



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO – UFPE  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA – CCEN  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DE MATERIAIS

**MANOEL LEONARDO DA SILVA NETO**

**SÍNTESE DE UMA METAESTRUTURA FORMADA POR NANOFIOS DE PRATA  
EM MEMBRANAS DE ALUMINA ANÓDICA E CARACTERIZAÇÃO DA SUA  
ABSORÇÃO ÓPTICA NÃO LINEAR**

Recife  
2017

**MANOEL LEONARDO DA SILVA NETO**

**SÍNTESE DE UMA METAESTRUTURA FORMADA POR NANOFIOS DE PRATA  
EM MEMBRANAS DE ALUMINA ANÓDICA E CARACTERIZAÇÃO DA SUA  
ABSORÇÃO ÓPTICA NÃO LINEAR**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais como parte dos requisitos para a obtenção do título de mestre em ciência de materiais.

Orientador: Prof.Dr. Cid Bartolomeu de Araújo

Co-Orientador: Prof. Dr. Edilson Lucena Falcão Filho

Recife

2017

Catálogo na fonte  
Bibliotecária Elaine Cristina de Freitas CRB4-1790

S586s      Silva Neto, Manoel Leonardo da  
             Síntese de uma metaestrutura formada por nanofios de prata em  
             membranas de alumina anódica e caracterização da sua absorção óptica  
             não linear / Manoel Leonardo da Silva Neto . – 2017.  
             79 f.: fig., tab.

             Orientador: Cid Bartolomeu de Araújo  
             Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CCEN.  
             Ciência de Materiais. Recife, 2017.  
             Inclui referências

             1. Ciência de Materiais. 2. Metamateriais 3. Plasmônica. I. Araújo, Cid  
             Bartolomeu de (Orientador). II. Título.

             620.11                      CDD (22. ed.)                      UFPE-FQ 2018-13

MANOEL LEONARDO DA SILVA NETO

**SÍNTESE DE UMA METAESTRUTURA FORMADA POR NANOFIOS DE  
PRATA EM MEMBRANAS DE ALUMINA ANÓDICA E CARACTERIZAÇÃO  
DA SUA ABSORÇÃO ÓPTICA NÃO LINEAR**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Ciência de Materiais.

Aprovada em: 18/12/2017

**BANCA EXAMINADORA**

---

Profº. Cid Bartolomeu de Araújo (Orientador)  
Universidade Federal de Pernambuco

---

Profº. Eduardo Padrón Hernandez (Examinador Interno)  
Universidade Federal de Pernambuco

---

Profº. Anderson Stevens Leônidas Gomes (Examinador Externo)  
Universidade Federal de Pernambuco

## **AGRADECIMENTOS**

À minha mãe Raimunda e ao meu pai João, por sempre me dar amor e educação.

A meus irmãos Francisco, Rosa, Pedro e João Paulo, por sempre me apoiarem nos estudos e na vida.

Aos meus sobrinhos, Viviane e João Vitor e as minhas cunhadas Laiz e Paula Vitória, e a minha sogra, Osmarina por me proporcionarem momentos de alegria.

A mais bela de todas as mulheres, minha esposa Nágila, que sempre está ao meu lado mesmo nos momentos mais difíceis.

Ao meu orientador Prof. Cid Bartolomeu de Araújo e co-orientador Prof. Edilson Lucena Falcão Filho, pela ajuda no desenvolvimento deste trabalho, pela paciência e pelos inúmeros conselhos.

A todos os colegas de laboratório Albert, Andréa, Jéssica, Felipe, Maxwell, Óscar, Renato, Rudson e Talita pelas discussões e ajuda no trabalho e pelos momentos de descontração.

Ao Albert novamente, pela sua incansável ajuda no experimento e na interpretação das curvas.

Ao Prof. Anderson Amaral pelas longas e proveitosas conversas sobre o trabalho.

À Melissa pela ajuda nas medidas de limitação óptica.

A Von Iverson pela ajuda na síntese das amostras e sobre as discussões proveitosas sobre como deveriam ser feitas.

Ao Prof. Eduardo Padrón, por ter aberto as portas de seu laboratório para a síntese das amostras.

Ao Prof. Eduardo Falcão pela ajuda na passagem do mestrado para o doutorado direto.

Aos amigos Johnyefeson, Luiza e Valquíria pelos os momentos de descontração.

Aos técnicos do Departamento de Física, Maria Virgínia (Laboratório de Química), Sérgio Santos (Microscopia), Carlos Alberto (Setor Financeiro), Daniel (Oficina de Eletrônica).

Ao CNPq pela disponibilidade da bolsa.

“Tente aprender alguma coisa sobre tudo  
e tudo sobre alguma coisa.”

**Thomas Henry Huxley**

## RESUMO

O interesse no estudo do comportamento de metamateriais tem crescido bastante nos últimos anos, devido, principalmente às suas propriedades exóticas, que não são encontradas na Natureza. Além do estudo básico de metamateriais, há também várias aplicações que podem ser exploradas, como por exemplo, células solares e sensores. Neste trabalho foi proposto sintetizar e caracterizar metamateriais plasmônicos com índice de refração negativo. Estes metamateriais por sua vez, são formados por estruturas metálicas e dielétricas, sendo, no caso deste trabalho, nanofios de prata embebidos em uma membrana de alumina. A síntese do metamaterial é feita utilizando técnicas eletroquímicas e as técnicas de caracterização utilizadas foram Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios – X (EDS) e absorção óptica linear. Com as imagens obtidas pelo MEV foi possível comprovar a morfologia do metamaterial que é formado com nanofios com comprimentos médio de 1,2  $\mu\text{m}$  e diâmetro médio de 40 nm. Com o EDS foi possível observar a composição química do metamaterial, confirmando assim a existência de prata na amostra. O espectro absorção óptica linear foi compatível com o que se encontra na literatura. Foi feita também a caracterização óptica não linear destes metamateriais utilizando a técnica de limitação óptica em 800 nm e 532 nm e foram observados efeitos de absorção não linear nos dois experimentos.

Palavras chaves: Metamateriais. Plasmônica. Absorção não linear.

## **ABSTRACT**

The study of metamaterials increasing in the last years, mainly due to their exotic properties, which are not found in Nature. In addition to the basic study of metamaterials, there are also several applications that can be explored, such as solar cells and sensors. In this work it was proposed to synthesize and characterize plasmonics metamaterials with negative refractive index. These metamaterials, are composed of metallic and dielectric structures, such as, silver nanowires embedded in an alumina membrane. Our metamaterial was obtained by using electrochemical techniques and their morphological and optical properties were characterized by Scanning Electron Microscopy (SEM), X - ray Dispersive Energy Spectroscopy (EDS), and linear optical absorption. From the SEM images, it was possible to observe the formation of silver nanowires with average length of 1.2  $\mu\text{m}$  and diameter of 40 nm. With the EDS, it was possible to observe the chemical composition of the metamaterial, thus confirming the existence of silver in the sample. The linear optical absorption spectrum is compatible with what is found in the literature. Nonlinear optical characterization of these metamaterials was also performed using the optical limiting technique at 800 nm and 532 nm and nonlinear absorption effects were observed in both experiments.

**Keywords:** Metamaterials. Plasmonics. Nonlinear absorption.

## LISTA DE FIGURAS

|                                                                                                                                                                                                                                              |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 1.1 - Comparação das velocidades de operação e dimensões críticas de diferentes tecnologias de dispositivos com escala de chips.....                                                                                                  | 11 |
| Figura 1.2 - Campo elétrico e distribuição de campo magnético associado a SPPs que se propagam ao longo da interface metal - dielétrico. O campo eletromagnético decai exponencialmente perpendicular à interface.....                       | 12 |
| Figura 2.1 - Diagrama de níveis para a 2PA.....                                                                                                                                                                                              | 20 |
| Figura 2.2 - Diagrama de níveis para a 3PA.....                                                                                                                                                                                              | 21 |
| Figura 2.3 – Representação esquemática da simetria de inversão.....                                                                                                                                                                          | 29 |
| Figura 3.1 – A taça de Lycurgus vista (a) na luz refletida e (b) na luz transmitida. Uma das nanopartículas metálicas usadas no metamaterial é mostrada em (c).....                                                                          | 32 |
| Figura 3.2 – Classificação dos meios materiais.....                                                                                                                                                                                          | 33 |
| Figura 3.3 – Janela de transparência espectral para vários dielétricos.....                                                                                                                                                                  | 36 |
| Figura 3.4 -A função dielétrica $\varepsilon(\omega)$ para um material dielétrico típico com a ressonância associada à vibração da rede e a ressonância de transição de eletrônica marcada em $\omega_1$ e $\omega_2$ , respectivamente..... | 37 |
| Figura 3.5 – Representação esquemática das bandas de valência e de condução em dielétricos, semicondutores e metais.....                                                                                                                     | 39 |
| Figura 3.6 - Contribuição da transição de interbandas para a permissividade do ouro em frequências visíveis.....                                                                                                                             | 41 |
| Figura 3.7 - Comparação entre os dados experimentais de [46] e o modelo de Drude modificado para a função dielétrica.....                                                                                                                    | 42 |
| Figura 3.8 – Sistemas a)“right-handed” e b)“left-handed”.....                                                                                                                                                                                | 45 |
| Figura 3.9 – Diagrama de raios em a) material comuns e b) metamateriais.....                                                                                                                                                                 | 45 |

