Raras no plural e no singular respectivamente.

o interesse da comunidade científica, pois apresentar bandas, tanto de absorção quanto de emissão, bem definidas são requisitos fundamentais para compostos propícios à fabricação de dispositivos ópticos eletrônicos, tais como lasers e amplificadores de fibra óptica.

Os TRs são caracterizados pelas suas distribuições eletrônicas, onde as mesmas possuem um preenchimento progressivo da camada 4f, com exceção dos elementos Escândio e Ítrio que não possuem elétrons na camada 4f e dos elementos Itérbio e Lutécio que possuem a camada 4f totalmente preenchida.

Existe um fenômeno presente na série dos lantanídeos conhecidos como contração lantanídea, que é a diminuição do raio atômico/iônico com o preenchimento do orbital 4f. Tal fenômeno é resultado da blindagem da carga nuclear e a repulsão intereletrônica.

O fenômeno da contração lantanídea ocorre devido a distribuição espacial do orbital 4f. Quando comparada com os orbitais s, p e d, o orbital 4f gera um efeito de blindagem menor sobre a carga nuclear. Devida à baixa blindagem realizada pelo orbital 4f, há um aumento da carga efetiva que atua sobre os orbitais mais externos (5s e 5d). Como a carga efetiva é a responsável pela força atrativa entre o núcleo e os elétrons dos orbitais, o aumento da carga efetiva gerada pela baixa blindagem do orbital 4f resulta na diminuição do raio atômico[22].

O efeito de blindagem gerado pelo orbital 4f juntamente com a contração lantanídea são os responsáveis pelos TRs apresentarem propriedades ópticas associadas à transição eletrônica bem definida, isto é, os TRs apresentam espectro de absorção e emissão bem definidos. Na Figura 4-1 são apresentados os níveis de energia para diferentes TRs.

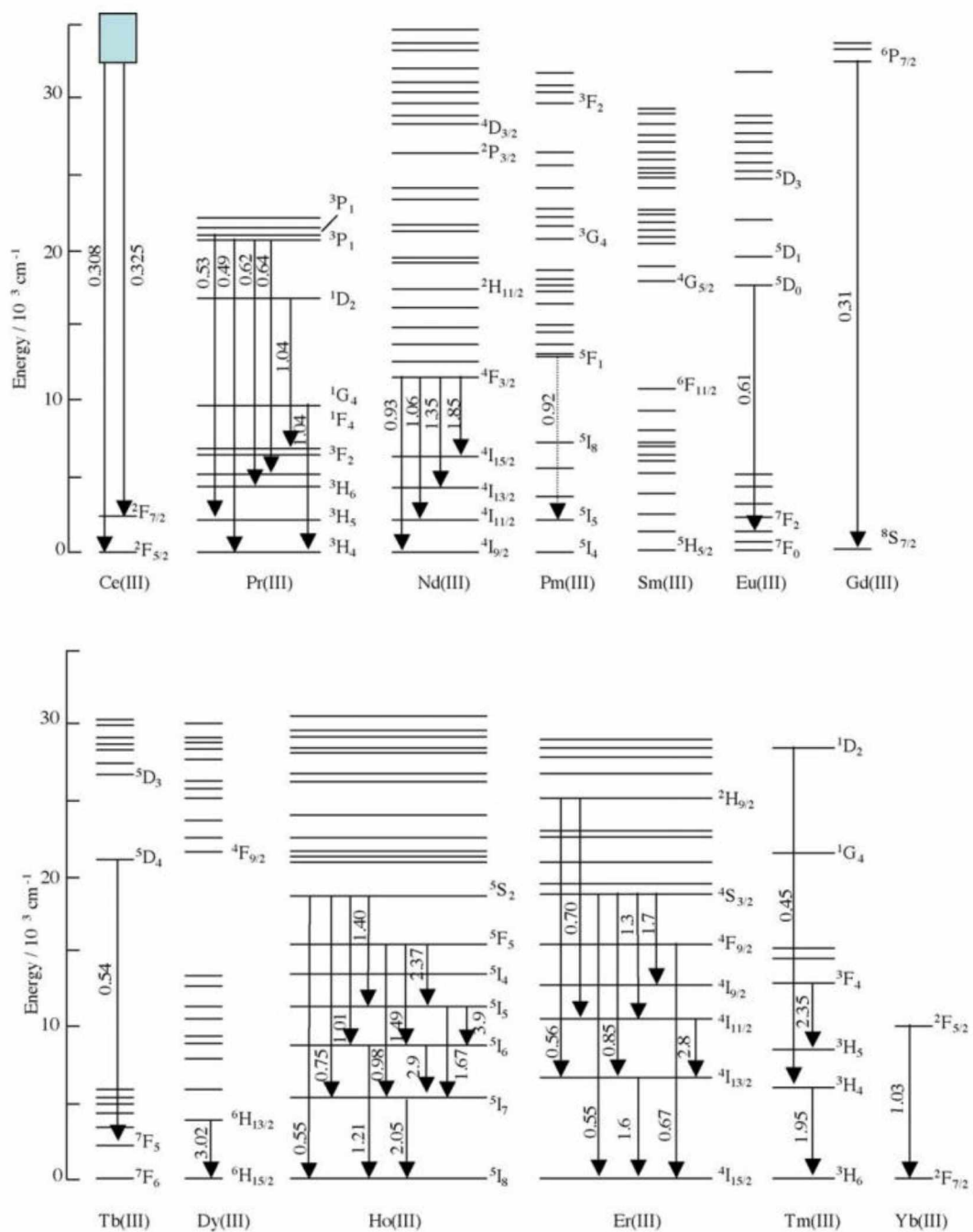


Figura 4-1: Níveis de energia dos íons TRs juntamente com os valores do comprimento de onda de emissão conhecidos em μm [23].

A absorção (α) feita pelos íons TRs é proporcional a seção de choque (σ), que no caso de uma matriz dopada somente com neodímio (TR utilizado neste trabalho), será diretamente proporcional ao número de íons do dopante na amostra (N_0). Tal relação é dada por:

$$\sigma = \frac{a}{N_0} \quad (4.1)$$

Sendo assim é interessante investigar a amostra em questão não somente com uma única concentração, mas com diferentes concentrações do TR.

4.1.1 O íon TR Nd³⁺

A escolha do íon Nd³⁺ para esta pesquisa está relacionada à sua aplicabilidade na fabricação de dispositivos fotônicos e meios ativos para lasers de estado sólido. A sua aplicabilidade está diretamente ligada ao fato de ser um sistema de 4 níveis, como pode ser visto na Figura 4-2.

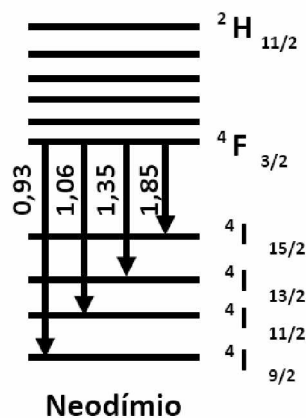


Figura 4-2: Níveis de energia do neodímio a partir do estado fundamental (⁴I_{9/2}) até o nível ²H_{11/2}, onde os comprimentos de ondas emitidos estão em μm .

Os quatro níveis de energia do Nd³⁺ correspondem ao: estado fundamental, um nível qualquer de excitação superior ao nível metaestável (⁴F_{3/2}), o próprio estado metaestável e um nível qualquer de decaimento do estado metaestável com exceção do estado fundamental. Tal

configuração torna mais fácil a realização de inversão de população e diminui a probabilidade de ocorrência de reabsorção de fóton quando comparado com íons de TRs com 3 níveis [2].

O íon Nd^{3+} tem sido utilizado como dopante em diversas matrizes vítreas nos últimos anos, tais como matrizes a base de silicato [24], fosfato [25] e fluorofosfato [26]. Embora haja um conhecimento das propriedades físicas de outras matrizes dopadas com Nd^{3+} , a mudança de hospedeiro (matriz) pode provocar alterações em algumas propriedades, tais como decaimento radiativo, absorção de estado excitado, entre outras. Portanto, é de grande importância que haja uma caracterização do íon dopante em diversas matrizes hospedeiras.

Outro aspecto importante para escolha do íon de Nd^{3+} como dopante é a proximidade das bandas de absorção do mesmo com a banda de absorção do nanocristal utilizado como co-dopante.

4.2 Nanocristais

Devido às propriedades de emissão dos TRs, há um forte interesse da comunidade científica em intensificar o sinal de emissão dos mesmos. Para isso, iniciou-se diversas pesquisas de materiais dopados com TRs com alguma outra substância como co-dopante.

Em 1985, Malta et al. [27] verificaram que a utilização de nanocristais de prata como co-dopante em vidros dopados com Eu^{3+} (íons de Európio) faz com que o mesmo tenha um aumento da fluorescência.

Nanocristais (NCs), também conhecidos como pontos quânticos semicondutores, têm sido utilizados desde então em muitos outros trabalhos a fim de investigar sua influência em matrizes dopadas com TRs [28]. Os resultados encontrados na literatura [29] mostram que a utilização de nanocristais como co-dopante em matrizes vítreas intensifica o sinal do espectro de emissão dos TRs devido a transferência de energia de forma não radiativa do NC para o TR [28].

Outra funcionalidade dos NCs está relacionada às bandas de absorção dos TRs serem muito bem definidas. Isso porque, ao inserir os nanocristais como co-dopante da matriz, os

mesmos podem ter bandas de absorção diferentes do TR utilizado como dopante. Isso permite que, por meio da transferência não radiativa de energia, haja uma excitação indireta dos TRs. Isto é, excitar o íon dopante por meio de um feixe de excitação no qual o mesmo não absorva. Na literatura encontram-se muitos trabalhos que verificam o aumento da luminescência devido à co-dopagem com nanocristais [29].

Portanto, a energia absorvida pelos nanocristais pode ser transferida de forma não radiativa para os íons TRs, assim, os nanocristais agiriam como intensificador de emissão do TRs.

Existem duas características fundamentais que favorecem a utilização dos nanocristais como co-dopantes de matrizes. A primeira refere-se aos níveis de energia bem definidos[30] dos nanocristais, que pode ser conferido na ilustração da Figura 4-3.

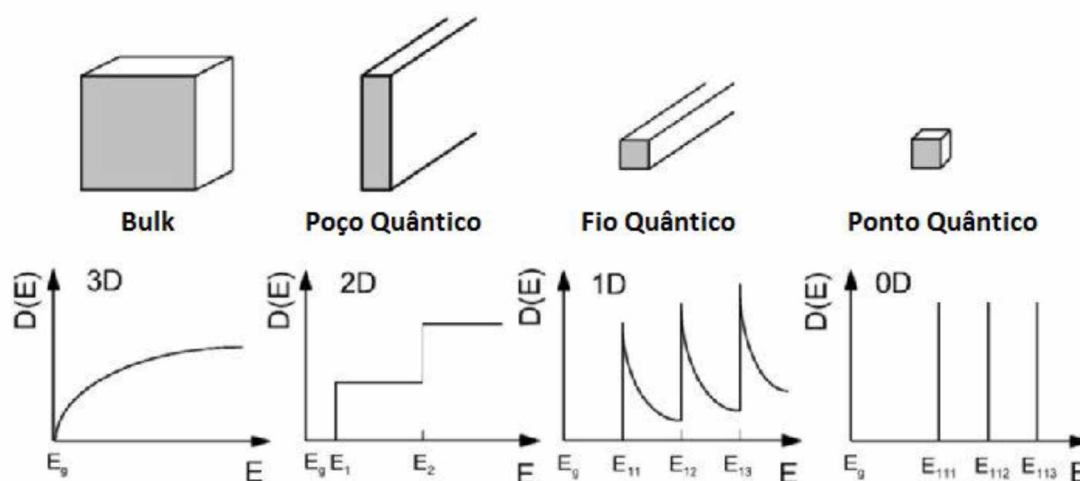


Figura 4-3: Ilustração da densidade de estado. Adaptado de [30].

É importante destacar aqui que um ponto quântico é qualquer estrutura em que os portadores de cargas sejam confinados nas três dimensões com um diâmetro menor ou igual à 100 nm, segundo a Organização Internacional de Normalização (ISO)⁶, enquanto que um nanocristal é um tipo de ponto quântico específico, no qual possui a estrutura de um cristal com dimensões de ponto quântico.

⁶ ISO = International Organization for Standardization

Devemos destacar que, do ponto de vista físico, um ponto quântico é um material que apresenta propriedade de confinamento quântico, o que na prática faz com que alguns materiais cujas dimensões são inferiores a 100 nm ainda não sejam considerados como pontos quânticos, uma vez que, os mesmos podem apresentar transições energéticas como *Bulk*.

A segunda característica de grande interesse está relacionada com um gap de energia dependente do tamanho do nanocristal juntamente com uma seção de choque de absorção muito maior que os TRs, chegando a ser duas ordens de grandeza maior[29].

Tais características fazem dos NCs uma das substâncias mais estudadas na atualidade, onde suas aplicações se estendem desde aplicações eletrônicas[31], tecnologia para refinação de petróleo[32], aplicações biomédicas[33], entre outras.

4.2.1 Nanocristais de CdS

Os nanocristais de calcogenetos de cádmio (CdSe, CdS e CdTe) são conhecidos na literatura por possuírem absorção e emissão na faixa visível do espectro. Tais características concedem a eles a possibilidade de serem usados como marcadores biológicos e biomédicos [34]. Outras aplicações para os nanocristais de calcogenetos de cádmio destacam-se na literatura, onde podemos citar a utilização do mesmo para a produção de meios ativos para lasers [35], diagnóstico por imagem de células cancerígenas [36] e obtenção de luz branca que pode ser utilizado na fabricação de LED [37].