|                                                                                                                                                                                                                                               |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 3.10 – Representação esquemática do efeito Doppler em a) materiais comuns e b) metamateriais com índice de refração negativo.....                                                                                                      | 46 |
| Figura 3.11 – Representação esquemática de a) lentes comuns b) e lentes perfeitas.....                                                                                                                                                        | 47 |
| Figura 3.12 – Representação esquemática das superfícies de isofrequência em a) dielétricos comuns b) metamateriais com $\epsilon_{zz} < 0; \epsilon_{xx}; \epsilon_{yy} > 0$ e c) $\epsilon_{zz} > 0; \epsilon_{xx}; \epsilon_{yy} < 0$ ..... | 48 |
| Figura 4.1 – Aplicações de membranas porosas de alumina anodizado em diferentes áreas.....                                                                                                                                                    | 50 |
| Figura 4.2 – a) Representação esquemática da membrana de alumina sobre a placa de alumínio originária. b) Vista lateral da membrana. c) Vista superior da membrana.....                                                                       | 51 |
| Figura 4.3 – Distância interporos em função do potencial aplicado para os ácidos sulfúrico, oxálico e fosfórico [8].....                                                                                                                      | 54 |
| Figura 4.4 – Esquema da montagem experimental utilizado na preparação da membrana.....                                                                                                                                                        | 55 |
| Figura 4.5 – Folha de alumínio antes do polimento eletroquímico.....                                                                                                                                                                          | 56 |
| Figura 4.6 – Comportamento do potencial elétrico em função do tempo durante o polimento eletroquímico.....                                                                                                                                    | 57 |
| Figura 4.7 – Folha de Alumínio após o polimento eletroquímico.....                                                                                                                                                                            | 57 |
| Figura 4.8 – Comportamento da corrente elétrica em função do tempo durante a primeira anodização.....                                                                                                                                         | 58 |
| Figura 4.9 - Folha de Alumínio após o a primeira anodização.....                                                                                                                                                                              | 58 |
| Figura 5.1 - Poros criados na folha de alumínio após todos os processos citados no capítulo 4.....                                                                                                                                            | 60 |
| Figura 5.2 – Plot da superfície da membrana de alumina.....                                                                                                                                                                                   | 61 |
| Figura 5.3 – Visão transversal da membrana de alumina.....                                                                                                                                                                                    | 61 |
| Figura 5.4 – Nanofios de Ag depositados em AAO.....                                                                                                                                                                                           | 62 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 5.5 – Plot da superfície da membrana após a deposição da prata.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | 62 |
| Figura 5.6 – Fotos da membrana de alumina: a) Membrana de alumina presa ao substrato de alumínio. b) Membrana de alumina após a retirada do substrato de alumínio sem a deposição de prata nos poros. c) Membrana de alumina após a retirada do substrato de alumínio com a deposição de prata nos poros. d) Membrana de alumínio presa a um suporte para as medidas de UV – VIS e limitação óptica..... | 63 |
| Figura 5.7 – Nanofio de prata individual.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | 64 |
| Figura 5.8 – a) EDS da superfície da membrana após a deposição dos nanofios. b) Região da membrana onde foi feito espectro de EDS.....                                                                                                                                                                                                                                                                   | 65 |
| Figura 5.9 – a) EDS do nanofio individual.b) Ponto no nanofio onde foi feito o EDS.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 65 |
| Figura 5.10 – Mapa de Raios – X dos nanofios de prata individuais.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | 66 |
| Figura 5.11 – Em preto o espectro de absorção da alumina, em vermelho da alumina com os nanofios de prata e em azul o espectro de absorção dos nanofios.....                                                                                                                                                                                                                                             | 67 |
| Figura 5.12 - Representação esquemática da montagem para as medidas de limitação óptica em 800 nm.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | 69 |
| Figura 5.13 - Intensidade incidente x Intensidade de saída no laser de Ti: Safira.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | 69 |
| Figura 5.14 – Intensidade de entrada x Intensidade de saída para 532 nm.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | 70 |

## LISTA DE TABELAS

|                                                                                                                                                             |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tabela 3.1 –Frequência de plasma $\omega_p$ , constante de amortecimento $\gamma$ e velocidade de Fermi para alguns metais.....                             | 40 |
| Tabela 4.1 – Comparação entre barreira de alumínio e óxido poroso.....                                                                                      | 53 |
| Tabela 4.2 – Variação no tamanho do poro em relação ao ácido utilizado.....                                                                                 | 54 |
| Tabela 5.1 – Coeficiente de absorção linear da membrana de alumina pura, a membrana de alumina com os nanofios de prata e somente os nanofios de prata..... | 67 |

## SUMÁRIO

|              |                                                                     |           |
|--------------|---------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>1</b>     | <b>INTRODUÇÃO .....</b>                                             | <b>13</b> |
| <b>2</b>     | <b>ÓPTICA NÃO LINEAR .....</b>                                      | <b>17</b> |
| <b>2.1</b>   | <b>Tensor de Susceptibilidade Não Linear .....</b>                  | <b>17</b> |
| <b>2.2</b>   | <b>Equação de Onda Em Um Meio Não Linear .....</b>                  | <b>19</b> |
| <b>2.3</b>   | <b>Absorção Não Linear .....</b>                                    | <b>21</b> |
| <b>2.4</b>   | <b>Absorção de Dois Fótons .....</b>                                | <b>21</b> |
| <b>2.5</b>   | <b>Absorção de Três Fótons .....</b>                                | <b>22</b> |
| <b>2.6</b>   | <b>Absorção Saturada .....</b>                                      | <b>24</b> |
| <b>2.7</b>   | <b>Origem Clássica da Susceptibilidade Não Linear .....</b>         | <b>24</b> |
| <b>2.8</b>   | <b>Simetria Cristalina .....</b>                                    | <b>30</b> |
| <b>3</b>     | <b>METAMATERIAIS .....</b>                                          | <b>32</b> |
| <b>3.1</b>   | <b>Introdução .....</b>                                             | <b>32</b> |
| <b>3.2</b>   | <b>Propriedades Ópticas de Compósitos Metais – Dielétricos.....</b> | <b>35</b> |
| <b>3.2.1</b> | <i>Propriedades Ópticas dos Dielétricos .....</i>                   | <b>35</b> |
| <b>3.2.2</b> | <i>Propriedades Ópticas dos Metais .....</i>                        | <b>39</b> |
| <b>3.3</b>   | <b>Metamateriais com Índice de Refração Negativo.....</b>           | <b>43</b> |
| <b>3.4</b>   | <b>Metamateriais com Dispersão Hiperbólica .....</b>                | <b>47</b> |
| <b>4</b>     | <b>SÍNTESE DAS AMOSTRAS .....</b>                                   | <b>50</b> |
| <b>4.1</b>   | <b>Revisão Bibliográfica.....</b>                                   | <b>50</b> |
| <b>4.2</b>   | <b>Preparação das Membranas .....</b>                               | <b>55</b> |
| <b>4.3</b>   | <b>Eletrodeposição de Nanofios de Prata .....</b>                   | <b>59</b> |
| <b>5</b>     | <b>RESULTADOS OBTIDOS .....</b>                                     | <b>61</b> |
| <b>5.1</b>   | <b>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). .....</b>             | <b>61</b> |
| <b>5.2</b>   | <b>Absorção Óptica Linear .....</b>                                 | <b>67</b> |
| <b>5.3</b>   | <b>Absorção Não Linear em Metamateriais Plasmônicos .....</b>       | <b>69</b> |
| <b>5.3.1</b> | <i>Técnica de limitação óptica .....</i>                            | <b>69</b> |
| <b>5.3.2</b> | <i>Absorção de dois fótons em 800 nm.....</i>                       | <b>70</b> |
| <b>5.3.3</b> | <i>Absorção Multifotônica em 532 nm .....</i>                       | <b>71</b> |
| <b>6</b>     | <b>CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS .....</b>                      | <b>73</b> |
|              | <b>REFERÊNCIAS.....</b>                                             | <b>74</b> |

## 1 INTRODUÇÃO

O estudo da plasmônica está relacionado com a habilidade de manipular a luz em nanoescala. Uma das maiores motivações para este estudo é o desenvolvimento de dispositivos cada vez menores para aplicação em comunicações ultrarrápidas. Com o desenvolvimento de equipamentos sofisticados, dispositivos eletrônicos cada vez menores têm sido criados, chegando ao tamanho de 10 nm. Embora grandes progressos tenham sido feitos na confecção de elementos *on-chip*, os dispositivos elétricos atuais estão se aproximando do limite de largura de banda que não pode acompanhar a crescente demanda de consumo [1,2]. Uma das possíveis soluções é utilizar luz como portador de informação, componentes ópticos podem ser muito mais rápidos do que componentes eletrônicos equivalentes. Neste sentido, cristais fotônicos têm sido extensivamente estudados para controlar e manipular fótons [3, 4]. Os cristais fotônicos eletro-ópticamente sintonizáveis mostram aplicações potenciais em modulação e chaveamento de informação transportada por fótons [5, 6, 7].

As fibras ópticas, por exemplo, são rotineiramente usadas para transmitir informações com velocidade de modulação bem acima de 40 GHz. Os tamanhos dos componentes ópticos, no entanto, são notoriamente difíceis de diminuir devido à barreira de difração, restringindo as dimensões à metade do comprimento de onda efetivo [8, 9, 10]. Embora a informação possa ser transferida à velocidade da luz, as dimensões dos componentes fotônicos integrados permanecem ordens de grandeza maiores que os dispositivos eletrônicos. A Figura 1.1 mostra um gráfico da velocidade de operação dos dispositivos em relação às suas dimensões críticas para diferentes tecnologias,

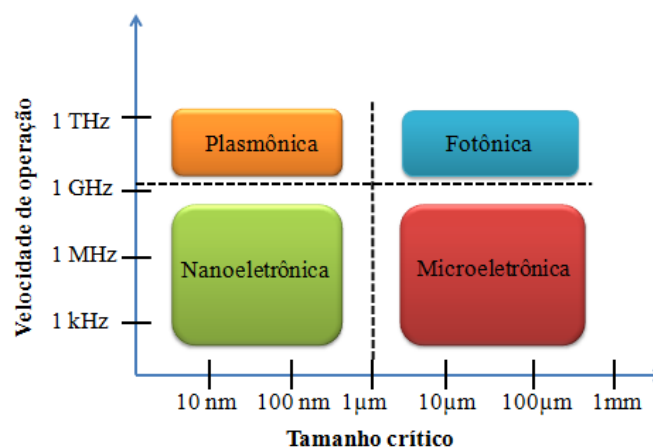


Figura 1.1 - Comparação das velocidades de operação e dimensões críticas de diferentes tecnologias de dispositivos com escala de chips. Adaptado de [2].

A Plasmônica é uma tecnologia que visa a adequação de estruturas de materiais para controle de plásmons de superfície. Os plásmons de superfície são oscilações coletivas de elétrons que ocorrem na interface entre um meio dielétrico e um condutor [11]. Quando os plásmons de superfície interagem com fótons, podem ser excitadas ondas eletromagnéticas que se propagam ao longo da interface metal - dielétrico, estas ondas eletromagnéticas são conhecidas como plasmon-polaritons de superfície (SPPs) [12]. O campo eletromagnético de SPPs é representado esquematicamente na Fig. 1.2. Este campo é altamente confinado à vizinhança da interface metal - dielétrico com decaimento exponencial nas direções perpendiculares à interface [13]. Seguindo o trabalho pioneiro de R. H. Ritchie em 1957 [14], as propriedades únicas dos SPPs foram amplamente estudadas [14, 15, 16]. Especialmente, com o desenvolvimento da nanotecnologia, o surgimento da "plasmônica" mostra perspectivas atraentes em interconexões ópticas [20,21], armazenamento de dados [22], espectroscopia Raman [23], microscopia [24], sensores [25] e células solares [26].

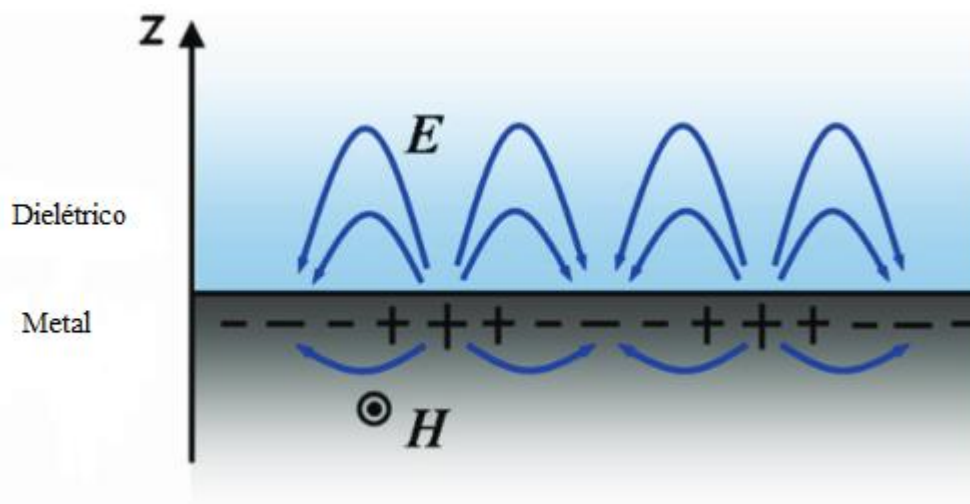


Figura 1.2 - Campo elétrico e distribuição de campo magnético associado a SPPs que se propagam ao longo da interface metal - dielétrico. O campo eletromagnético decai exponencialmente na direção perpendicular à interface. Adaptado de [2].

A plasmônica nasceu como um subcampo da nanofotônica e foi apresentada pela primeira vez em 1999 [27] como um meio de conduzir e manipular a luz em escala nanométrica, explorando as propriedades ópticas únicas de nanoestruturas metálicas. Esta combinação de SPPs e nanoestruturas metálicas permite que os componentes ópticos baseados em SPP suportem e guiem sinais de luz além da limitação imposta pela barreira de difração. Ao aproveitar as vantagens da natureza polaritônica dos plásmons (elétrons  $\rightarrow$

confinamento de fótons  $\rightarrow$  velocidade), os dispositivos com base em SPP podem ser drasticamente miniaturizados em comparação com dispositivos fotônicos típicos. Estes dispositivos podem suportar alta velocidade de operação superando os dispositivos eletrônicos modernos, oferecendo assim uma mudança de paradigma para a próxima geração de tecnologia “on-chip”. Uma plataforma funcional, assumiria assim a forma de um circuito plasmônico em miniatura completo, com sinais elétricos e ópticos sendo transportados sem interferência [20]. Para realizar tais circuitos, são necessários vários tipos de componentes ópticos baseados em SPP: guias de onda [29], interruptores [30], acopladores [31] e assim por diante. Os guias de onda plasmônicos, que concentram e orientam a luz em estruturas menores do que o limite de difração são os análogos nanométricos da fibra óptica dielétrica convencional e desempenharam um papel central entre os diferentes elementos plasmônicos, passivos e ativos que foram desenvolvidos até agora [9].

Metamateriais exibem propriedades eletromagnéticas distintas dos materiais naturais e que não são encontradas na natureza, como por exemplo, índice de refração negativo. Metamateriais podem ser fabricados de diferentes formas como litografia por feixe de elétrons (EBL), feixe de íons focalizados (FIB), litografia por interferência (IL) dentre outras técnicas. Um artigo de revisão sobre síntese de metamateriais pode ser visto em [31]. No âmbito do presente trabalho, a síntese do metamaterial foi feita utilizando uma rota eletroquímica que é descrita no capítulo 3.

No âmbito da Óptica Não Linear, metamateriais vem sendo estudados extensivamente, particularmente em física teórica. Uma série de fenômenos não-lineares em uma variedade de metamateriais, especialmente materiais de índices negativos (NIMs), foram teoricamente investigados por um grande número de autores. Os tópicos estudados incluem tratamentos gerais para propagação de ondas lineares e não-lineares, Equações de Schrödinger em NIMs [32], bem como processos não-lineares específicos, tais como geração de segundo harmônico (SHG) e amplificação paramétrica [33].

Neste trabalho foi sintetizada uma estrutura particular de metamaterial plasmônico e está dividido da seguinte forma.

No capítulo 2 são introduzidos os conceitos básicos de óptica não linear.

No capítulo 3, são introduzidos os conceitos de metamateriais, e apresentadas propriedades de materiais dielétricos e metálicos. Também são discutidas algumas propriedades “incomuns” de metamateriais.

No capítulo 4 é feita uma revisão bibliográfica sobre membranas de alumina anódica (AAMs) e sua síntese, como também a síntese de nanofios metálicos no interior dessas membranas.

No capítulo 5 são mostrados os resultados obtidos na síntese e a caracterização das amostras produzidas.

## 2 ÓPTICA NÃO LINEAR

Quando a luz interage com um material e consegue modificar suas propriedades ópticas, estamos entrando no regime dominado pela Óptica Não Linear. Apesar das propriedades não lineares da função dielétrica e da susceptibilidade magnética serem conhecidas há algum tempo, as observações experimentais dos fenômenos ópticos não lineares só começaram a ser feitas no início da década de 60 com o desenvolvimento do laser [34].

### 2.1 Tensor de Susceptibilidade Não Linear

As propriedades ópticas da matéria são descritas a partir das partes real e imaginária da constante dielétrica,  $\varepsilon_r$ . A constante dielétrica está relacionada da polarização  $\mathbf{P}$  do meio de acordo com:

$$\mathbf{D} = \varepsilon_r \mathbf{E}, \quad (2.1)$$

No caso da óptica linear, a polarização induzida no material tem uma dependência linear com a amplitude do campo elétrico e pode ser descrita pela relação:

$$\mathbf{P} = \varepsilon_0 \chi \mathbf{E}, \quad (2.2)$$

onde a constante de proporcionalidade  $\varepsilon_0$ , é a permissividade elétrica do vácuo e  $\chi$  é susceptibilidade linear do meio. Combinando (2.1) e (2.2) encontramos a seguinte relação:

$$\varepsilon_r = 1 + \chi. \quad (2.3)$$

Na Óptica Não Linear, consideramos uma relação mais geral entre  $\mathbf{P}$  e  $\mathbf{E}$  do que a apresentada em (2.2). Consideremos inicialmente um meio não linear em que a polarização é paralela ao campo elétrico, assim, por enquanto, não precisamos considerar a natureza vetorial de  $\mathbf{P}$  e  $\mathbf{E}$ , mais adiante veremos que  $\chi^{(1)}$  é um tensor de ordem 2. Dividindo a polarização em várias ordens, sendo a 1ª ordem  $P^{(1)}$ , componente linear somada com termos que dependem de potências de ordem superior da amplitude do campo. Essa série pode ser escrita da seguinte forma:

$$\mathbf{P} = \mathbf{P}^{(1)} + \mathbf{P}^{(2)} + \mathbf{P}^{(3)} + \dots, \quad (2.4)$$

Podemos agora introduzir uma componente  $\chi$  não linear que depende do campo elétrico. Podemos escrever a susceptibilidade não linear como uma série de potências do campo como foi feito com a polarização. Assim temos:

$$\mathbf{P} = P_0 + \varepsilon_0(\chi^{(2)}E + \chi^{(3)}E^2 + \dots)E. \quad (2.5)$$

As quantidades  $\chi^{(2)}$  e  $\chi^{(3)}$  são as susceptibilidades não lineares de 2ª e 3ª ordem respectivamente e  $E$  é o campo elétrico. Comparando as equações (2.5) e (2.6) podemos chegar ao seguinte resultado:

$$\varepsilon_r = \varepsilon_0(1 + \chi^{(1)} + \chi^{(2)}E + \chi^{(3)}E^2 + \dots), \quad (2.7)$$

Essa equação mostra a dependência da função dielétrica com o campo elétrico. Susceptibilidades não lineares de diferentes ordens dão origem a efeitos não lineares distintos. Os termos  $\chi^{(2)}$  e  $\chi^{(3)}$  são responsáveis pela maioria dos efeitos não lineares; estes são conhecidos como efeitos não lineares de 2ª e 3ª ordem respectivamente, e serão discutidos em mais detalhes mais adiante.