Neste trabalho iremos estudar somente os nanocristais de CdS, que podem apresentar um gap de energia de aproximadamente 2,6 eV, como pode ser visto na Figura 4-4, que por sua vez confere ao CdS uma banda de absorção próxima a 510 nm.

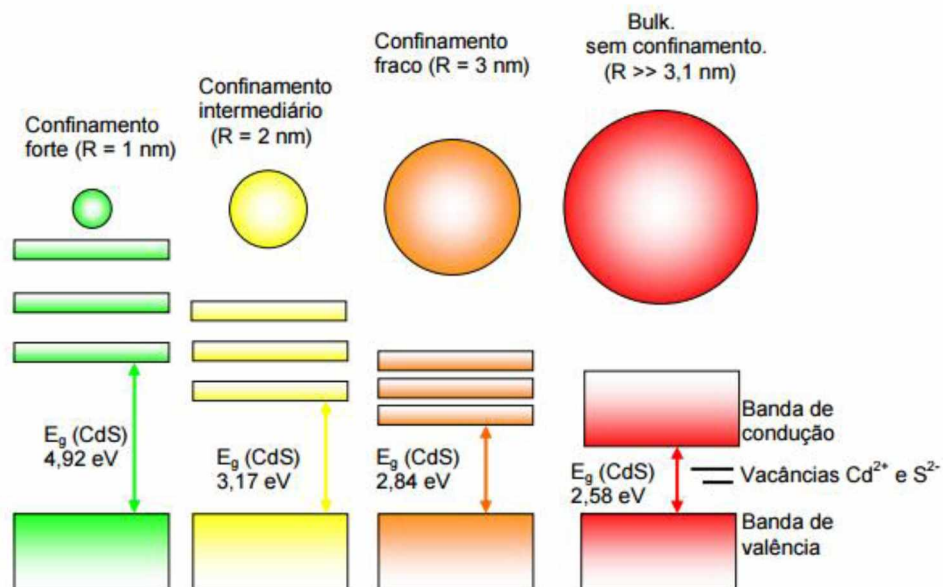


Figura 4-4: Representação da mudança do *Gap* de energia em função do tamanho do nanocristal de CdS [28].

Como o confinamento quântico é responsável pela propriedade ótica presente nos nanocristais, temos que o mesmo varia de acordo com o nanocristal, como pode ser visto na Figura 4-4.

Na prática, a variação do tamanho do nanocristal afetará diretamente o espectro de absorção e emissão do mesmo. Uma vez que com o aumento do tamanho do NCs, os picos de emissão e absorção caminham no espectro em direção ao infravermelho.

Uma das limitações do CdS é que, quando submetido à irradiação por um longo período de tempo, o mesmo sofre uma foto-corrosão e uma instabilidade, limitando sua utilização em dispositivos foto-eletrônicos [38]. Porém, os NCs de CdS ainda apresentam um grande potencial no desenvolvimento de outras tecnologias, tais como, tecnologias optoeletrônicas, filtros ópticos e fotodetectores [39].

A utilização do CdS como co-dopante no presente trabalho procura investigar a sua potencialidade quando utilizado em conjunto com o Nd^{3+} na matriz PANK.

4.3 Matrizes vítreas

O estudo do vidro para aplicação na área tecnológica teve um grande avanço na década de 60 com a invenção do laser [40], onde a pesquisa em matrizes vítreas passou a ser uma área de grande interesse científico. Tal interesse se deve à capacidade das matrizes poder comportar grandes quantidades de dopantes, tais com os íons TRs e nanocristais, que podem ser aplicados na produção de novos lasers e criação de dispositivos fotônicos[1]. Para essas aplicações, são utilizados matrizes como vidros [41], cristais [42] e polímeros [43].

O vidro é caracterizado por ser um sólido não-cristalino, ou seja, que não possui periodicidade na sua estrutura molecular [44]. A utilização do vidro como matriz para acomodar dopantes apresenta vantagens específicas que favorecem a viabilidade do mesmo. Dentre essas vantagens destacam-se as vantagens comerciais do baixo custo na fabricação além de não necessitar de rigorosas técnicas de fabricação quando comparado com a maioria dos cristais [40] e podem ser facilmente fabricadas em larga escala e com diferentes formatos.

Já as vantagens técnicas dos vidros estão associadas as suas propriedades isotrópicas, fazendo com que os íons dopantes se acomodem de forma aleatória, e assim criando um alargamento dos picos de emissão e absorção dos mesmos. Tal característica desperta interesse para o desenvolvimento de laser de banda larga e fibra ótica [29]. Além da larga janela ótica, que será abordada com mais detalhes na sessão 5.1, a matriz vítrea também se destaca na utilização como matriz hospedeira para nanocristais.

Combinando os fatores comerciais e técnicos de produção junto com o fato de as matrizes vítreas terem uma grande aceitação de dopante, matrizes incorporadas com diferentes tipos de dopantes tornaram-se um dos principais alvos de pesquisa na área da ótica não linear.

4.3.1 Vidros a base de fosfato (PANK)

Os vidros fosfato são aqueles que possuem em sua composição a combinação dada pelo átomo de fósforo rodeado por quatro átomos de oxigênios $[PO_4]$. Tais vidros são conhecidos na

literatura por sua capacidade de acomodar elevada concentração de íons dopantes e ainda permanecerem amorfos[45]. Essa capacidade despertou desde cedo o interesse da comunidade científica, devido as mais variadas aplicações possíveis para esses materiais.

A matriz vítrea a base de fosfato utilizada nesse trabalho é conhecida como PANK ($\text{P}_2\text{O}_5 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$), onde a mesma foi sintetizada para acomodar o íon TR Nd^{3+} e pontos quânticos (CdS) que são formados no interior da matriz.

É interessante observar que a presença do dopante altera a coloração da amostra, como pode ser observado na Figura 4-5, onde temos a matriz dopada com diferentes concentrações de íons de Nd^{3+} e as mesmas apresentam uma coloração roxa à luz branca.

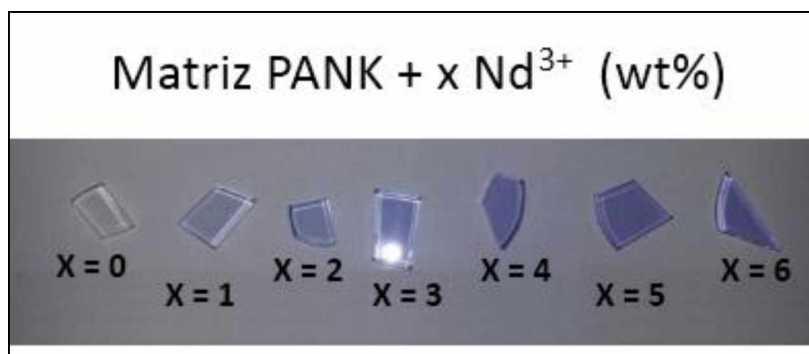


Figura 4-5: Aspecto da matriz PANK com diferentes concentrações de Nd^{3+} .

Por outro lado, as matrizes dopadas somente com nanocristais de CdS apresentaram uma coloração amarelada à luz branca, como pode ser observado na Figura 4-6:



Figura 4-6: Aspecto da matriz PANK com diferentes concentrações de CdS.

Também foram sintetizadas matrizes dopadas simultaneamente com o íon de Nd^{3+} e o nanocristal de CdS, onde as mesmas também apresentaram uma coloração amarelada assim como as amostras dopadas somente com CdS.

4.4 Síntese das Amostras

O processo de síntese das amostras PANK ($\text{P}_2\text{O}_5 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$) com diferentes concentrações Nd^{3+} foi realizado pelo método de fusão[46], que consiste na mistura dos compostos da matriz na forma de pó, adequadamente pesados de acordo com a estequiometria para o material em estudo, seguido da fusão em fornos de alta temperatura, formando-se então o *melt*⁷.

O *melt* resultante é entornado sobre uma placa metálica com uma temperatura muito menor que a temperatura do mesmo, promovendo assim um rápido resfriamento do material. O processo de resfriamento rápido é chamado de *quenching*, que é utilizado para impedir a cristalização do meio, formando assim um material vítreo.

Após a síntese da matriz pura, a mesma é pulverizada e posteriormente é adicionado os íons dopantes desejados também na forma de pó, onde destacamos que os nanocristais de CdS são formados no interior da matriz pelas inserções de íons de Cd^{2+} e S^{2-} . Assim a nova mistura

⁷ *Melt* corresponde à composição vítrea no formato líquido devido à alta temperatura ambiente.

é reaquecida formando o *melt* e novamente resfriada pelo processo de *quenching*, obtendo a matriz vítrea dopada.

Em geral, para a síntese dos nanocristais na matriz vítrea, devemos atentar para duas questões importantes. A primeira está associada ao tamanho dos nanocristais formados na matriz devida à concentração dos íons dopantes que formam os NCs e a segunda está associada ao tamanho dos nanocristais devido ao tratamento térmico. Visto que as amostras tiveram o mesmo tratamento térmico, a segunda questão não é relevante para o presente trabalho.

Porém, como as amostras em estudo foram dopadas com diferentes concentrações, devemos então considerar a influência que a dopagem exerce no tamanho dos nanocristais. Para a compreensão do processo, iremos considerar o modelo hipotético dado pela Figura 4-7, onde a amostra A corresponde à uma amostra com baixa concentração de íons dopantes formadores dos nanocristais. Considerando que a distribuição dos íons seja homogênea, temos que o tamanho dos nanocristais formados dependerá da densidade de íons dentro da região de interação. Portanto, a amostra A apresentará nanocristais cujo tamanho médio é menor que os presentes na amostra B, que por sua vez possui uma concentração maior de íons dopantes formadores de nanocristais.

Como pode ser observado também na Figura 4-7, a inserção de um número maior de íons formadores dos nanocristais, além de promover um aumento do tamanho dos mesmos, promove também um aumento do número de nanocristais na matriz.

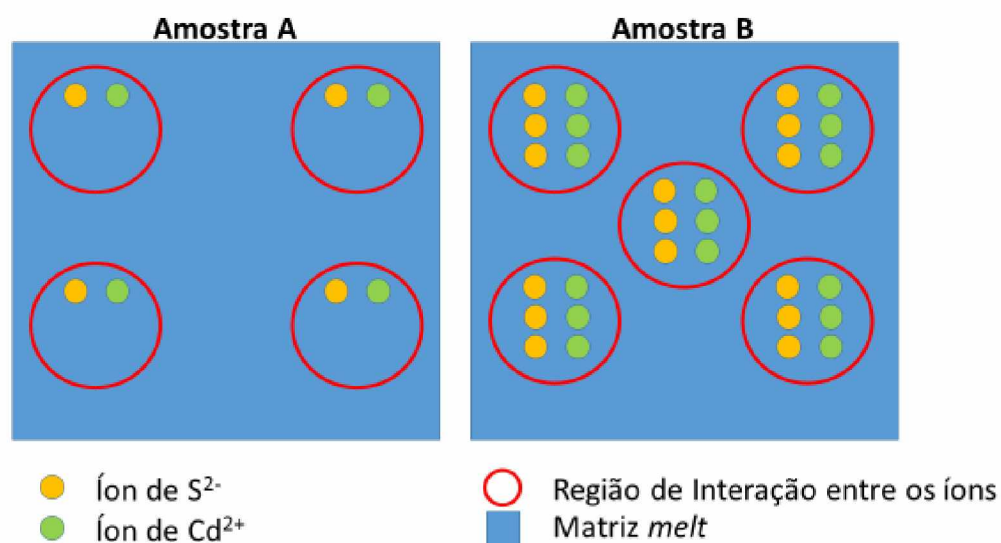


Figura 4-7: Influência no tamanho dos nanocristais devida a dopagem feita com os íons formadores.

Por fim, destacamos que, para um aumento do número de nanocristais presentes na matriz, há um aumento do sinal ótico devido ao aumento da área efetiva dos NCs, enquanto que para um aumento de tamanho dos mesmos, teremos um aumento do sinal ótico juntamente com uma mudança do *gap* de energia, onde ambos os eventos podem ser conferidos por meio da técnica de absorção ótica.

CAPÍTULO 5

5 RESULTADOS

Para a interpretação dos resultados da técnica de Z-scan, é necessário a realização de outras medidas espectroscópicas, tais como a absorção ótica e tempo de vida. Essa necessidade se deve ao fato de que, tais medidas correspondem aos valores necessários para os cálculos efetuados no Z-scan ou ao conhecimento mais técnico das amostras em estudo. Portanto, para a realização do estudo das matrizes PANK dopadas com diferentes concentrações de neodímio e CdS por meio da técnica de varredura Z, foram realizadas algumas medidas espectroscópicas, que serão apresentadas nas seções subsequentes.

5.1 Absorção Ótica⁸ (AO)

Na Figura 5-1 é apresentado o espectro de absorção da matriz PANK. O mesmo apresenta uma larga janela ótica, isto é, a matriz não absorve radiação em um determinado intervalo do espectro. Essa é uma característica comum das matrizes vítreas e que é desejada quando utilizada como meio à ser dopado com TRs, visto que os mesmos apresentam bandas estreitas no espectro de absorção e emissão [2].

⁸ Detalhes relacionados à técnica de absorção ótica são apresentados no Apêndice I.