Para materiais cristalinos, que tem seus eixos bem definidos, pode ser necessário considerar que a resposta do meio não linear depende da direção em que o campo é aplicado. Quando, por exemplo, se incidirmos dois campos em direções distintas, uma polarização não linear pode ser gerada em uma terceira direção. Para descrever o comportamento descrito acima, deve-se generalizar a equação (2.6). Por exemplo, as componentes da polarização não linear de 2ª ordem  $\mathbf{P}^{(2)}$  podem ser escritas da seguinte forma:

$$\mathbf{P}_i^{(2)} = \varepsilon_0 \sum_{j,k=x,y,z} \chi_{ijk}^{(2)} E_j E_k. \quad (2.8)$$

O termo  $\chi_{ijk}^{(2)}$  é uma das componentes do tensor de susceptibilidade não linear de segunda ordem e os índices  $i, j, k$  correspondem aos eixos em coordenadas cartesianas  $x, y, z$ . Esse tensor de 2ª ordem tem 27 componentes, mas em um material isotrópico a maioria dessas componentes se anulam, restando apenas 9.

A resposta não linear de 3ª ordem de um meio anisotrópico também é descrito por relações tensoriais. Se generalizarmos a equação (2.8), podemos escrever as componentes da polarização não linear de 3ª ordem da seguinte forma:

$$\mathbf{P}_i^{(3)} = \varepsilon_0 \sum_{j,k,l=x,y,z} \chi_{ijkl}^{(3)} E_j E_k E_l, \quad (2.9)$$

onde  $\chi_{ijkl}^{(3)}$  é o elemento  $ijkl$  do tensor de susceptibilidade não linear de 3ª ordem. Esse tensor de 4ª ordem possui 81 componentes, mas como já citado, em um material isotrópico a maioria dessas componentes são nulas. Os vários termos de  $\chi^{(2)}$  e  $\chi^{(3)}$  correspondentes às várias estruturas cristalinas podem ser vistos em [37].

A interação da luz com a matéria é descrita pelas equações de Maxwell [35]. Esse comportamento depende principalmente da amplitude do campo elétrico e como ele irá interagir com a matéria. Quando são aplicados campos elétricos muito intensos da ordem de  $10^{10} - 10^{11}$  V/m é possível “desligar” o elétron do núcleo atômico (ocorre ionização). Quando aplicados campos elétricos dessa magnitude, espera-se que ocorram efeitos não lineares. A relação entre a intensidade de um feixe óptico e o campo elétrico é dada por:

$$I = \frac{1}{2} c \varepsilon_0 n E^2. \quad (2.10)$$

Se por exemplo, em um material for aplicado um campo elétrico da magnitude citada acima, teremos intensidades da ordem de  $10^{19}$  W/m².

Neste trabalho estamos interessados em efeitos não lineares intermediários, ou seja, efeitos não ionizantes.

## 2.2 Equação de Onda em um Meio Não Linear

Partindo das equações de Maxwell pode-se descrever a propagação de ondas eletromagnéticas em meios não lineares:

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = \rho, \quad (2.11a)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0, \quad (2.11b)$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}, \quad (2.11c)$$

$$\nabla \times \mathbf{H} = \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} + \mathbf{J}, \quad (2.11d)$$

onde  $\mathbf{D}$  é o vetor deslocamento elétrico,  $\rho$  é a densidade de cargas,  $\mathbf{B}$  é a densidade de fluxo magnético  $\mathbf{E}$  é o vetor campo elétrico,  $\mathbf{H}$  o vetor campo magnético e  $\mathbf{J}$  a densidade de corrente.

Os vetores  $\mathbf{D}$  e  $\mathbf{B}$  resultam da resposta da matéria aos vetores  $\mathbf{E}$  e  $\mathbf{H}$ . Pode-se escrever as relações entre estes quatro vetores da seguinte forma:

$$\mathbf{D} = \varepsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}, \quad (2.12)$$

$$\mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{H}, \quad (2.13)$$

onde em (2.13) estamos considerando um meio não magnético ( $\mathbf{M}=0$ ).

Agora iremos derivar a equação de onda de maneira usual. Calculando duas vezes o rotacional da equação (2.11c) e mudando a ordem das derivadas espacial e temporal no lado direito da igualdade na equação resultante, e usando as equações 2.13 e 2.11d, temos que:

$$\nabla \times \nabla \times \mathbf{E} + \mu_0 \frac{\partial^2}{\partial t^2} \mathbf{D} = 0 \quad (2.14)$$

substituindo a equação (2.12) na equação (2.14) e considerando que  $\mu_0 = 1/\varepsilon_0 c^2$  temos que<sup>1</sup>:

$$\nabla^2 \mathbf{E} + \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \mathbf{E} = -\frac{1}{\varepsilon_0 c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{P}}{\partial t^2}, \quad (2.15)$$

alternativamente podemos escrever:

$$\nabla^2 \mathbf{E} + \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \mathbf{D} = 0, \quad (2.16)$$

o termo  $\mathbf{P}$  pode ser dividido nas partes lineares e não lineares, ou seja,  $\mathbf{P}=\mathbf{P}_L+\mathbf{P}_{NL}$ , onde o termo  $\mathbf{P}_L$  depende linearmente do campo elétrico. Da mesma forma podemos decompor o vetor  $\mathbf{D}$  em uma parte linear e em outra parte não linear, logo a equação (2.16) fica da seguinte forma:

$$\nabla^2 \mathbf{E} - \frac{1}{\varepsilon_0 c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \mathbf{D}_L = \frac{1}{\varepsilon_0 c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{P}_{NL}}{\partial t^2}, \quad (2.17)$$

---

<sup>1</sup>Na passagem de (2.14) para (2.15) foi utilizada a identidade:  $\nabla \times \nabla \times \mathbf{E} = \nabla(\nabla \cdot \mathbf{E}) - \nabla^2 \mathbf{E}$

Considerando o caso mais simples de um meio linear, isotrópico e sem dispersão a equação de onda fica:

$$-\nabla^2 \mathbf{E} + \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0 c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} = -\frac{1}{\varepsilon_0 c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{P}_{NL}}{\partial t^2}, \quad (2.18)$$

Pode-se observar que esta equação tem a forma de uma equação de onda inhomogênea, onde a polarização não linear pode atuar como uma fonte de novas componentes de frequência do campo eletromagnético.

### 2.3 Absorção Não Linear

O coeficiente de absorção da amostra é independente da intensidade incidente sobre a amostra quando a intensidade da luz é baixa. Por outro lado, a absorção não linear é um efeito óptico não linear em que a absorção depende da intensidade de excitação, ou seja, o coeficiente de absorção depende da intensidade incidente sobre amostra. A absorção não linear é relacionada aos estados eletrônicos do material e é relacionada com a parte imaginária da susceptibilidade não linear.

A absorção de luz ocorre se a energia dos fótons for igual à energia de transição entre dois estados do sistema (por exemplo: estado fundamental e um estado excitado). Na absorção não linear, o número de fótons absorvidos,  $N_{abs}$ , é dado por:

$$N_{abs} = \int_V d\mathbf{r} \alpha(\mathbf{r}, t) I(\mathbf{r}, t), \quad (2.19)$$

onde  $\alpha(\mathbf{r}, t)$  é o coeficiente de absorção não linear e  $I(\mathbf{r}, t)$  é a intensidade incidente sobre a amostra.

### 2.4 Absorção de Dois Fótons

A absorção de dois fótons (2PA) é um tipo de absorção não linear. Neste processo o material absorve um par de fótons, cuja soma da energia dos dois fótons é igual à energia de transição entre os níveis fundamentais e excitados do material. A probabilidade de que um

material sofra 2PA quando interagir com a radiação eletromagnética depende de várias características intrínsecas do material, por exemplo, transições interbandas e entrebandas.

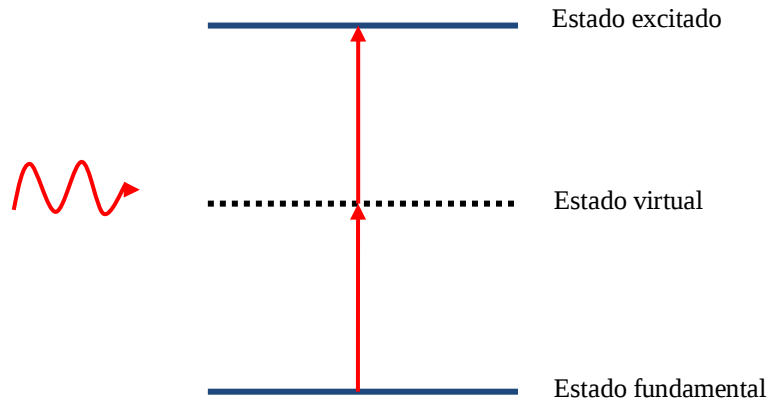


Figura 2.1 - Diagrama de níveis para a 2PA.

O processo de 2PA está ilustrado na Figura 2.1. A eficiência do processo de 2PA depende da amplitude do campo incidente, para que a probabilidade de que os dois fótons sejam absorvidos simultaneamente.

## 2.5 – Absorção de Três Fótons

A absorção de três fótons (3PA) é um processo de absorção não linear por meio do qual três fótons são absorvidos simultaneamente por um átomo, íon ou molécula e um elétron é promovido de um nível de energia menor para um nível de energia mais elevado. Por exemplo, a absorção de três fótons pode excitar um elétron do estado fundamental para um estado excitado. A energia total da transição é igual à soma das três energias de fótons.

A equação que descreve a atenuação de intensidade de um feixe de luz que passa através de um material submetido a absorção de um, dois fótons e três fótons é dada por:

$$\frac{dI}{dz} = -\alpha I - \beta I^2 - \gamma I^3, \quad (2.20)$$

onde  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$  são parâmetros que caracterizam o material. O parâmetro  $\gamma$  para a absorção de três fótons está relacionada à susceptibilidade de quinta ordem.

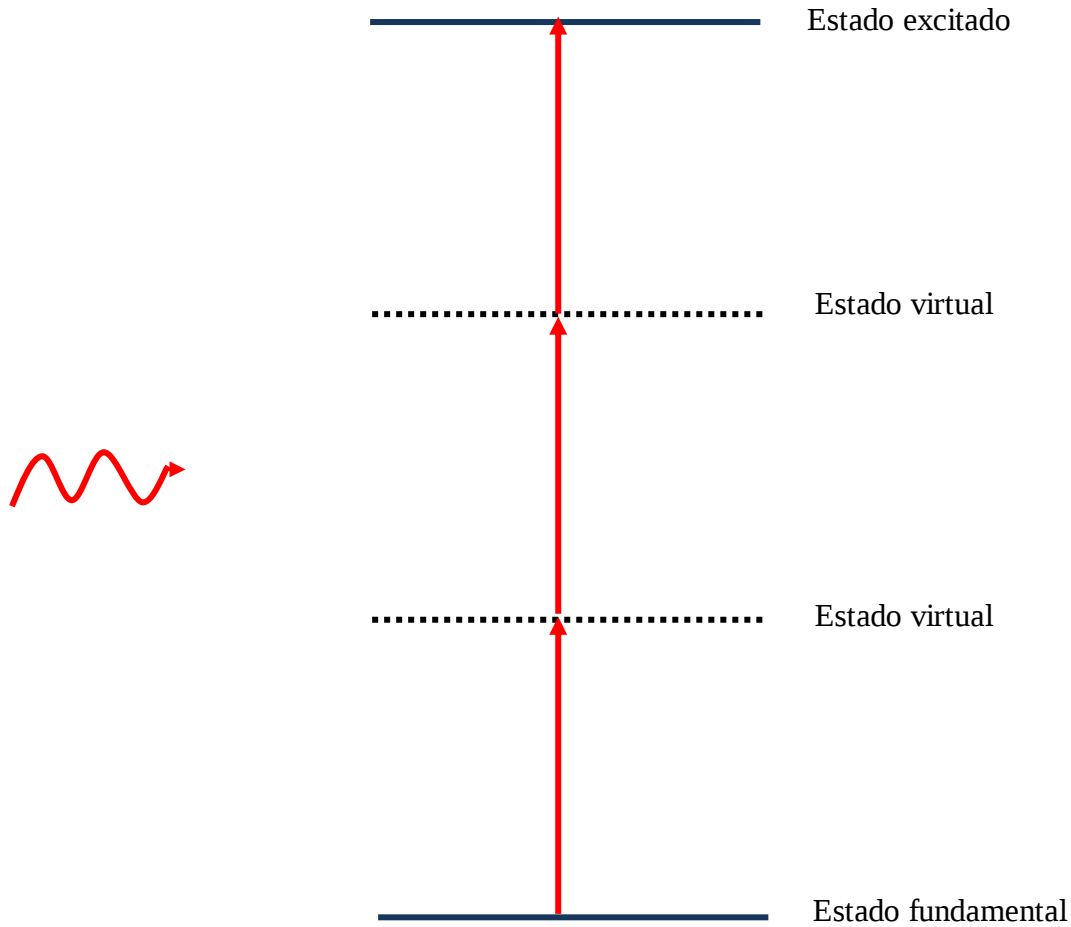


Figura 2.2 - Diagrama de níveis para a 3PA

A constante  $\gamma$  para a absorção de três fótons está relacionada à susceptibilidade de quinta ordem. A energia absorvida em um elemento de espessura  $dz$  para absorção de um fóton é proporcional à intensidade da luz, enquanto a potência absorvida para a absorção de dois fótons é proporcional à intensidade ao quadrado e a potência absorvida para a absorção de três fótons é proporcional à intensidade ao cubo.

Os processos de absorção linear ou não linear estão relacionados com a parte imaginária da susceptibilidade.

Considerando apenas a absorção linear e 2PA, temos [38]:

$$\alpha = \frac{\omega}{n_0 c} \text{Im}(\chi^{(1)}) + \frac{3\omega}{n_0 c} \text{Im}(\chi^{(3)}) |E(\omega)|^2, \quad (2.21)$$

Onde  $n_0$  é o índice de refração linear. Em termos da intensidade da luz temos:

$$\alpha = \frac{\omega}{n_0 c} \text{Im}(\chi^{(1)}) + \frac{3\omega}{2n_0^2 c^2} \text{Im}(\chi^{(3)})I, \quad (2.22)$$

ou seja, a absorção linear não depende da intensidade, a absorção de dois fótons depende linearmente da intensidade.

## 2.6 Absorção Saturada

A absorção saturada ocorre quando a intensidade da luz é consideravelmente alta. Neste caso os elétrons do estado fundamental da amostra são excitados para um nível superior numa taxa tão grande, que a população do estado excitado fica igual a do estado fundamental. Logo, mesmo aumentado a intensidade do laser não haverá aumento do número de fótons absorvidos.

A expressão que descreve o coeficiente de absorção saturada num meio alargado homogeneamente é dada por:

$$\alpha = \frac{\alpha_0}{1 + I / I_s}, \quad (2.23)$$

onde  $\alpha_0$  é coeficiente de absorção para baixas intensidades,  $I$  a intensidade do laser e  $I_s$  uma grandeza conhecida como intensidade de saturação.

## 2.7 Origem Clássica da Susceptibilidade Não Linear

A rigor a origem da susceptibilidade não linear deve ser descrita pela teoria quântica [39], mas várias propriedades quantitativas podem ser obtidas utilizando o modelo clássico. Considerando o modelo clássico de um elétron em um poço de potencial temos:

$$\mathbf{F} = -\nabla U, \quad (2.24)$$

em que  $\mathbf{F}$  é a força restauradora experimentada pelo elétron no poço e  $U$  é a energia potencial. Elétrons presos em um poço de potencial quadrático, sofrem uma força restauradora linear. Quando o deslocamento do elétron em relação à posição de equilíbrio é pequeno o movimento do elétron é equivalente ao de um oscilador harmônico. Para Simplificar as equações, considerando que o campo óptico é linearmente polarizado, será feita uma descrição escalar, ignorando-se o carácter vetorial do campo elétrico e da polarização.

Para um elétron de massa  $m$  e carga elétrica  $-e$  dentro de um poço de potencial quadrático unidimensional, a energia potencial do elétron é proporcional ao quadrado do seu deslocamento  $X$ :

$$U = \frac{1}{2} m \omega_0^2 X^2, \quad (2.25)$$

onde  $\omega_0$  é frequência angular característica. Utilizando a equação (2.24) encontramos a força restauradora à qual o elétron está submetido:

$$F = -m \omega_0^2 X. \quad (2.26)$$

Considerando que um elétron não está completamente isolado em um material, temos que considerar um termo de amortecimento  $\Gamma$ , sendo proporcional à velocidade do elétron, logo a força de amortecimento pode ser escrita como:

$$F_d = -m \Gamma \frac{dX}{dt}, \quad (2.27)$$

Aplicando-se um campo elétrico sobre o material, o elétron sofre uma força dada por:

$$F_e = -eE(t), \quad (2.28)$$

então usando a segunda lei de Newton, podemos relacionar as equações (2.26) e (2.28):

$$m \frac{d^2 X}{dt^2} = -m \Gamma \frac{dX}{dt} - m \omega_0^2 X - eE. \quad (2.29)$$

Considerando um campo elétrico monocromático e linearmente polarizado, podemos escrevê-lo em termos da notação de Euler:

$$E = \frac{1}{2} A e^{-i\omega t} + c.c., \quad (2.30)$$

A resposta linear ao campo é um deslocamento que oscila na mesma frequência do campo elétrico incidente, mas fora de fase pois  $x$  é complexo:

$$X = \frac{1}{2} x e^{-i\omega t} + c.c. \quad (2.31)$$

Substituindo as expressões (2.30) e (2.31) na equação (2.29) obtemos:

$$x = -\frac{eA}{D(\omega)}, \quad (2.32)$$

onde  $D(\omega) = \omega_0^2 - \omega^2 - i\Gamma\omega$ . A polarização linear em um material é dada por:

$$P = -Nex = \frac{Ne^2 A}{mD(\omega)}, \quad (2.33)$$

sendo  $N$  a densidade de elétrons oscilantes no material, e considerando que os elétrons não interagem uns com os outros. A polarização linear e a amplitude complexa do campo podem ser relacionados por:

$$P = \varepsilon_0 \chi^{(1)} A, \quad (2.34)$$

onde  $\chi^{(1)}$  é o tensor de susceptibilidade linear ou de primeira ordem. Igualando as equações (2.33) e (2.34) encontramos expressão para  $\chi^{(1)}$ :

$$\chi^{(1)} = \frac{Ne^2}{\varepsilon_0 mD(\omega)}. \quad (2.35)$$

Assim,  $\chi^{(1)}$  não depende da amplitude do campo.

Como vimos acima, podemos descrever o comportamento linear da interação da luz com a matéria utilizando conceitos clássicos, pode-se fazer o mesmo para descrever o comportamento não linear dos materiais.

Na descrição acima, supusemos que o elétron está preso a um poço de potencial quadrático, mas se as oscilações têm maiores amplitudes temos que incluir termos de ordens mais altas na equação (2.25), e assim temos:

$$U = \frac{1}{2} m\omega_0^2 X^2 + \frac{1}{3} a m X^3 + \frac{1}{4} b m X^4 + \dots, \quad (2.36)$$

onde  $a$  e  $b$  são os coeficientes da expansão para o caso particular do poço de potencial. Em materiais centrossimétricos ( $U(x) = U(-x)$ ) e as correções de ordem par devem ser nulas. Incluindo as duas primeiras correções na força restauradora temos:

$$F_r = m(-\omega_0^2 X - aX^2 - bX^3). \quad (2.37)$$

Fazendo o mesmo procedimento que deu origem à equação (2.29) ficamos com:

$$\frac{d^2 X}{dt^2} + \Gamma \frac{dX}{dt} + \omega_0^2 X + aX^2 + bX^3 = -\eta \frac{eE}{m}. \quad (2.38)$$

O parâmetro  $\eta$  é adimensional e varia entre 0 e 1; ele serve para identificar a ordem da expansão. Se o sistema é perturbado de modo a ter pequenos deslocamentos, então podemos escrever o deslocamento em uma expansão em série de potências:

$$X = \eta X^{(1)} + \eta^2 X^{(2)} + \eta^3 X^{(3)} + \dots, \quad (2.39)$$

se substituirmos (2.39) em (2.38) encontramos o termo linear em  $\eta$  :

$$\eta : \frac{d^2 X^{(1)}}{dt^2} + \Gamma \frac{dX^{(1)}}{dt} + \omega_0^2 X^{(1)} = -\frac{eE}{m} \quad (2.40)$$

para  $\eta^2$  :

$$\eta^{(2)} : \frac{d^2 X^{(2)}}{dt^2} + \Gamma \frac{dX^{(2)}}{dt} + \omega_0^2 X^{(2)} + a(X^{(1)}) = 0, \quad (2.41)$$

e para  $\eta^3$  :

$$\eta^{(3)} : \frac{d^2 X^{(3)}}{dt^2} + \Gamma \frac{dX^{(3)}}{dt} + \omega_0^2 X^{(3)} + 2aX^{(1)}X^{(2)} + b(X^{(1)}) = 0, \quad (2.42)$$

Em vidros e gases por exemplo, a contribuição de segunda ordem desaparece devido a esses materiais serem centrossimétricos.