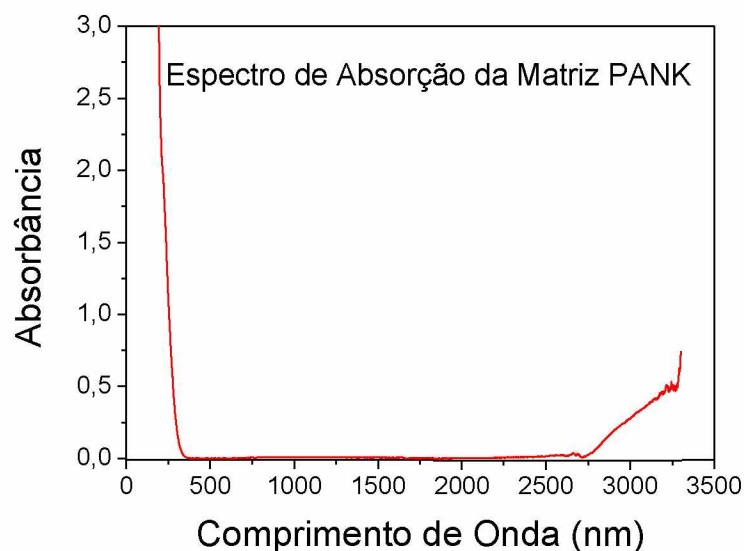


Figura 5-1: Espectro de absorbância da matriz vítrea PANK sem dopante.

De acordo com o resultado, apresentado na Figura 5-1, verificar-se que a matriz PANK tem uma baixa densidade de hidroxila em sua composição que está associada a baixa absorção na região do infravermelho próximo. Este resultado está de acordo com o que se tem na literatura, onde a matriz PANK apresenta uma concentração de hidroxila mais baixa quando comparado com as matrizes fosfatas PAN e PANB [47]. Tal característica contribui para a diminuição de processos não-radiativos, o que é favorável para a aplicação da técnica de Z-scan, já que a presente técnica é utilizada para caracterizar o índice de refração não linear da amostra, que é um efeito basicamente eletrônico.

Após a determinação do espectro de absorbância da matriz PANK sem dopante, obtivemos também os espectros de absorbância das amostras com diferentes concentrações de Nd^{3+} , onde tem-se que a presença do dopante na matriz forma bandas de absorção bem determinadas que aumentam com a concentração de neodímio, como pode ser observado na Figura 5-2.

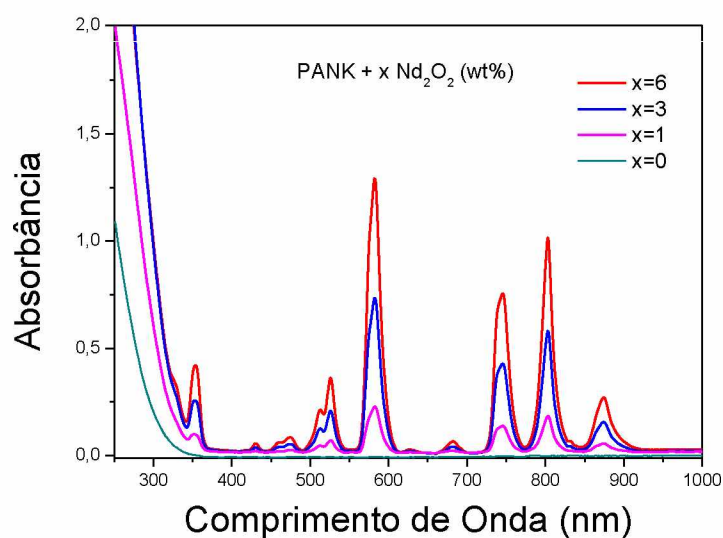


Figura 5-2: Espectro de absorvância das matrizes PANK dopadas com diferentes concentrações de neodímio, onde temos apenas o intervalo cujo dopante promove alteração no espectro da matriz isolada.

As mesmas medidas foram feitas para as matrizes dopadas com NCs de CdS, cujo resultado pode ser observado na Figura 5-3.

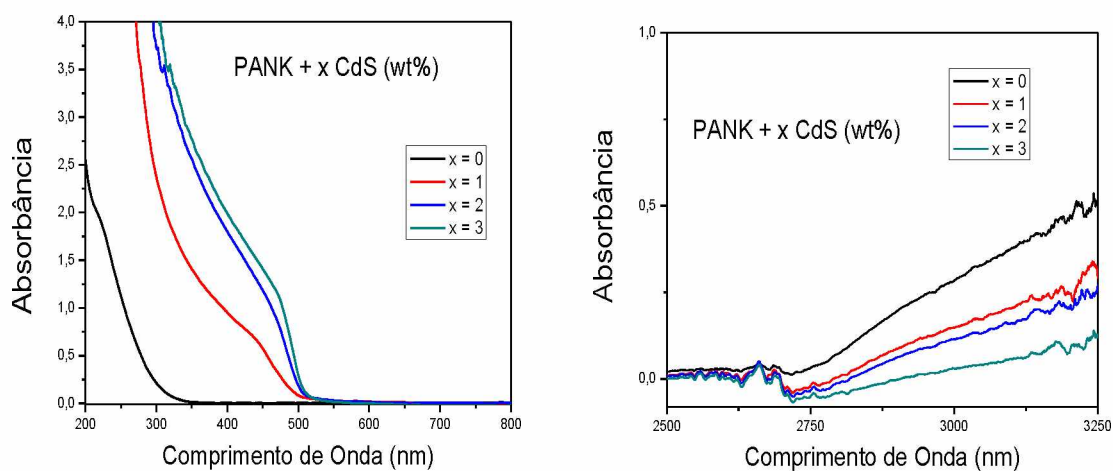


Figura 5-3: Espectro de absorvância da matriz PANK para diferentes concentrações de CdS. A esquerda o espectro de absorvância para baixos comprimento de onda e a direita para grandes comprimentos de onda. Não há variação no espectro de absorvância da matriz em função dos dopantes entre 800 nm e 2500 nm.

Com base nos dados experimentais apresentados na Figura 5-3, podemos verificar que o NC de CdS possui bandas de absorção na região do visível, confirmando as informações presentes na literatura. Destaca-se também que na região do infravermelho, entre 2500 nm e 3250 nm, houve uma sutil diminuição da absorção que está associada a diminuição de hidroxilas no composto, aumentando a eficiência quântica do material, visto que a presença de hidroxilas favorece os processos não radiativos [47].

Como foi apresentado na seção 4.4, existe uma dependência entre a concentração e o tamanho do nanocristal na síntese das amostras dopadas com CdS. Sendo assim, caracterização por absorção ótica nos permite acompanhar o crescimento dos NCs. Inicialmente observamos a variação no espectro de absorbância da matriz quando somente é inserido diferentes concentrações de CdS. Essa variação pode ser conferida na Figura 5-3.

Para facilitar a compreensão entre os picos de absorção e o tamanho dos NCs, podemos fazer a decomposição do espectro de absorbância em múltiplas gaussianas como pode ser visto na Figura 5-4.

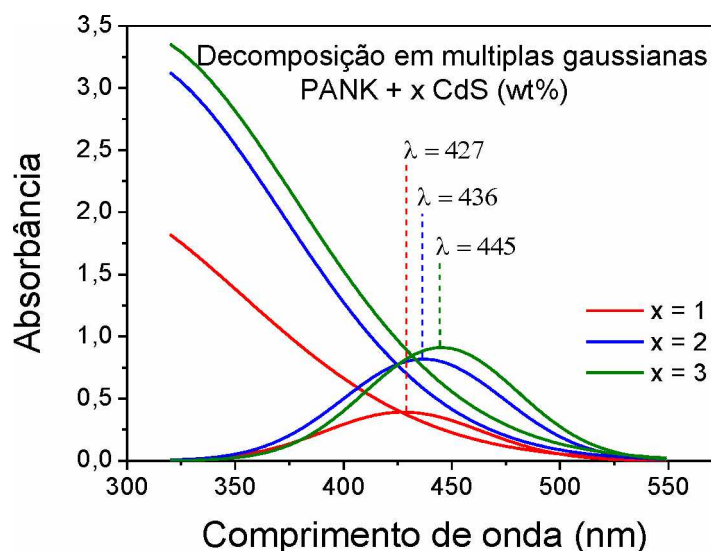


Figura 5-4: Decomposição do espectro de absorbância em múltiplas gaussianas para o acompanhamento da translação dos picos de absorção das amostras PANK dopadas com diferentes concentrações de CdS.

Através das posições das gaussianas no espectro de absorção, podemos calcular o diâmetro (D) médio dos nanocristais por meios de um ajuste empírico dado pela equação [48]:

$$D = (-6,652 * 10^{-8})\lambda^3 + (1,956 * 10^{-4})\lambda^2 - (9,235 * 10^{-2})\lambda + 13,29 \quad (5.1)$$

Os resultados obtidos com a (5.1) são apresentados na Tabela 2:

Tabela 2: Diâmetro médio dos nanocristais de CdS formados nas amostras sem Nd³⁺.

Amostra	Diâmetro médio (nm)
PANK + 1 CdS (wt%)	4,33 ± 0,07
PANK + 2 CdS (wt%)	4,69 ± 0,08
PANK + 3 CdS (wt%)	5,06 ± 0,08

Desta forma, é evidente que o tamanho dos nanocristais varia de acordo com a concentração. Isso ocorre porque na síntese das amostras com maiores concentrações, são depositados um maior número de íons formadores do nanocristal. Devido à maior quantidade de íons, quando os NCs são formados, eles se tornam ligeiramente maiores. Conhecendo o espectro de absorção ótica para as amostras que possuem dopagem de íon (Nd³⁺) e nanocristais (CdS) separadamente, podemos agora analisar a influência que um exerce no outro quando colocados simultaneamente na mesma matriz. A Figura 5-5 apresenta o espectro de absorbância da PANK com NCs de CdS e Nd³⁺.

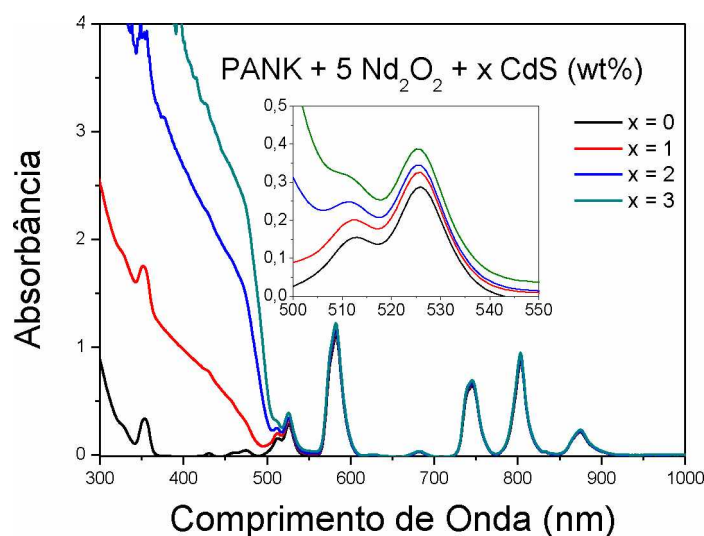


Figura 5-5: Variação do espectro de absorvância da matriz PANK dopada com 5 wt% Nd^{3+} para diferentes concentrações de CdS.

Podemos observar através dos espectros apresentados na Figura 5-5 que a incorporação de nanocristais de CdS exerce pouca influência na matriz dopada com íons TRs de neodímio, visto que os picos de absorção referentes ao Nd^{3+} não sofreram mudanças significativas para comprimento de onda maior que 600 nm.

Porém, destaca-se que os picos de absorção em 513 nm e 526 nm sofreram pequenas alterações com a incorporação de nanocristais de CdS. Essa região do espectro possui um particular interesse para o presente trabalho devido à proximidade com o comprimento de onda que foi utilizado nas medidas de Z-scan (514 nm).

As alterações presentes nos picos de absorção ótica referentes ao Nd^{3+} explicam-se devido as bandas dos NCs transladarem para as regiões de maior comprimento de onda. Como foi descrito anteriormente, as translações ocorrem devido ao aumento de tamanho do nanocristal.

Também é importante verificar a influência que diferentes concentrações de neodímio exercem nas matrizes dopadas com CdS. Os resultados dos espectros de absorvância para tais amostras nos forneceram informações que são contra intuitivas, no qual podem ser observados na Figura 5-6.

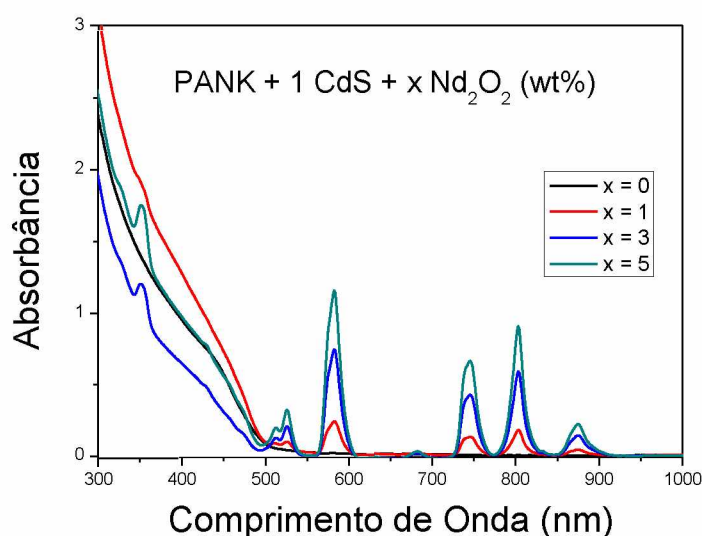


Figura 5-6: Variação do espectro de absorvância da matriz PANK dopada 1 wt% de CdS para diferentes concentrações de Nd^{3+} .

Para comprimentos de onda acima de 500 nm, os picos existentes correspondem aos picos de absorção do íon Nd^{3+} e que os mesmos são crescentes com a concentração. Porém, em comprimentos de onda menores que 500 nm, onde temos as bandas de absorção referente ao CdS, há um comportamento anômalo. Podemos observar na Figura 5-6 que para uma baixa concentração de Nd^{3+} a banda de absorção referente ao CdS tem um sinal óptico maior do que o esperado, enquanto que para concentrações maiores do TR a absorção é menor.

Dizemos ser um comportamento anômalo, pois a presença do íon Nd^{3+} pode atuar unicamente favorecendo ou dificultando a formação de nanocristais. Porém, os dados mostram que em baixa concentração do TR, ele age favorecendo a formação de nanocristais, mas para concentrações mais elevadas do íon, há uma oscilação nesse comportamento. Destaca-se que as amostras analisadas possuem espessuras muito parecidas, de modo que o aspecto geométrico não influencia significativamente no espectro de absorvância e, portanto, não é relevante na medida, permitindo que façamos comparações diretas entre os espectros. Até o momento, não foi encontrada nenhuma explicação na literatura para o comportamento das bandas de absorção referente ao CdS na presença do íon TR.

Já para uma dopagem maior de CdS, temos que as bandas do mesmo começam a se superpor aos picos de absorção do neodímio. Como a anomalia também ocorre para as

amostras com uma concentração maior de CdS, a superposição das bandas dos NCs com Nd^{3+} gerou uma inversão da absorbância em 514 nm que pode ser observado na Figura 5-7.

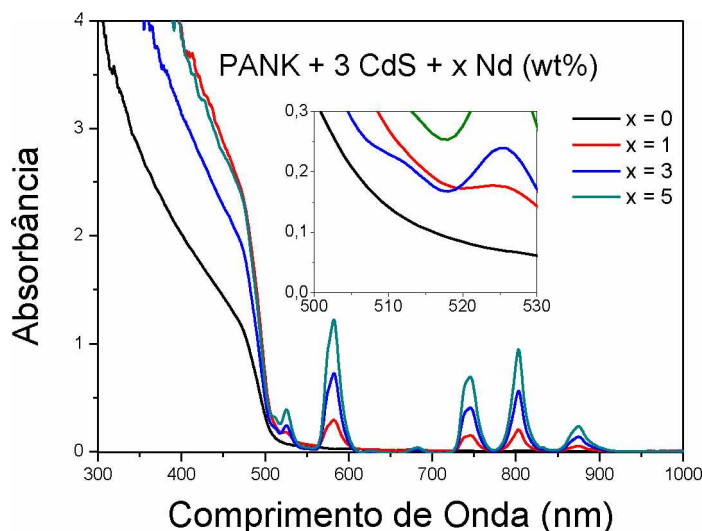


Figura 5-7: Variação do espectro de absorbância da matriz PANK dopada 3 wt% de CdS para diferentes concentrações de Nd^{3+} .

Os dados obtidos pela absorção ótica são de grande interesse para a aplicação da técnica de Z-scan, pois identificam quais são as bandas de absorção das amostras.

Na produção das amostras com diferentes concentrações de íons, é importante verificar a linearidade da incorporação dos íons na matriz. Essa avaliação pode ser feita através do espectro de absorbância (se as amostras tiverem a mesma espessura) da Figura 5-2 ou do coeficiente de absorção linear em comprimento de onda específico.

A absorção linear é um parâmetro de atenuação da intensidade da radiação quando a mesma se propaga em um meio material. Diferentemente da absorbância, o coeficiente de absorção linear leva em consideração características geométricas, sendo assim, ele corresponde a uma propriedade intrínseca do material.

Para se calcular o coeficiente de absorção linear, utiliza-se a lei de Beer-Lambert que é dada pela equação:

$$\frac{dI}{dl} = -\alpha I_{(l)} \quad (5.2)$$

A equação (5.2) pode ser resolvida na forma:

$$I_{(L)} = I_0 \exp(-\alpha L) \quad (5.3)$$

O efeito da atenuação da intensidade do feixe de excitação que se propaga ao longo do meio material se apresenta de forma exponencial, que pode ser melhor compreendido através da Figura 5-8.

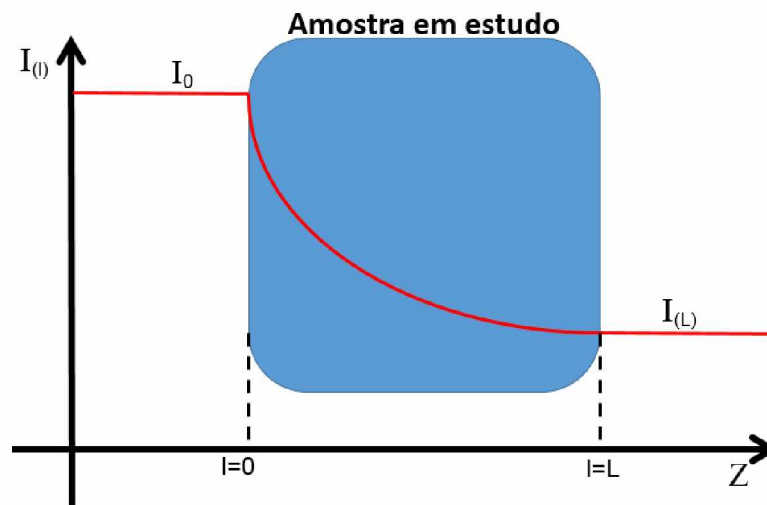


Figura 5-8: Variação da intensidade do feixe ao se propagar em um meio material.

Porém, devido aos efeitos de reflexão gerado pela amostra, é necessário inserir um termo de correção na equação (5.3). Neste caso, cada face do material investigado gera um termo dado por $(1 - R)$, no qual R é conhecido como coeficiente de reflexão da amostra que pode ser calculado em termos do índice de refração n pela seguinte expressão:

$$R = \left(\frac{n-1}{n+1} \right)^2 \quad (5.4)$$

Sendo assim a equação (5.3) passa a ser escrita sob a forma de:

$$I_{(L)} = (1 - R)^2 I_0 \exp(-\alpha L) \quad (5.5)$$

Correlacionando a relação da transmitância com as intensidades transmitida e incidente, temos:

$$T = \frac{P_t}{P_i} = \frac{I_t}{I_i} = (1 - R)^2 \exp(-\alpha L) \quad (5.6)$$

Por fim, a partir da equação (5.6) podemos chegar então a relação que nos permite calcular o coeficiente de absorção linear da amostra, que é dado por:

$$\alpha = -\frac{1}{L} \ln \left[\frac{T}{\left(1 - \left(\frac{n-1}{n+1} \right)^2 \right)^2} \right] \quad (5.7)$$

No cálculo do coeficiente de absorção linear devemos determinar os parâmetros T (Transmitância) e L (Espessura). Para isso, o conjunto de amostras foi submetido à medida de potência do feixe antes e depois de atravessar o material em estudo.

Através da medida de diferentes potências incidentes e transmitidas em uma amostra, foi realizado a linearização do gráfico $P_i \times P_t$ cujo coeficiente angular da reta corresponde ao valor da transmitância. É importante destacar que a transmitância é um parâmetro que dependerá do comprimento de onda utilizado.

O termo L na equação (5.7) referente à espessura de cada amostra e foi determinado com a auxílio de um paquímetro. Já o índice de refração da matriz PANK é de aproximadamente 1,412[47].

Uma outra forma usual de se calcular o coeficiente de absorção é utilizando a absorbância, que em geral já é fornecida na medida de Absorção Ótica. Tomando a definição matemática da absorbância dada por:

$$A_{\lambda} = -\log_{10} \left(\frac{I}{I_0} \right) \quad (5.8)$$

Usando os espectros de absorbância da Figura 5-2, é possível determinar a absorbância da matriz dopada com diferentes concentrações de neodímio para o comprimento de onda de 514 nm, que corresponde ao laser de excitação utilizado neste trabalho na técnica de Z-scan.

Com a definição de absorbância dada pela equação (5.8) e a Lei de Beer-Lambert dada pela equação (5.3), o coeficiente de absorção do material investigado pode ser determinado pela seguinte equação:

$$\alpha = \frac{A}{L \log(e)} = \frac{A}{L} 2,303 \quad (5.9)$$

Os valores dos coeficientes de absorção linear para as diferentes concentrações de neodímio são apresentados na Figura 5-9.

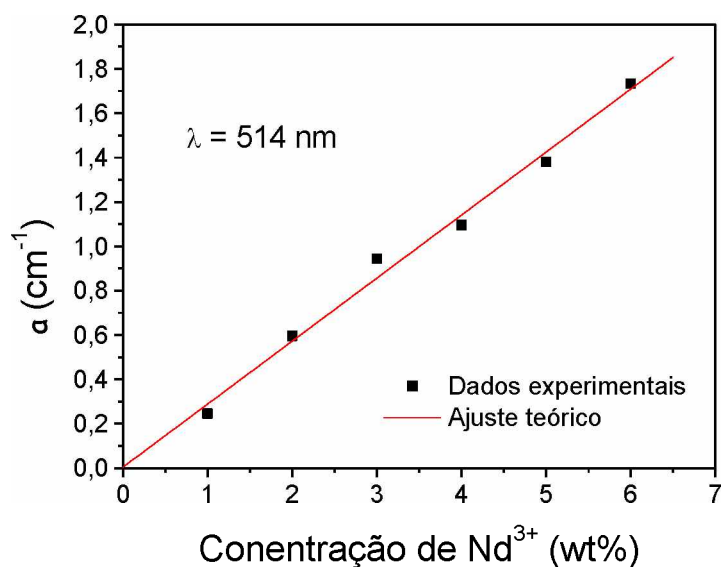


Figura 5-9: Coeficiente de absorção da matriz PANK dopada com diferentes concentrações de neodímio ($\lambda=514$).

Analisando o gráfico da Figura 5-9, observamos que houve um aumento linear do coeficiente de absorção em função da concentração de neodímio, o que já era esperado. Tal resultado está associado ao número de íons presente na matriz, que por sua vez é linearmente crescente com a concentração do dopante, onde isso só é possível no regime de não saturação da matriz, isto é, a matriz absorve todos os íons depositados na mesma.

Através do coeficiente de absorção linear e da densidade de íons que já é conhecido na literatura[45], calcula-se a seção de choque σ que é um parâmetro importante para o cálculo da intensidade de saturação I_s dada pela equação (2.34).

O mesmo procedimento foi aplicado para as matrizes que contém somente CdS e CdS juntamente com Nd^{3+} , onde os resultados estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3: Valores da absorção ótica α (cm⁻¹) das matrizes utilizadas com um erro de 5%.

PANK		Neodímio						
Cds	wt%	0	1	2	3	4	5	6
	0	0	0,25	0,60	0,94	1,10	1,38	1,73
	1	0,52	0,93	---	1,12	---	1,76	---
	2	0,79	1,41	---	1,61	---	2,11	---
	3	1,30	1,92	---	1,81	---	2,51	---

Onde temos na Tabela 3 um gradiente de cor que nos orienta a localizar os maiores valores de absorção, sendo as cores mais próximas do branco o menor valor e as cores mais próximas do vermelho o maior valor do coeficiente de absorção.

5.2 Infravermelho por Transformada de Fourier⁹ (FTIR)

Foram feitas medidas de FTIR na matriz sem dopante a fim de verificar a sua composição. Posteriormente, medidas com grandes concentrações de Nd³⁺ também foram realizadas a fim de verificar se houve uma mudança estrutural na matriz, como pode ser observado na Figura 5-10.

Como se pode observar, a presença do TR não altera a composição da matriz, o que já era esperado de acordo com a literatura[28], uma vez que a matriz apenas acomoda os íons TRs.

⁹ Detalhes relacionados à técnica de Infravermelho por Transformada de Fourier são apresentados no Apêndice II.

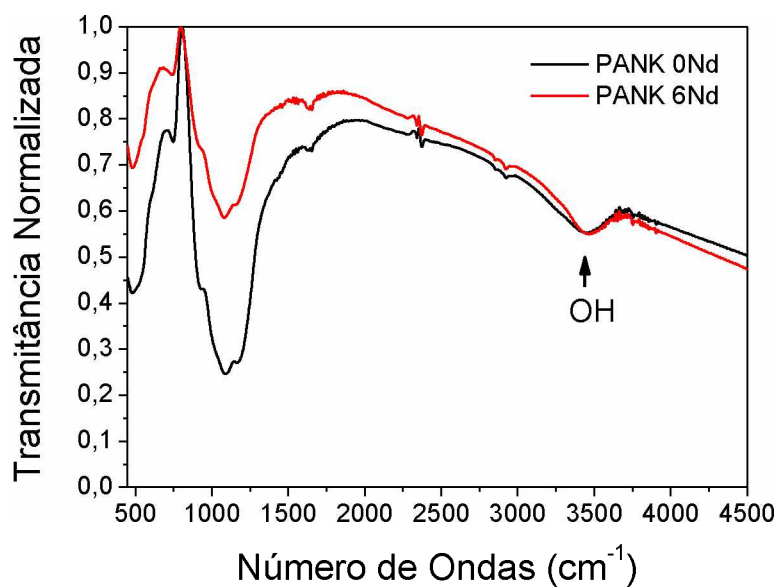


Figura 5-10: Espectro FTIR de comparação da matriz PANK com e sem dopante de Nd^{3+} .