Considerando a expansão linear em um caso em que há superposição de dois campos com diferentes frequências temos que:

$$E = \frac{1}{2} A e^{-i\omega_1 t} + \frac{1}{2} B e^{-i\omega_2 t} + c.c. \quad (2.43)$$

Este campo induz o deslocamento, e para o primeiro termo em  $\eta$ , o deslocamento total é:

$$X^{(1)} = \frac{1}{2} x_1^{(1)} e^{-i\omega_1 t} + \frac{1}{2} x_2^{(2)} e^{-i\omega_2 t} + c.c. \quad (2.44)$$

sendo  $x^{(1)}$  e  $x^{(2)}$  as amplitudes complexas do deslocamento linear. Substituindo a equação (2.41) em (2.38) encontramos a correção de segunda ordem para o deslocamento:

$$\frac{d^2 X^{(2)}}{dt^2} + \Gamma \frac{dX^{(2)}}{dt} + \omega_0^2 X^{(2)} + a \left( \frac{1}{2} x_1^{(1)} e^{-i\omega_1 t} + \frac{1}{2} x_2^{(2)} e^{-i\omega_2 t} + c.c. \right)^2 = 0, \quad (2.45)$$

a solução da equação acima nos dá várias combinações diferentes de frequência. Escolhendo por exemplo  $\omega_1 - \omega_2 = \omega_3$  pode-se resolver a equação (2.45)

$$\frac{d^2 X^{(2)}}{dt^2} + \Gamma \frac{dX^{(2)}}{dt} + \omega_0^2 X^{(2)} = -a \left( \frac{1}{2} x_1^{(1)} x_1^{(1)*} e^{-i\omega_3 t} + c.c. \right). \quad (2.46)$$

Utilizando o mesmo procedimento para o caso linear encontramos a solução:

$$X^{(2)} = \frac{1}{2} x^{(2)} e^{-i\omega_3 t} + c.c., \quad (2.47)$$

Após de fazermos as derivadas temporais encontramos as seguintes soluções:

$$[-\omega_3^2 x^{(2)} - i\omega_3 \Gamma x^{(2)} + \omega_0^2 x^{(2)} + a x_1^{(1)} a x_2^{(1)*}] e^{-i\omega_3 t} + c.c. = 0. \quad (2.48)$$

Para obter as amplitudes complexas lineares  $x^{(1)}$  e  $x^{(2)}$ , fazemos o mesmo procedimento que foi feito para encontrar (2.35) e , assim ficamos com:

$$x^{(2)}(\omega_3) = \frac{-ae^2 A_1 A_2^*}{m^2 D(\omega_1) D^*(\omega_2) D(\omega_3)}. \quad (2.49)$$

A polarização não linear de segunda ordem pode ser escrita como:

$$P^{(2)} = -Nex, \quad (2.50)$$

Mantendo apenas o termo de diferenças de frequências podemos encontrar as amplitudes complexas:

$$P^{(2)} = \varepsilon_0 \chi^{(2)} A_1 A_2^*, \quad (2.51)$$

Usando (2.49) e (2.51) encontramos:

$$\chi^{(2)}(\omega_3; \omega_1; -\omega_2) = \frac{Nae^3}{\varepsilon_0 m^2 D(\omega_1) D^*(\omega_2) D(\omega_3)}. \quad (2.52)$$

A susceptibilidade não linear de segunda ordem pode ser relacionada com a susceptibilidade de primeira ordem. Utilizando as equações (2.51) e (2.52) encontramos que:

$$\chi^{(2)}(\omega_3; \omega_1; -\omega_2) = \frac{a\varepsilon_0^2 m}{N^2 e^3} \chi^{(1)}(\omega_1) \chi^{(1)*}(\omega_2) \chi^{(1)}(\omega_3), \quad (2.53)$$

A equação acima mostra a conexão entre o modelo de oscilador anarmônico e as susceptibilidades linear e não linear de segunda ordem.

Em meios não centrossimétricos, a susceptibilidade não linear de segunda ordem domina sobre a susceptibilidade não linear de terceira ordem, porém, em materiais centrossimétricos a contribuição de  $\chi^{(2)}$  é nula, logo, o próximo termo não nulo é  $\chi^{(3)}$ . Para encontramos  $\chi^{(3)}$  segue-se o mesmo procedimento usado para encontrar  $\chi^{(2)}$ . Considerando duas frequências de entrada  $\omega_1$  e  $\omega_2$ , estamos interessados em calcular o deslocamento não linear na mesma frequência que uma das entradas,  $\omega_1$ . Assim encontramos:

$$\begin{aligned} (X^{(1)})^3 &= \frac{1}{8} (x_1^{(1)} e^{-i\omega_1 t} + x_2^{(1)} e^{-i\omega_2 t} + c.c) \\ &\times (x_1^{(1)} x_1^{(1)*} e^{i(\omega_1 - \omega_1)t} x_2^{(1)} x_2^{(1)*} e^{i(\omega_2 - \omega_2)t} (x_1^{(1)})^2 e^{-i(\omega_1 + \omega_1)t} \\ &+ (x_2^{(1)})^2 e^{-i(\omega_2 + \omega_2)t} + 2x_1^{(1)} x_2^{(1)} e^{-i(\omega_1 + \omega_2)t} + 2x_1^{(1)} x_2^{(1)*} e^{i(\omega_1 - \omega_2)t} + c.c) \end{aligned}, \quad (2.54)$$

Considerando o deslocamento induzindo apenas em  $\omega_1$  escolhemos olhar para:

$$(X^{(1)})^3 = \frac{1}{8} \left( 3(x_1^{(1)})^2 x_1^{(1)*} + 6x_1^{(1)} x_2^{(1)} x_2^{(1)*} \right) e^{-i\omega_1 t} + c.c, \quad (2.55)$$

Fazendo o mesmo procedimento que foi feito para encontrar  $\chi^{(2)}$  ficamos com

$$\begin{aligned} \frac{d^2 X^{(3)}}{dt^2} + \Gamma \frac{dX^{(3)}}{dt} + \omega_0^2 X^{(3)} + \Lambda \\ + \left[ \frac{3b}{8} (x_1^{(1)})^2 x_1^{(1)*} e^{-i\omega_1 t} + \frac{3b}{4} x_1^{(1)} x_2^{(1)} x_2^{(1)*} e^{-i\omega_1 t} + c.c \right] = 0 \end{aligned}, \quad (2.56)$$

A solução não linear de terceira ordem para o deslocamento fica:

$$x^{(3)} = -\frac{3be^3}{8m^3} \frac{A_1}{D^2(\omega)} \left[ \frac{|A_1|^2}{D(\omega_1)D^*(\omega_1)} + 2 \frac{|A_2|^2}{D(\omega_2)D^*(\omega_2)} \right], \quad (2.57)$$

E, para a polarização não linear de terceira ordem temos:

$$P^{(3)}(\omega_1) = -\frac{3Nbe^4}{8m^3} \frac{A_1}{D^2(\omega)} \left[ \frac{|A_1|^2}{D(\omega_1)D^*(\omega_1)} + 2 \frac{|A_2|^2}{D(\omega_2)D^*(\omega_2)} \right], \quad (2.58)$$

Reescrevendo a expressão da polarização temos:

$$P^{(3)}(\omega_1) = \frac{3\epsilon_0}{4} \chi^{(3)}(\omega_1, \omega_1, \omega_1, -\omega_1) A_1 |A_1|^2 + \frac{3\epsilon_0}{2} \chi^{(3)}(\omega_1, \omega_1, \omega_2, -\omega_2) A_1 |A_2|^2, \quad (2.59)$$

A partir desta expressão, vemos duas contribuições para a amplitude da complexa da polarização.

## 2.8 Simetria Cristalina

Como já citado anteriormente, a susceptibilidade não linear de 2ª ordem é um tensor de ordem 3 com 27 componetes, mas não é necessário medir todas essas componentes para determinar a resposta não linear do meio. O que ocorre é que algumas dessas 27 componentes são iguais. Por exemplo, o termo  $\chi_{xyz}^{(2)} E_y E_z$  deve ser igual a  $\chi_{xzy}^{(2)} E_z E_y$  por que a resposta não linear do meio não pode depender da ordem matemática dos campos.

Mesmo assim, ainda existem 18 componentes da susceptibilidade não linear de 2ª ordem. Podemos simplificar mais ainda essa susceptibilidade não linear escrevendo os termos restantes na forma de um tensor contraído, que é chamado de *tensor de coeficiente óptico não linear*  $d_{ij}$ . Escrevendo agora explicitamente, as componentes da polarização não linear são dadas por:

$$\begin{pmatrix} P_x^{(2)} \\ P_y^{(2)} \\ P_z^{(2)} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} & d_{14} & d_{15} & d_{16} \\ d_{21} & d_{22} & d_{23} & d_{24} & d_{25} & d_{26} \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & d_{34} & d_{35} & d_{36} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \epsilon_x \epsilon_x \\ \epsilon_y \epsilon_y \\ \epsilon_z \epsilon_z \\ 2\epsilon_y \epsilon_z \\ 2\epsilon_z \epsilon_x \\ 2\epsilon_x \epsilon_y \end{pmatrix}, \quad (2.60)$$

Em muitos cristais o *tensor de coeficiente óptico não linear*  $d_{ij}$  pode ser ainda mais simplificado, por que a simetria do cristal requer que muitos termos sejam nulos, e outros sejam iguais. A relação entre  $d_{ijk}$  e  $\chi_{ijk}^{(2)}$  é dada por  $d_{ijk} = (1/2)\chi_{ijk}^{(2)}$ .