O mesmo foi feito para matriz dopadas com NCs de CdS, cujo resultado pode ser observado na Figura 5-11.

O espectro da Figura 5-11 evidencia que não há uma mudança estrutural na matriz dopada com NCs de CdS, uma vez que não há a presença de novas bandas de absorção, porém, a presença de hidroxilas no composto teve uma diminuição, o que pode estar associado à presença do dopante.

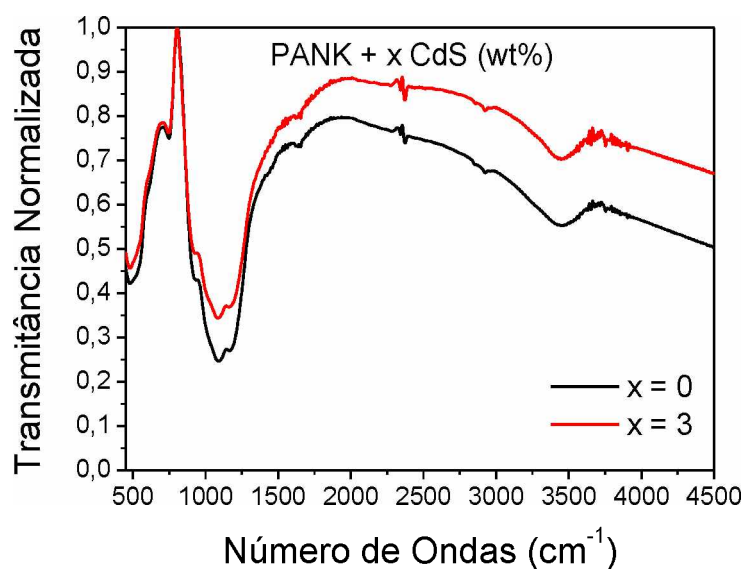


Figura 5-11: Espectro FTIR de comparação da matriz PANK com e sem dopante de CdS.

Espectros das matrizes dopadas simultaneamente com Nd^{3+} e CdS também foram obtidos e não houveram mudanças significativas na composição da matriz.

A importância das medidas de FTIR para a aplicação da técnica Z-scan é verificar se a inserção dos dopantes alterou as propriedades físicas da matriz, uma vez que a matriz influencia nas propriedades não lineares do material. Porém, os resultados de FTIR mostraram que não há uma mudança significativa nas matrizes dopadas, o que permite que façamos uma comparação entre as amostras levando somente em consideração as dopagens dos TRs e NCs.

5.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão

A Microscopia Eletrônica de Transmissão, comumente chamada de TEM¹⁰ é uma técnica utilizada para a identificação de algumas estruturas que se diferenciam do meio ou da

¹⁰ Transmission Electron Microscopy

matriz a qual esteja imerso. O equipamento utilizado pode ser observado na Figura 5-12.



Figura 5-12: Aparato experimental de microscopia de eletrônica de transmissão.

O equipamento corresponde à um microscópio de resolução nanométrica na qual as imagens são geradas por meio de um feixe de elétrons que atravessa uma amostra ultra fina. Os elétrons do feixe interagem com a amostra, onde se tem que o feixe transmitido forma uma imagem que é ampliada e projetada em uma câmera CCD¹¹.

Em especial, a TEM foi utilizada para a verificação da formação dos NCs nas matrizes que espera-se estar dopadas com CdS, uma vez que, a interação do feixe de elétrons com nanocristais geram imagens capazes de verificar e mensurar a distância entre os planos do cristal, o que consequentemente permite fazer a identificação do mesmo.

Como pode ser visto na Figura 5-13, foi possível estimar o valor da distância entre os planos como sendo de aproximadamente $2,47 \pm 0,01 \text{ \AA}$, que corresponde ao plano (1 0 1) que está de acordo com os valores presente na literatura para a distância interplanar do

¹¹ Dispositivo de carga acoplada utilizado em câmeras digitais de alta resolução.

CdS[49]. O mesmo foi encontrado nas demais concentrações. Portanto, as medidas de TEM validam a formação de NCs de CdS nas amostras.

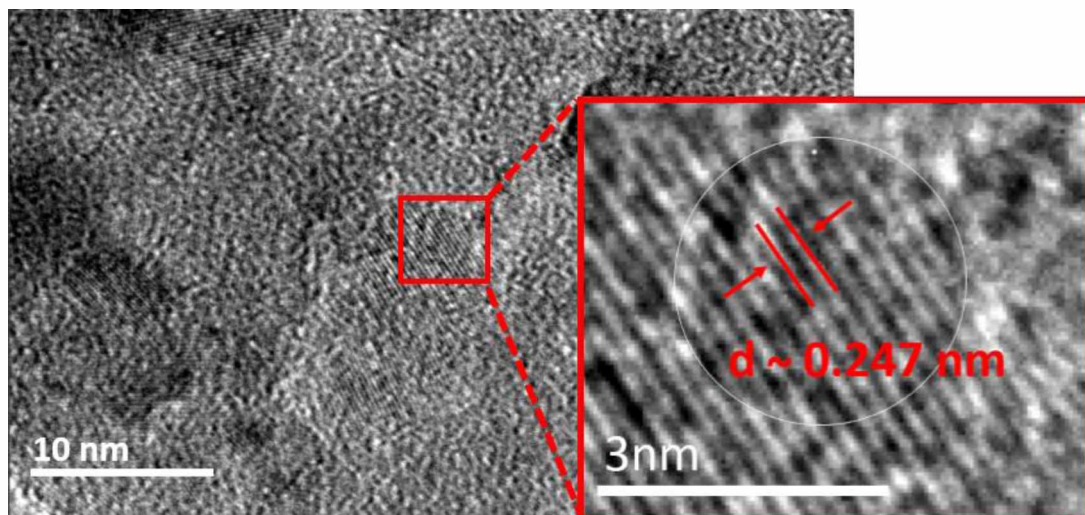


Figura 5-13: Medida de TEM realizada na amostra PANK dopada com 1 CdS wt% e 5 Nd wt%.

5.4 Tempo de Vida e Intensidade de Saturação

Como foi abordado na seção 2.3, existe um tempo característico associado à transição eletrônica do íon entre os estados metaestável e fundamental denominado tempo de vida, que por sua vez depende também da matriz na qual o íon se encontra [10]. De acordo com a literatura, para uma determinada matriz o tempo de vida terá uma dependência com a concentração do íon na mesma, de modo que, com o aumento da concentração, as interações íon-íon fazem com que os elétrons decaiam mais rapidamente do estado metaestável.

As medidas dos tempos de vida foram realizadas por meio do aparato experimental esquematizado na Figura 5-14.

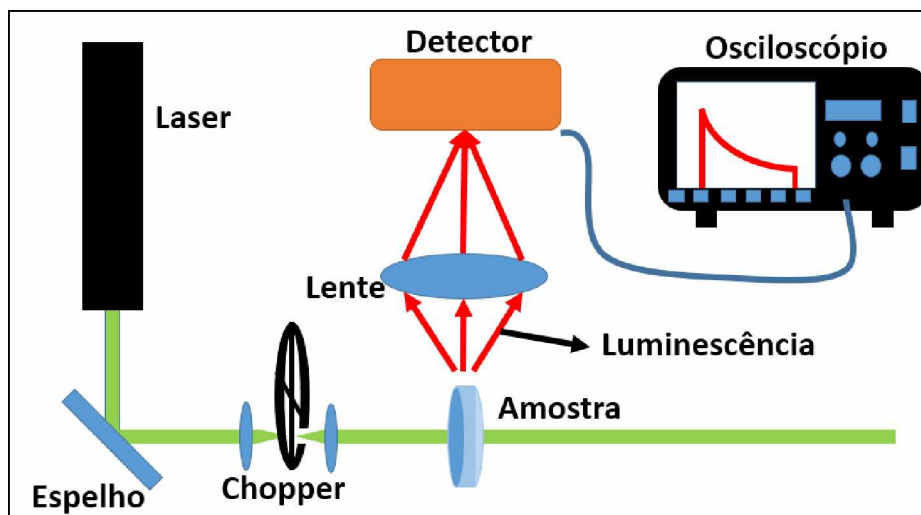


Figura 5-14: Diagrama do funcionamento do aparato experimental para medição do tempo de vida.

O sinal captado pelo detector corresponde à potência da radiação luminescente proveniente da amostra. Quando o feixe de excitação é interrompido pelo *chopper*, a potência luminescente decai de forma exponencial, gerando então o sinal medido pelo osciloscópio. Da aquisição das medidas, obtêm-se curvas que podem ser ajustadas por um decaimento exponencial como pode ser observado na Figura 5-15.

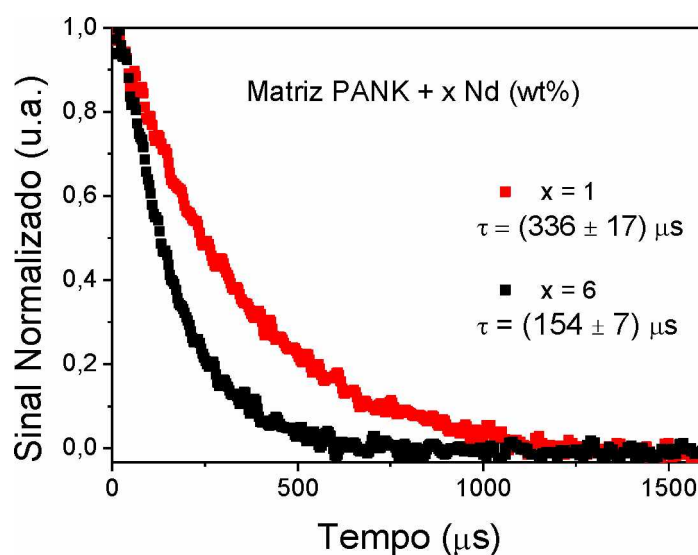


Figura 5-15: Sinal do tempo de vida para diferentes concentrações de Nd^{3+} .

As medidas dos tempos de vida foram realizadas para diferentes concentrações, onde tais dados podem ser utilizados para calcular o parâmetro τ_0 , que corresponde ao tempo de vida para a mais baixa concentração, sendo determinado por meio do ajuste dado pela equação:

$$\tau = \frac{\tau_0}{1 + (N/Q)^p} \quad (5.10)$$

Os dados experimentais e o ajuste teórico são apresentados na Figura 5-16.

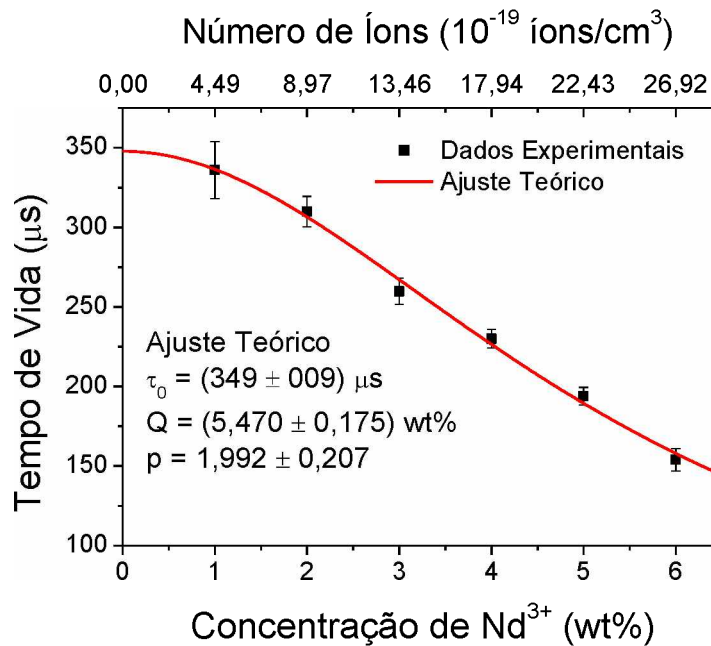


Figura 5-16: Tempo de Vida em função da concentração de íons na matriz.

O parâmetro τ_0 calculado pelo ajuste teórico da Figura 5-16 pode ser utilizado para o cálculo da intensidade de saturação. A intensidade de saturação corresponde a intensidade onde a população de elétrons no estado meta estável é igual a população no estado fundamental, como pode ser observado na equação (2.37). Sendo assim, a absorção linear cai para a metade do seu valor não saturado.

Na seção 2.3 definimos a intensidade de saturação dada pela equação (2.34) onde a mesma possui uma dependência direta com o tempo de vida à baixa concentração. Inserindo a equação (4.1) em (2.34) e escrevendo $\nu = c/\lambda$, temos:

$$I_s = \frac{N_0 hc}{\lambda \alpha \tau_0} \quad (5.11)$$

Usando a densidade de íons obtida na literatura [45], o tempo de vida para baixa concentração encontrado pelo ajuste teórico do gráfico da Figura 5-16, o comprimento de onda de excitação de 514 nm e os valores da absorção para este comprimento de onda apresentados na Tabela 3, calculamos a intensidade de saturação como sendo aproximadamente 174 kW/cm^3 .

5.5 Z-scan: Matrizes dopadas com Nd^{3+}

Nesta e nas próximas seções analisaremos os resultados obtidos por meio da técnica de Z-scan de fenda aberta e fenda fechada, afim de calcularmos o índice de refração não linear das amostras. As amostras analisadas nessa seção correspondem às matrizes PANK dopadas com $x\text{Nd}_2\text{O}_3$ (wt%) com x variando de 1 à 6 e que estão apresentadas na Figura 4-5.