O caso mais simples é dos cristais centrosimétricos, que são cristais que tem simetria de inversão.

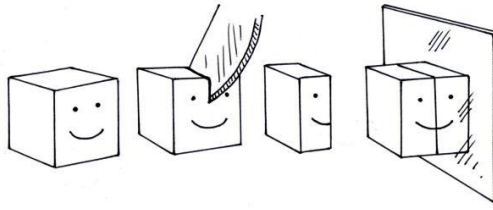


Figura 2.3 – Representação esquemática da simetria de inversão.

Se uma polarização não linear for gerada num cristal usando um único campo elétrico  $\mathbf{E}$ , as componentes de da polarização não linear de segunda ordem são dadas pela equação (2.8). Se a direção do campo elétrico for revertida não é vista nenhuma alteração, isso ocorre porque :

$$\begin{aligned}
 P_i^{(2)} &= \varepsilon_0 \sum_{j,k} \chi_{ijk}^{(2)} (-E_j)(-E_k) \\
 &= \varepsilon_0 \sum_{j,k} \chi_{ijk}^{(2)} E_j E_k \\
 &= P_i^{(2)}(+\mathbf{E})
 \end{aligned} \quad , \quad (2.51)$$

Contudo, o princípio de Neumann [36] diz que se um cristal tem simetria de inversão, pode-se obter o mesmo resultado acima mantendo o campo na mesma direção e invertendo o cristal. Escrevendo os eixos coordenados do cristal invertido, todas as componentes de  $\mathbf{E}$  e  $\mathbf{P}^{(2)}$  mudam de sinal, assim podemos escrever que:

$$-P_i^{(2)} = \varepsilon_0 \sum_{j,k} \chi_{ijk}^{(2)} (-E_j)(-E_k) . \quad (2.62)$$

As equações (2.61) e (2.62) são compatíveis apenas se  $\chi_{ijk}^{(2)} = 0$  para todas as permutações de  $i,j,k$ . Assim a susceptibilidade não linear de segunda ordem para um cristal centrossimétrico é zero, de modo que  $d_{ij} = 0$  para todo  $i,j$ . Isso é válido para as ordens superiores pares.

### 3 METAMATERIAIS

#### 3.1 Introdução

Os fenômenos e dispositivos eletromagnéticos resultam da interação entre ondas eletromagnéticas (OEM) e materiais. Assim, a realização de funcionalidades eletromagnéticas é obtida pela manipulação das OEM de uma maneira desejada, elaborando estruturas e geometrias com materiais que já estão presentes no dia-a-dia. Embora exista uma grande quantidade de materiais utilizados ou produzidos por cientistas e engenheiros, a capacidade e a diversidade de dispositivos eletromagnéticos pode crescer mediante o desenvolvimento de estruturas não existentes na natureza. Esta é uma motivação para o estudo dos metamateriais.

O termo *metamaterial* apareceu pela primeira vez na literatura em 2000, quando Smith et.al [40] publicaram um trabalho que foi um marco na história dos metamateriais. Nesse trabalho, o grupo mostrou pela primeira vez um material com permissividade elétrica,  $\epsilon$ , e permeabilidade magnética,  $\mu$ , negativos nas frequências de microondas. Em apenas alguns anos, o campo dos metamateriais cresceu rapidamente, envolvendo pesquisadores em disciplinas como física básica [42], óptica [43], mecânica [44] e engenharia elétrica [45]. Se pesquisarmos pelo termo metamaterial no Google™ encontramos 1.350.000 resultados, que é uma enorme quantidade se compararmos com os 300000 resultados encontrados em 2009 [43].

Apesar de ser uma área consolidada, existem definições de metamateriais que são divergentes entre autores e associações que representam essa área. Para a *European Union's Metamorphose Network*: "Um arranjo de elementos estruturais artificiais, projetados para obter vantagens e propriedades eletromagnéticas incomuns"[46]. Muitos especialistas no campo preferem colocar termos como "propriedades diferentes de qualquer substância natural" ou "não observado na natureza" na definição de um metamaterial [47]. Depois de examinar os conceitos-chave por trás dos metamateriais, vamos definir metamateriais com a seguinte definição para os propósitos de nossas discussões: *Um metamaterial é um material artificialmente estruturado em que algumas das propriedades são obtidas a partir da sua estruturação em vez dos materiais constituintes. Um metamaterial para aplicações em óptica para manipulação de ondas eletromagnéticas tem heterogeneidade que é muito menor do que o comprimento de onda de interesse, e sua resposta é expressa em termos de parâmetros do material homogêneo.*

Se traçarmos um pouco da história dos metamateriais, é fácil ver que o homem manipula a matéria para obter propriedades diferentes das convencionais há muito tempo. Há muito tempo atrás, pessoas utilizam metamateriais deliberadamente em peças de artes, mas sem se preocupar com os processos físicos que ocorriam naquele material. Um exemplo clássico, é o taça de Lycurgus exibida no Museu Britânico: O vidro romano challis data do século IV dC. Esse copo foi provavelmente o primeiro metamaterial conhecido - vidro embutido com nanopartículas de prata e ouro [48]. A constituição do metamaterial conferiu à taça uma beleza única, aparecendo verde quando visto em luz refletida, como a luz do dia, mas avermelhada com a luz transmitida através do vidro, como ilustrado na Figura 3.1.

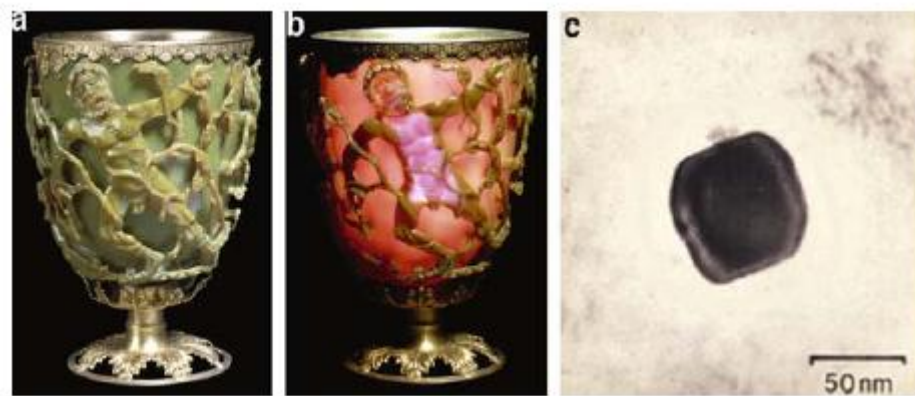


Figura 3.1—A taça de Lycurgus vista (a) na luz refletida e (b) na luz transmitida. Uma das nanopartículas metálicas usadas no metamaterial é mostrada em (c). (a, b), Copyright Os curadores do Museu Britânico. (C), Adaptado de [50]. Cortesia de D. J. Barber e I. C. Freestone

Atualmente existe interesse em materiais que apresentam simultaneamente permissividade elétrica  $\epsilon$  e permeabilidade magnética  $\mu$  negativos conforme proposto por Veselago em 1967 [41]. Ele analisou a propagação de ondas planas nesse meio e chamou-os de meios levogero (left-handed LH). De acordo com a sua análise, nesse material, os vetores  $\mathbf{E}$ ,  $\mathbf{H}$  e  $\mathbf{k}$  formam um triedro esquerdo (“left-handed”), em contraste com materiais comuns que formam triedro  $\mathbf{E}$ ,  $\mathbf{H}$  e  $\mathbf{k}$  direito, destrogero (“right-handed”). Esse é considerado o trabalho mais importante da história dos metamateriais. O segundo trabalho mais importante, já foi citado anteriormente [40], em que Smith et al, fizeram a primeira demonstração experimental de um metamaterial com  $\epsilon$  e  $\mu$  negativos. Já o terceiro trabalho mais importante é de autoria de Pendry [49], que propôs o desenvolvimento de lentes perfeitas, capazes de focalizar luz em regiões com dimensões menores que o comprimento de onda óptico. Esses três trabalhos inauguraram uma nova era no estudo dos metamateriais: Os materiais com índice de refração negativos. A partir de então foram desenvolvidos várias formas de

fabricação de metamateriais, e assim houve um rápido crescimento no estudo dos metamateriais, que passaram a ser investigados sob vários aspectos, como por exemplo, optomagnetismo [50], quiralidade artificial gigante [51], óptica não linear em metamateriais [52], lentes perfeitas [53] e invisibilidade [54].

Os fenômenos eletromagnéticos são descritos pelas equações de Maxwell, e relações constitutivas da matéria que descrevem relações entre campos, fontes e propriedades dos materiais. As propriedades eletromagnéticas dos materiais são determinadas por dois parâmetros fundamentais: A permissividade elétrica  $\epsilon$  e a permeabilidade magnética  $\mu$ , descrevendo o acoplamento de um material com as componentes do campo elétrico e magnético de uma onda eletromagnética, respectivamente. Esses dois parâmetros são relacionado com o índice de refração e com a impedância:

$$Z = \sqrt{\mu / \epsilon} . \quad (3.1)$$

A Figura 3.2 sintetiza as várias combinações de valores de  $\epsilon$  e  $\mu$ , segundo o sinal dessas grandezas.