Na Figura 5-17 é apresentado um exemplo de medida de Z-scan. Esse resultado é típico de um material que apresenta índice de refração não linear gerado somente pela parte refrativa, associada à técnica de Z-scan de fenda fechada. A parte absorptiva associada ao Z-scan de fenda aberta não mostrou sinais significativos, o que está associado à baixa absorção nesse comprimento de onda como foi mostrado na seção 5.1. Resultados semelhantes foram obtidos para as demais matrizes dopadas somente com TR de Nd^{3+} .

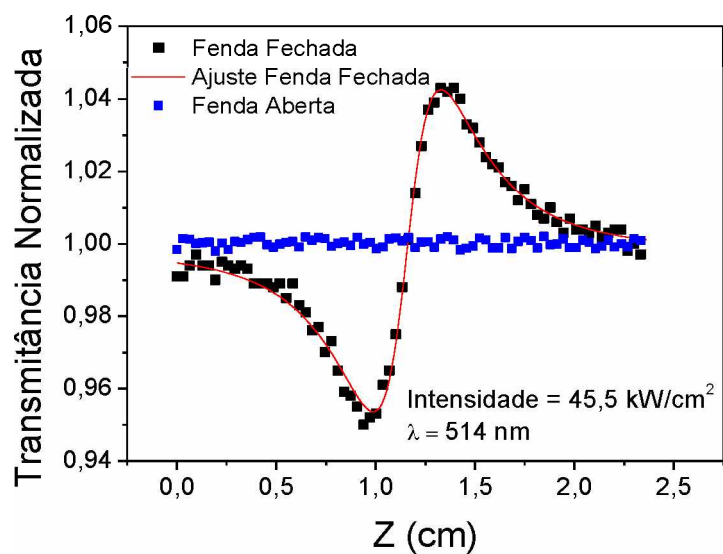


Figura 5-17: Medidas de Z-scan fenda fechada e aberta feita com a amostra PANK dopada com 5 Nd wt% onde o ajuste teórico para a fenda fechada foi realizado por meio da equação (3.62).

Como as amostras dopadas somente com o íon TR de Nd^{3+} não apresentaram sinal absorptivo, foram feitas apenas medidas da transmitância normalizada para cada amostra variando a intensidade, onde o ajuste teórico nos permite calcular o parâmetro ΔT_{pv} dado pela equação (3.66). Os resultados obtidos para ΔT_{pv} estão apresentados na Figura 5-18.

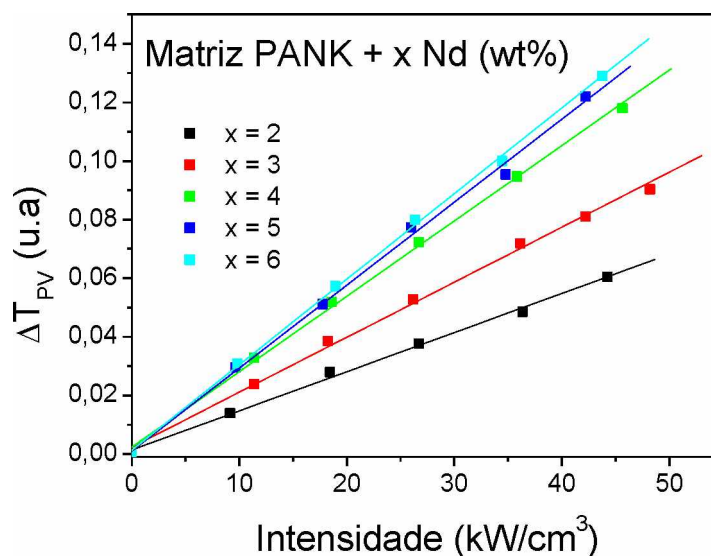


Figura 5-18: Variação da amplitude do sinal medido por meio da técnica Z-scan fenda fechada em função da intensidade.

É importante destacar a correção necessária na utilização da técnica de Z-scan resolvida no tempo, nos quais os valores de ΔT_{pv} devem ser multiplicados pelo fator de correção expresso na seção 3.4, ou seja, o valor de $\Delta\phi_0$ obtido do ajuste deve ser dividido pelo fator de correção como é expresso na equação (3.79).

Os dados apresentados na Figura 5-18 nos mostram um comportamento linear do sinal medido de ΔT_{pv} em função da intensidade. Esse resultado revela que não houve uma saturação da amostra dentro do regime de intensidade utilizado na presente pesquisa.

Como os ajustes feitos por meio da equação (3.62) nas medidas de transmitância normalizada de fenda fechada nos fornece o valor de $\Delta\phi_0$. Podemos então utilizar a equação (3.32) para determinar a parte real do índice de refração não linear, isto é, o valor de n'_2 que estão exibidos no gráfico da Figura 5-19 para diferentes concentrações de Nd^{3+} .

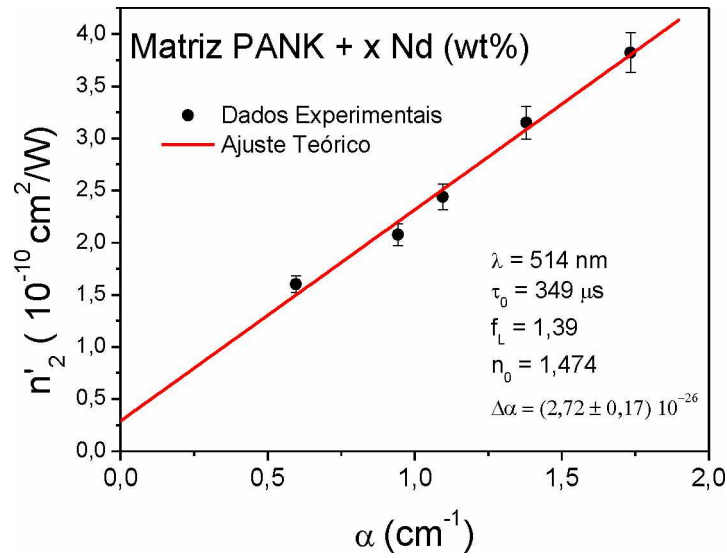


Figura 5-19: Gráfico da parte real do índice de refração não linear em função da absorção.

Os resultados de n'_2 expressos na Figura 5-19 nos mostra que existe uma dependência linear da parte real do índice de refração não linear com a absorção. Considerando as equações (2.34), que define a intensidade de saturação, e a equação (2.65), é possível explicitar a dependência linear do n'_2 com a absorção, tal que:

$$n'_2 = \frac{2\pi\lambda f_L^2 \tau_0 \Delta\alpha}{hcn_0} a \quad (5.12)$$

onde foi usado a relação $a = \sigma/N_0$. Portanto, vemos que a equação (5.12) justifica a dependência linear encontrada na Figura 5-19. A linearização dos resultados obtidos nos fornece a diferença de polarizabilidade como sendo $\Delta\alpha = (2,7 \pm 0,2)10^{-26} \text{ cm}^{-3}$.

A diferença de polarizabilidade é uma característica do íon que sofre pequenas influências devido ao campo local gerado pela matriz. Sendo assim, não se espera que ocorra mudanças significativas na diferença de polarizabilidade em diferentes matrizes fosfatas. Nosso resultado para a diferença de polarizabilidade é consistente com resultados encontrados na literatura para vidros fosfatos, conforme pode ser visto na Figura 5-20.

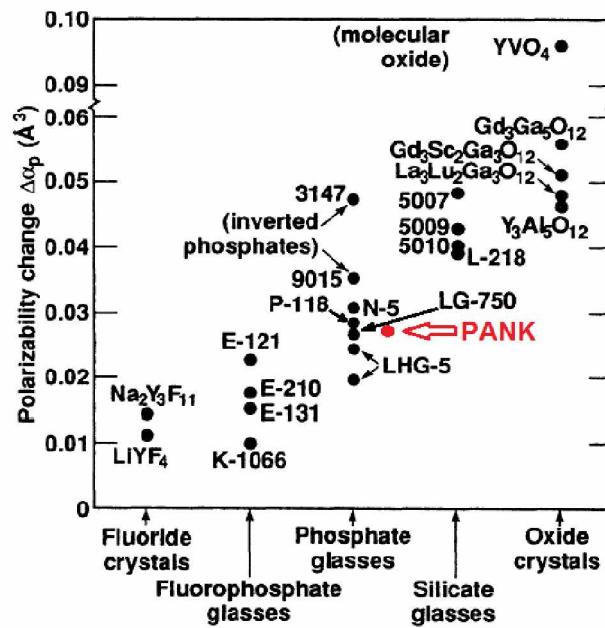


Figura 5-20: Diferentes valores para a diferença de polarizabilidade do íon Nd^{3+} em diversos materiais. Figura tirada da referência[13] acrescido do valor medido neste trabalho.

5.6 Z-Scan: Matrizes dopadas com nanocristais de CdS

A aplicação da técnica de Z-scan nas matrizes dopadas com nanocristais destaca-se devido ao sinal absorptivo presente nas mesmas. A medida de Z scan de fenda aberta permite o cálculo da parte imaginária do índice de refração e a diferença da seção de choque de absorção. Embora os nanocristais de CdS tenham uma baixa absorção linear no comprimento de onda em 514 nm (Figura 5-3), devido à grande seção de choque que o mesmo possuem quando comparado aos íons TRs[29], a matriz com NCs de CdS ainda assim apresenta um pequeno sinal de absorção não linear.

A fim de verificar a absorção não linear presente nas matrizes com NCs, na Figura 5-21 temos uma medida de Z-scan para a amostra PANK dopada com 3 CdS wt%. A intensidade utilizada foi de aproximadamente 90 kW/cm² (potência de 500mW). Neste caso, a medida referente a absorção não linear (n_2'') apresentou um sinal inferior à 1% da transmitância normalizada. Sendo assim, os dados apresentados na Figura 5-21 de absorção não linear (n_2'') tem como objetivo a verificação do que se encontra presente na literatura sobre a alta seção de choque capaz de gerar efeitos absorptivos não linear. Onde salientamos que a amostra PANK dopada somente com o íon TR de Nd^{3+} não apresentou tal efeito nem mesmo em intensidades maiores.

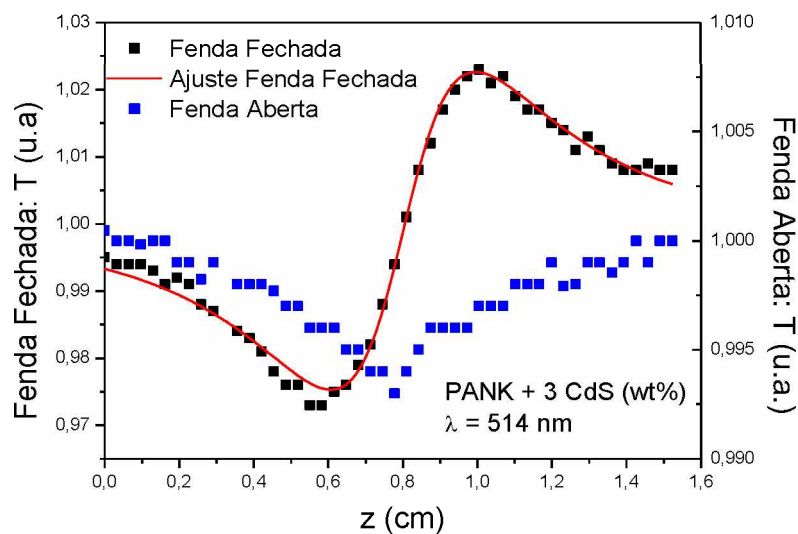


Figura 5-21: Z-scan fenda aberta e fenda fechada para a matriz dopada com CdS com intensidade de 90 kW/cm².

Para evitar efeitos de saturação das amostras, as medidas foram feitas com uma intensidade máxima de aproximadamente 45 kW/cm² (aproximadamente duas vezes menor que do que a utilizada na Figura 5-21). Nestas condições, nenhum resultado apresentou uma variação significativa da transmitância normalizada nas medidas de fenda aberta. Portanto, tomamos o sinal da fenda fechada como sendo puramente refrativo e calculamos a parte real do índice de refração não linear que pode ser conferido na Figura 5-22.

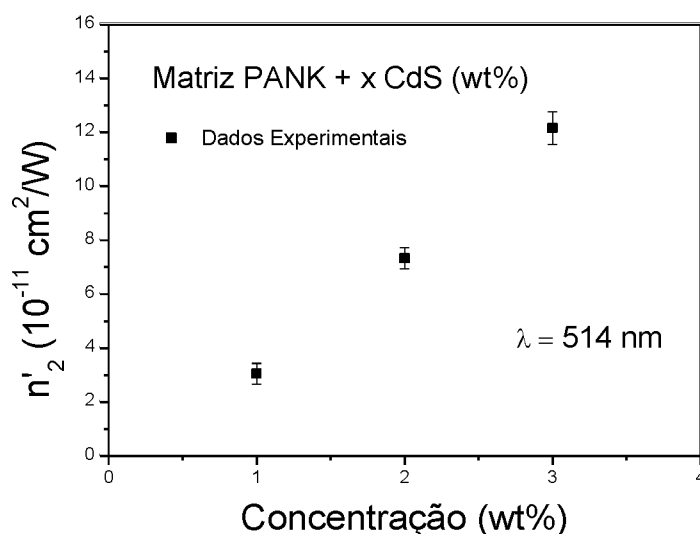


Figura 5-22: Parte refrativa do índice de refração não linear para a matriz PANK dopada com diferentes concentrações de CdS.

Diferentemente das matrizes dopadas com íons TRs de Nd^{3+} , não podemos utilizar a equação (5.12) como ajuste para o cálculo da diferença de polarizabilidade, isso porque a diferença de polarizabilidade é uma característica intrínseca dos íons e não se aplica aos nanocristais. Também não foi possível estimar o valor do tempo de vida para os nanocristais devido a limitação experimentais, pois, para efetuar tal medida, é necessário um laser pulsado e realizar aprimoramentos no sistema de aquisição de dados. Isso porque os tempos associados à não linearidade ótica dos nanocristais são da ordem de nanossegundos [50].

Destaca-se também que a parte refrativa dos índices de refração não linear para as amostras somente com NCs de CdS que foram obtidos são menores que os apresentados pela matriz dopada somente com TRs de Nd^{3+} . Tal resultado pode ser explicado devido à baixa absorção que o CdS possui no comprimento de onda utilizado.

5.7 Z-Scan: Matrizes dopadas com Nd^{3+} e CdS

Para entendermos a dinâmica que ocorre no índice de refração não linear com a interação entre o CdS e o íon de Nd^{3+} na mesma matriz, tomamos como conjunto de amostras as matrizes

que possuíam a mesma concentração de nanocristais de CdS e diferentes concentrações dos íons de neodímio. Os resultados para o índice de refração (parte refrativa) estão apresentados na Figura 5-23.

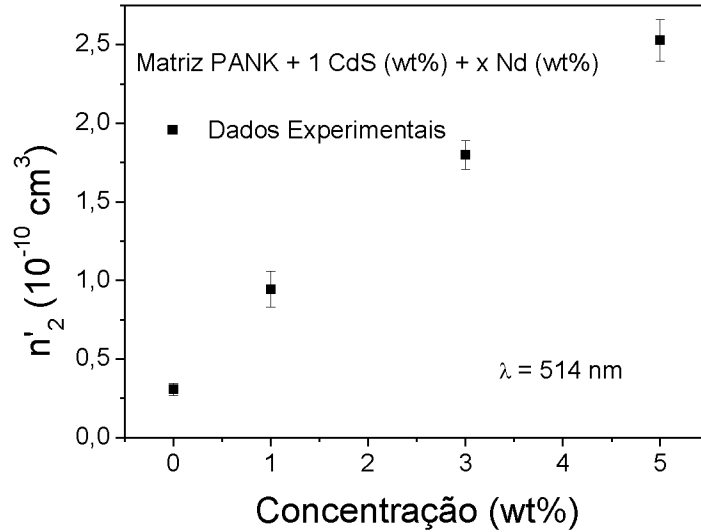


Figura 5-23: Variação do índice de refração não linear nas matrizes dopadas com 1 CdS wt% com diferentes concentrações de Nd^{3+} .

Os dados da Figura 5-23 nos permite inferir uma aproximação para um comportamento linear crescente da parte refrativa do n_2 com o incremento de íons TRs de neodímio. Podemos observar que a tendência linear nos conduz ao valor de n'_2 da amostra com apenas 1% de CdS sem Nd^{3+} já exposto na Figura 5-22.

Porém, ao fazer uma análise de um conjunto dopado com 3 CdS wt% variando a concentração de Nd^{3+} , temos que os resultados para a parte refrativa do índice de refração não linear não possuem um comportamento linear com o incremento da concentração de neodímio, como pode ser visto Figura 5-24.

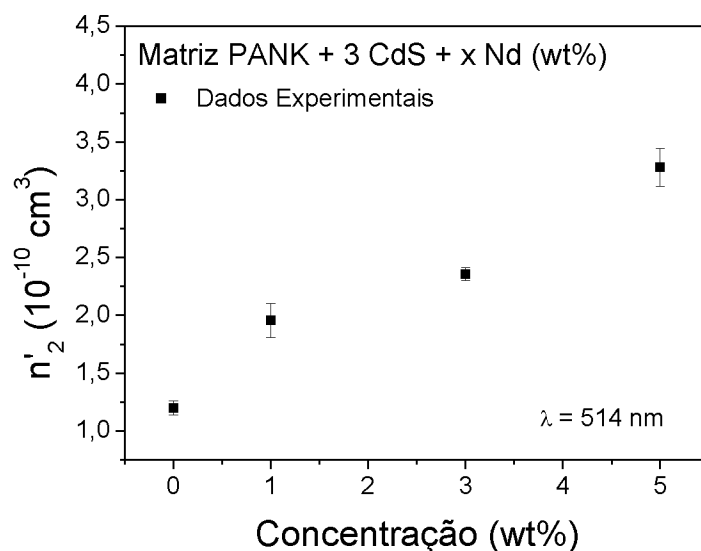


Figura 5-24: Variação do índice de refração não linear nas matrizes dopadas com 3 CdS wt% com diferentes concentrações de Nd³⁺.

O resultado expresso na Figura 5-24 pode ser entendido por meio do espectro de absorbância apresentado na Figura 5-7. Isso porque, para esse conjunto de amostras, a translação da banda de absorção do CdS gerado pelo aumento do tamanho dos nanocristais discutido na seção 5.1, juntamente com os íons de Nd³⁺, faz com que a anomalia que era presente somente para comprimentos de onda inferior a 500 nm, quando a concentração de CdS era de 1 wt%, se propague para as bandas de absorção do neodímio. Como o sinal refrativo é proporcional ao coeficiente de absorção linear, temos então uma propagação do comportamento visto no espectro de absorção ótica para os resultados de n'_2 , gerando assim um comportamento não linear com o aumento da concentração de Nd³⁺.

Na Tabela 4, são apresentados os valores obtidos para os índices de refração das amostras analisadas.

Tabela 4: Valores absolutos do n'_2 para as amostras analisadas com um erro de até 10%.

PANK	Neodímio							
CdS	wt%	0	1	2	3	4	5	6
	0	0	9,00E-11	1,60E-10	2,08E-10	2,44E-10	3,15E-10	3,82E-10
	1	2,80E-11	9,44E-11	---	1,80E-10	---	2,53E-10	---
	2	6,71E-11	1,92E-10	---	2,99E-10	---	3,62E-10	---
	3	1,20E-10	1,96E-10	---	2,36E-10	---	3,28E-10	---

A Tabela 4 utiliza um gradiente de cor que vai do branco, para amostras que apresentaram um menor valor de n'_2 , até o vermelho, para as amostras com maior n'_2 .

Comparando a Tabela 4 com a Tabela 3, podemos concluir que o comportamento do índice de refração não linear, possui um comportamento similar ao obtido para os coeficientes absorção.

CAPÍTULO 6

6 CONCLUSÃO

O presente trabalho apresenta um estudo das propriedades óticas linear e não linear da matriz fosfata PANK dopada com diferentes concentrações de nanocristais de CdS e íons de neodímio.

Os resultados revelaram que as propriedades óticas não lineares são linearmente crescentes para diferentes concentrações de dopante quando os mesmos são usados como dopante separadamente. Porém, podemos observar que existe um comportamento anômalo das propriedades lineares que se refletem nas propriedades não lineares.

Como as propriedades óticas dos nanocristais não possuem um comportamento linear em função da concentração do mesmo na matriz devido a variação do tamanho que altera o *gap* de energia, esse comportamento faz com que as bandas do CdS e do Nd^{3+} que são relativamente próximas se superpõe em altas concentrações do NCs.

Podemos concluir que na fixação da concentração de CdS e variando a concentração do Nd^{3+} , o índice de refração não linear pode ser manipulado dentro de um intervalo de valores que pode ser melhor determinado utilizando concentrações intermediárias às utilizadas no presente trabalho em pesquisas futuras.

Embora os nanocristais apresentem uma seção de choque muito maior que os íons de TRs, podemos observar que para comprimento de onda de baixa absorção do mesmo, por exemplo, em 514 nm a absorção não linear da matriz dopada com os NCs é muito pequena, a ponto de não ser necessário fazer a correção do sinal coletado pela medida do Z-scan fenda fechada para o cálculo da parte refrativa do índice de refração não linear.

A caracterização de materiais em ótica não linear tem ganhado cada vez mais espaço nas pesquisas em física e isso se deve ao potencial tecnológico das descobertas realizadas nessa área. Podemos então destacar na presente pesquisa o comportamento anômalo da banda de absorção do CdS que surge devido à presença dos íons dopante Nd^{3+} . Tal comportamento já tinha sido observado em efeitos lineares[29], porém não há na literatura uma correlação entre

o comportamento anômalo dos efeitos lineares com efeitos não lineares. Como apresentado nesta dissertação, o surgimento do comportamento anômalo nos parâmetros lineares para a matriz PANK dopada com CdS e Nd^{3+} influencia também nos efeitos óticos não lineares.

6.1 Perspectivas para trabalhos futuros

Calcular o tempo de vida para os nanocristais CdS na matriz PANK afim de obtermos a intensidade de Saturação.

Desenvolver uma análise detalhada da interação entre os íons TRs e nanocristais para compreender o comportamento anômalo da absorção em função da concentração dos mesmos na matriz PANK.

Fazer o estudo do espectro de luminescência a fim de investigar se há transferência de energia de forma não radiativa entre os nanocristais e os íons de Nd^{3+} . Compreender melhor os processos dinâmicos que envolvem a interação entre os íons TRs e os nanocristais.

Discriminar as contribuições térmica e eletrônica através de simulações.

Caracterizar a matriz PANK dopadas com outros materiais, tais como nanocristais de ZnO e CdSe juntamente com os íons TRs de Er^{3+} e Yb^{3+} .

APÊNDICE A:

ABSORÇÃO ÓTICA

APÊNDICE A: ABSORÇÃO ÓTICA

A absorção ótica (AO) é um efeito puramente eletrônico que está associado a excitação dos elétrons da amostra de um nível de baixa energia para um de mais alta energia, devido a interação da radiação incidente com a substância analisada.

A técnica de AO consiste em incidir sobre a amostra um feixe de radiação com um dado comprimento de onda e intensidade de modo que a radiação transmitida (que atravessa a amostra) incida sobre um sensor capaz de determinar a sua intensidade. Sendo assim, é montado um espectro de absorbância¹² por meio da diferença entre a intensidade da radiação incidente e a transmitida. Destacamos que o espectro de absorbância tem exatamente o mesmo comportamento que o espectro de absorção sendo diferentes entre si apenas por uma constante. Pode-se analisar o comportamento do espectro de absorbância como se fosse o espectro de absorção.

Tomando a radiação de um feixe de laser, a diferença entre a intensidade incidente com a transmitida se dar pela transferência de energia do feixe para amostra, diminuindo assim a intensidade do laser após passar pela amostra. Como a onda eletromagnética é caracterizada pela sua frequência ν , temos que a energia do fóton incidente é dada por:

$$E = h\nu \quad (0.1)$$

Onde h é a constante de Plank ($6,627 \times 10^{-34} \text{ m}^2\text{kg/s}$).

Dado a interação da radiação quando incide sobre a amostra, a mesma transfere energia que excitam os elétrons do estado fundamental da substância até um dado estado excitado. Pela mecânica quântica, a absorção da energia da onda eletromagnética incidente pelos elétrons do estado fundamental, deve ser quantizada. Isso implica que nem toda onda eletromagnética deve ser absorvida pela amostra devido ao *gap* de energia entre o estado fundamental e um dado

¹² Capacidade do material de absorver radiação em um determinado comprimento de onda no qual não leva em consideração parâmetros geométricos.

estado excitado. Somente serão absorvidas as radiações cuja energia corresponda à diferença energética entre os níveis eletrônicos da amostra.

Assim, a técnica de AO resume-se em incidir um feixe de radiação sobre a amostra variando o comprimento de onda para encontrar em qual comprimento de onda há uma diminuição da intensidade do feixe transmitido, montando assim um espectro de absorbância.

É importante destacar que a radiação absorvida pelo material em estudo está relacionada com a sua composição, sendo assim, o espectro montado com a presente técnica espectroscópica serve como uma identidade para cada tipo de substância.

As amostras em estudo distinguem-se entre si pela diferença da concentração do dopante íon trivalente neodímio (Nd^{3+}) e nanocristal CdS na matriz vítrea PANK ($\text{P}_2\text{O}_5 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$).

Evidentemente, para sabermos a influência que o dopante exerce no espectro de absorbância da matriz PANK, deve-se também saber como é o espectro da matriz sem o dopante (neodímio) e seu co-dopante (CdS).

APÊNDICE B:
INFRAVERMELHO POR
TRANSFORMADA DE
FOURIER

APÊNDICE B: INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER

A técnica FTIR assemelha-se com a técnica de Absorção Ótica (AO) quanto a teoria. A diferença entre FTIR e AO consiste na banda de energia da radiação de excitação. Enquanto que na AO investiga absorção de energia pelos elétrons para que ocorra uma transição de nível, na espectroscopia do infravermelho a energia da radiação é insuficiente para promover tal mudança, porém é grande o suficiente para ativar os modos vibracionais da rede, aumentando a amplitude de vibração.

Compreende-se a matriz como sendo composta por vários átomos conectados por ligações, tais como a ligação iônica e covalente, onde cada ligação química possui frequências de vibrações específicas com níveis vibracionais quantizados. Uma vez que as vibrações da rede são quantizadas, ao incidir uma radiação que possua a quantidade de energia exata da diferença entre dois níveis vibracionais, a mesma será absorvida pela rede fazendo com que haja um aumento da amplitude em torno das ligações. Embora a energia seja quantizada, o espectro vibracional costuma apresentar-se como uma banda larga, isso porque há uma superposição entre os níveis de energia vibracionais e rotacionais dos átomos da rede associados aos modos normais, uma vez que as vibrações podem ser axiais ou angulares tais como ilustrado na Figura 0-1.

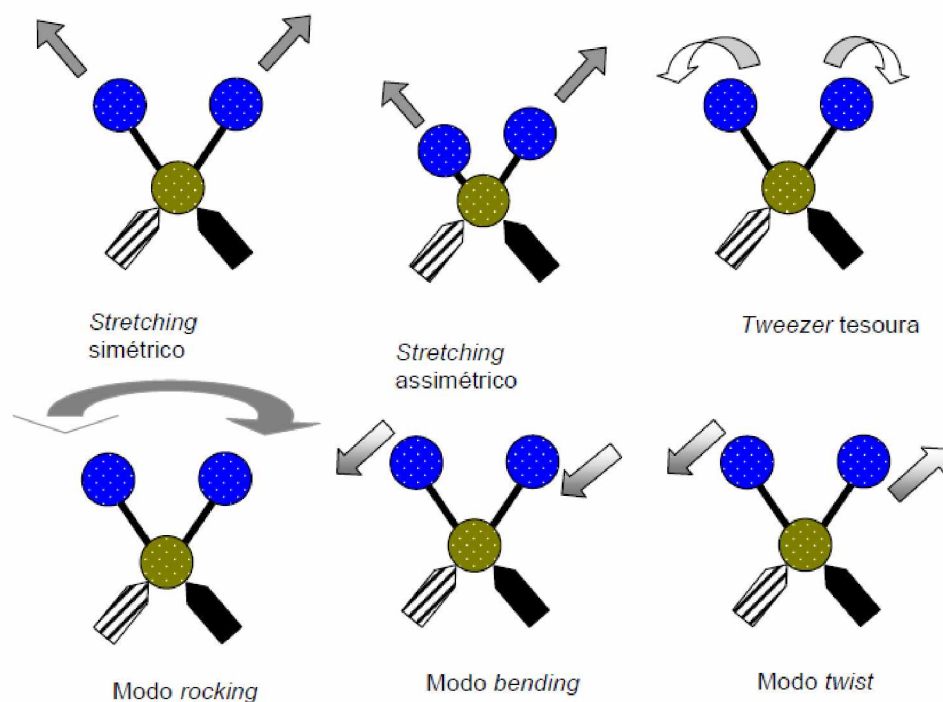


Figura 0-1: Modos normais de vibração para uma molécula hipotética A-X₂[51].

Devido a quantização dos níveis vibracionais, a espectroscopia de infravermelho fornece evidência da presença de grupos funcionais na matriz. Isso porque os níveis vibracionais estão correlacionados com os átomos presente na ligação, sendo assim, a presença de grupos funcionais, tais como a hidroxila, terá uma banda do espectro do infravermelho específico, no qual é utilizado como indicador da presença de tal grupo funcional no material.

As medidas de FTIR são geralmente expressas sob a forma de um espectro de transmitância em função do número de onda.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] ZILIO, S. C. **Óptica Moderna Fundamentos e Aplicações**. Instituto de Física de São Carlos - Universidade de São Paulo: 2009.
- [2] LIMA, W. J. D. **Estudo das propriedades óticas não lineares em meios dopados com absorvedores lentos**. 2011. (Dissertação de Mestrado)- INFIS - UFU, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia.
- [3] MAIMAN, T. H. Stimulated Optical Radiation in Ruby. **Nature**, v. 187, p. 493-494, 1960.
- [4] ANDRADE, A. A. **Estudo do Índice de Reflexão Não Linear Em Cristais e Vidros Fluoretos Dopados**. Dissertação de Mestrado em Física - Universidade de São Paulo - Instituto de Física de São Carlos, 1998.
- [5] MACIEL, G., DE ARAÚJO, C. B., LIPOVSKII, A., TAGANTSEV, D. Picosecond Z-scan measurements on a glass-ceramic containing sodium niobate nanocrystals. **Optics communications**, v. 203, n. 3, p. 441-444, 2002.
- [6] CATUNDA, T., CURY, L. Transverse self-phase modulation in ruby and GdAlO₃: Cr³⁺ crystals. **JOSA B**, v. 7, n. 8, p. 1445-1455, 1990.
- [7] DE CARVALHO GRAÇA, N. J. **Reatores de fusão: confinamento magnético e confinamento inercial**. 2015. - INSTITUTO SUPERIOR DE ENGENHARIA DE LISBOA
- [8] JACKSON, J. D. **Classical electrodynamics**. Wiley, 1999.
- [9] MARTINELLI, M. **Medida de Efeitos Óticos Não-Lineares por Reflexão de Luz Polarizada**. 1998. (Dissertação de Mestrado)- Instituto de Física, USP, São Paulo.
- [10] ANDRADE, A. A. **Aplicações das técnicas de Lente Térmica e Z-scan no estudo dos sólidos dopados**. 2002. 155p. Tese (Doutorado em Física) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2002.
- [11] KOECHNER, W. Solid State Engineering. **Spring· Verlag**, 1976.
- [12] FRENKEL, J. **Princípios de eletrodinâmica clássica**. Edusp, 1996.

- [13] POWELL, R. C. **Physics of Solid State Laser Materials**. New York: Springer, 1998.
- [14] MESSIAS, D. N. **Estudo das contribuições térmica e eletrônica na variação do índice de refração de materiais dopados com íons emissores**. 2006. 147p. Tese (Doutorado) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.
- [15] SHEIKBAHAE, M., SAID, A. A., VANSTRYLAND, E. W. High-Sensitivity, Single-Beam N₂ Measurements. **Optics Letters**, v. 14, n. 17, p. 955-957, Sep 1 1989.
- [16] TENÓRIO, E. **Estudo de efeitos de saturação no índice de refração não-linear de sólidos dopados**. 1999. (Dissertação de Mestrado)- Escola de Engenharia de São Carlos, USP, São Carlos.
- [17] ESTRADA, D. M. E. **Propagação de Feixes Ópticos em Meios Não - Lineares**. 2008. (Dissertação de Mestrado)- Instituto Superior Técnico Universidade Técnica de Lisboa, Lisboa.
- [18] PILLA, V. **Espectroscopia não linear em cristais fluoretos e polianilina**. 2001. 213p. Tese (Doutorado) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos.
- [19] PILLA, V., CATUNDA, T., JENSSEN, H. P., CASSANHO, A. Fluorescence quantum efficiency measurements in the presence of Auger upconversion by the thermal lens method. **Optics Letters**, v. 28, n. 4, p. 239-241, 2003/02/15 2003.
- [20] OLIVEIRA, L., ZILIO, S. Single-beam time-resolved Z-scan measurements of slow absorbers. **Applied physics letters**, v. 65, n. 17, p. 2121-2123, 1994.
- [21] QUIRINO, W. G. **Produção e caracterização de dispositivos orgânicos eletroluminescentes (OLEDs) baseados em complexos β -dicetonatos de Terras-Raras**. 2007. (Tese de doutorado)- Programa de Pós-Graduação em Física da PUC-Rio, PUC-RJ
- [22] DE SOUSA FILHO, P. C., SERRA, O. A. Terras raras no Brasil: histórico, produção e perspectivas. **Quim. Nova**, v. 37, n. 4, p. 753-760, 2014.
- [23] HASEGAWA, Y., WADA, Y., YANAGIDA, S. Strategies for the design of luminescent lanthanide (III) complexes and their photonic applications. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 5, n. 3, p. 183-202, 2004.

- [24] JACOBS, R., WEBER, M. Dependence of the $4 F_{3/2} \rightarrow 4 I_{11/2}$ induced-emission cross section for Nd^{3+} on glass composition. **IEEE Journal of Quantum Electronics**, v. 12, n. 2, p. 102-111, 1976.
- [25] MARION, J., WEBER, M. Phosphate laser glasses. **European Journal of Solid State and Inorganic Chemistry**, v. 28, n. 1, p. 271-287, 1991.
- [26] STOKOWSKI, S., MARTIN, W. E., YAREMA, S. Optical and lasing properties of fluorophosphate glass. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 40, n. 1, p. 481-487, 1980.
- [27] MALTA, O., SANTA-CRUZ, P., DE SA, G., AUZEL, F. Fluorescence enhancement induced by the presence of small silver particles in Eu^{3+} doped materials. **Journal of Luminescence**, v. 33, n. 3, p. 261-272, 1985.
- [28] SERQUEIRA, E. O. **Estudo de Parâmetros Espectroscópicos de Íons de Nd^{3+} no Sistema Vítreo SNAB ($SiO_2 - Na_2CO_3 - Al_2O_3 - B_2O_3$) nanoestruturado com nanocristais de CdS**. 2010. (Tese de Doutorado)- Instituto de Física, Universidade Federal de Uberlândia UFU, Uberlândia.
- [29] CARDOSO, T. R. **Caracterização Óptica de vidros PZABP dopados com Tm^{3+} , Yb^{3+} e nanopartículas de ZnTe**. 2016. (Dissertação de Mestrado)- Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Juiz de Fora
- [30] ALIVISATOS, A. P. Semiconductor clusters, nanocrystals, and quantum dots. **Science**, v. 271, n. 5251, p. 933, 1996.
- [31] PAVESI, L., DAL NEGRO, L., MAZZOLENI, C., FRANZO, G., PRIOLO, F. Optical gain in silicon nanocrystals. **Nature**, v. 408, n. 6811, p. 440-444, 2000.
- [32] DUTTA, P., GUPTA, S. **Understanding of Nano Science and Technology**. Global Vision Pub House, 2006.
- [33] SILVA, A. C. A. **Pontos Quânticos Semicondutores Sintetizados via Soluções Coloidais Aquosas: Estudos e Aplicações Nanobiotecnológicas**. 2014. (Tese de Doutorado)- Instituto de Física, Universidade Federal de Uberlândia
- [34] JENNINGS, T. L., TRIULZI, R. C., TAO, G., LOUIS, Z. E. S., BECKER-CATANIA, S. G. Simplistic attachment and multispectral imaging with semiconductor nanocrystals. **Sensors**, v. 11, n. 11, p. 10557-10570, 2011.

- [35] IVANOV, S. A. et al. Type-II core/shell CdS/ZnSe nanocrystals: Synthesis, electronic structures, and spectroscopic properties. **Journal of the American Chemical Society**, v. 129, n. 38, p. 11708-11719, 2007.
- [36] YONG, K.-T. et al. Quantum rod bioconjugates as targeted probes for confocal and two-photon fluorescence imaging of cancer cells. **Nano letters**, v. 7, n. 3, p. 761-765, 2007.
- [37] NAG, A., SARMA, D. White light from Mn²⁺-doped CdS nanocrystals: A new approach. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, n. 37, p. 13641-13644, 2007.
- [38] OSTERLOH, F. E. Inorganic materials as catalysts for photochemical splitting of water. **Chemistry of Materials**, v. 20, n. 1, p. 35-54, 2007.
- [39] EHSAN, M. A. et al. Effect of AACVD Processing Parameters on the Growth of Greenockite (CdS) Thin Films using a Single-Source Cadmium Precursor. **Chemical Vapor Deposition**, v. 18, n. 7-9, p. 191-200, 2012.
- [40] CANDIDO, C. M. N. **Propriedade ópticas de vidros oxifluoroborato de chumbo dopado com Dy³⁺**. 2001. (Dissertação de Mestrado)- Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos.
- [41] JACINTO, C., MESSIAS, D. N., ANDRADE, A. A., LIMA, S., BAESSO, M. L., CATUNDA, T. Thermal lens and Z-scan measurements: Thermal and optical properties of laser glasses—A review. **Journal of non-crystalline solids**, v. 352, n. 32, p. 3582-3597, 2006.
- [42] CURY, T. C. L. A. Transverse self-phase modulation in ruby and GdAlO₃: Cr³⁺ crystals. **Optical Society Of America**, v. 7, p. 11, 1990.
- [43] WAGEH, S., EID, A., EL-RABAIE, S., HIGAZY, A. CdSe nanocrystals in novel phosphate glass matrix. **Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures**, v. 40, n. 10, p. 3049-3054, 2008.
- [44] ZARZYCKI, J. **Glasses and the vitreous state**. Cambridge University Press, 1991.
- [45] ANDRADE, A., PILLA, V., LOURENÇO, S., SILVA, A., DANTAS, N. Fluorescence quantum efficiency dependent on the concentration of Nd³⁺ doped phosphate glass. **Chemical Physics Letters**, v. 547, p. 38-41, 2012.

- [46] NETO, E. S. D. F. **Estudo de Pontos Quânticos Semicondutores e Semimagnéticos**. 2013. (Teses de Doutorado)- INFIS, UFU, Uberlândia.
- [47] CAETANO, M. **Estudo de Sistemas Vítreos Dopados com Er^{3+} Visando Aplicações em Fibras e Amplificadores Ópticos**. 2013. (Dissertação de Mestrado)- INFIS, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia.
- [48] YU, W. W., QU, L., GUO, W., PENG, X. Experimental determination of the extinction coefficient of CdTe, CdSe, and CdS nanocrystals. **Chemistry of Materials**, v. 15, n. 14, p. 2854-2860, 2003.
- [49] PRABAHAR, S., DHANAM, M. CdS thin films from two different chemical baths—structural and optical analysis. **Journal of Crystal growth**, v. 285, n. 1, p. 41-48, 2005.
- [50] LI, H., KAM, C., LAM, Y., JI, W. Optical nonlinearities and photo-excited carrier lifetime in CdS at 532 nm. **Optics communications**, v. 190, n. 1, p. 351-356, 2001.
- [51] RIBEIRO, M. **Estudo das propriedades estruturais e ópticas em materiais nanoestruturado a base de silício**. 2009. (Tese de Doutorado)- Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, USP, São Paulo.