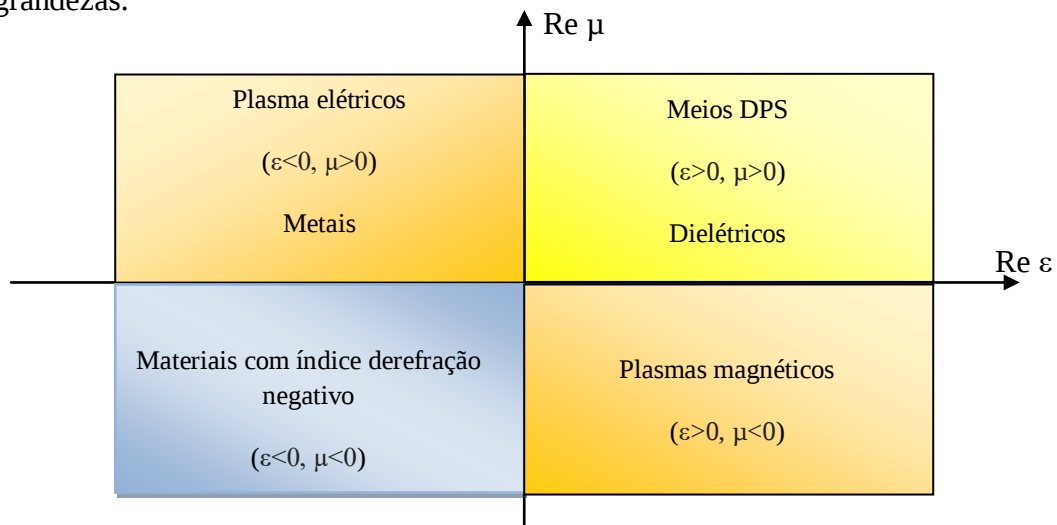


Figura 3.2 – Classificação dos meios materiais

Materiais já conhecidos, como os dielétricos, estão no primeiro quadrante em que  $\text{Re}(\epsilon)$  e  $\text{Re}(\mu)$  são positivos.

No segundo e quarto quadrante estão os plasmas elétricos e magnéticos que tem  $\text{Re} \epsilon < 0$  e  $\text{Re} \mu > 0$  e  $\text{Re} \epsilon > 0$  e  $\text{Re} \mu < 0$ , respectivamente. Para o primeiro caso temos o exemplo dos metais nobres em comprimentos de onda ópticos. Nesses dois casos não há propagação de OEM nesses materiais.

No terceiro quadrante, temos os materiais com índice de refração negativo, nos quais ocorre a propagação de ondas eletromagnéticas, mas o vetor de Poynting é oposto ao vetor de onda.

### 3.2 Propriedades Ópticas de Compósitos Metais – Dielétricos

Para compreendermos as propriedades dos metamateriais, se faz necessário inicialmente conhecermos as propriedades dos seus materiais constituintes. Começaremos então analisando as propriedades ópticas de materiais dielétricos.

#### 3.2.1 Propriedades Ópticas dos Dielétricos

Dielétricos são materiais muito utilizados em componentes e dispositivos ópticos, particularmente em sistemas de comunicação óptica. Isso ocorre porque a luz é efetivamente manipulada somente quando pode passar eficientemente através de um meio transparente, ou seja: sem sofrer forte absorção. A análise física da resposta óptica dos dielétricos é feita usando-se as equações de Maxwell [55] e as relações constitutivas do meio, a seguir:

$$D = \varepsilon_0 (E + P) = \varepsilon_0 (1 + \chi_e) E = \varepsilon_0 \varepsilon_r E, \quad (3.2)$$

$$B = \mu_0 (H + M) = \mu_0 (1 + \chi_m) H = \mu_0 \mu_r H. \quad (3.3)$$

Nas equações acima,  $H$  é o campo magnético,  $B$  é o vetor indução magnética,  $P$ , é a polarização,  $E$ , o campo elétrico,  $D$ , é o vetor deslocamento elétrico,  $\varepsilon_0$  é a permissividade elétrica no vácuo,  $\varepsilon_r$  é a permissividade elétrica relativa ( $\varepsilon_r = \varepsilon / \varepsilon_0$ ),  $\mu_0$  é a permeabilidade magnética no vácuo,  $\mu_r$  é permeabilidade magnética relativa ( $\mu_r = \mu / \mu_0$ ),  $M$  é a magnetização,  $\chi_e$  é a susceptibilidade elétrica e  $\chi_m$  a susceptibilidade magnética.

As equações (3.2) e (3.3) especificam as relações entre as grandezas elétricas e magnéticas, respectivamente. O estudo das interações (lineares) entre a luz e a matéria envolve essencialmente a determinação das soluções para as equações de Maxwell usando as relações constitutivas acima junto com condições de contorno apropriadas. Em frequências ópticas muitos materiais apresentam um valor muito pequeno de  $\chi_m$  e a permeabilidade relativa  $\mu_r$  próxima de um. Essa condição simplifica a descrição de materiais ópticos, em particular de materiais transparentes.

O índice de refração de um meio dielétrico, homogêneo e isotrópico é um número real se o comprimento de onda está longe de transições ressonantes. Entretanto a dependência espectral das propriedades do material deve ser considerada. Em frequências ópticas a oscilação do campo elétrico é muito rápida, assim átomos e moléculas não são capazes de

acompanhar o campo elétrico no regime temporal. Como consequência disso a equação (3.3) não se mantém no domínio temporal para altas frequências. Em vez disso, a resposta eletromagnética do meio descrito por  $D(t)$  no instante  $t$  depende não apenas do campo elétrico  $E$  naquele momento, mas também do valor de  $E$  em todos os tempos passados. Portanto, a relação constitutiva assume a forma:

$$D(t) = \varepsilon_0 E(t) + \varepsilon_0 \int_{-\infty}^t \chi_e(t - \tau) E(\tau) d\tau, \quad (3.4)$$

E como  $D(t)$  depende linearmente de  $E$ , obtém-se que a relação constitutiva no domínio da frequência é escrita como:

$$D(\omega) = \varepsilon_0 \varepsilon(\omega) E(\omega) = \varepsilon_0 [1 + \chi_e(\omega)] E(\omega). \quad (3.5)$$

Muitos metamateriais como compósitos metal-dielétrico são altamente dispersivos. Na região do espectro visível ou infravermelho próximo, esta dispersão está associada a parte metálica da estrutura, pois os metais são bem mais dispersivos que materiais dielétricos. No entanto é também importante compreender a sensibilidade da função dielétrica  $\varepsilon(\omega)$  em um material dielétrico. Se estendermos o estudo do espectro do ultravioleta (200nm-400nm) até o infravermelho médio não podemos mais desprezar a dispersão em um meio dielétrico.

A janela de transparência para a maioria dos dielétricos é limitada na região de comprimentos de onda longos devido a vibrações da rede (fônons), enquanto que na região de altas frequências a janela é limitada por transições interbandas do tipo elétrons-buracos. Por exemplo, quando projetamos um metamaterial é importante se certificar de que o constituinte dielétrico utilizado é transparente dentro da região de comprimento de onda de interesse.

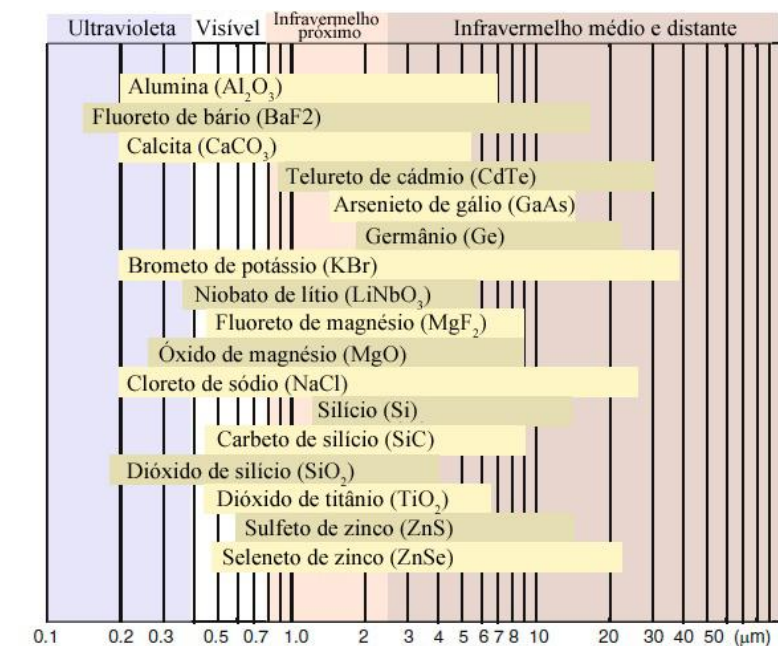


Figura 3.3 – Janela de transparência espectral para vários dielétricos [43]

caso contrário, pode ocorrer absorção óptica com consequentes perdas devido às ressonâncias eletrônicas no dielétrico, que são prejudiciais ao desempenho do metamaterial na maioria dos casos. A Figura abaixo mostra a janela de transparência de vários dielétricos:

Utilizando o modelo clássico de Helmholtz-Drude podemos escrever a função dielétrica da seguinte forma [4]:

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \sum_j \frac{S_j \omega_j^2}{\omega_j^2 - \omega^2 - i\omega\gamma_j} = \varepsilon'(\omega) + i\varepsilon''(\omega), \quad (3.6)$$

Nessa expressão  $\omega_j$  é a frequência de ressonância do j-ésimo modo,  $S_j$  é a “força de oscilador” do j-ésimo modo e  $\gamma_j$  representa o amortecimento do j-ésimo modo. A Figura 3.4 mostra o comportamento típico da dependência da frequência com a permissividade de um dielétrico. Neste caso são incluídas duas ressonâncias na fórmula do oscilador, uma representando a ressonância de fônons no infravermelho médio, e a segunda correspondendo a transições eletrônicas no ultravioleta. A parte imaginária de  $\varepsilon(\omega)$  é representada pela linha tracejada. Se analisarmos a curva de permissividade entre as duas ressonâncias, vemos que ela é bastante plana, isto explica porque dielétricos como quartzo e alumina são transparentes no espectro visível.

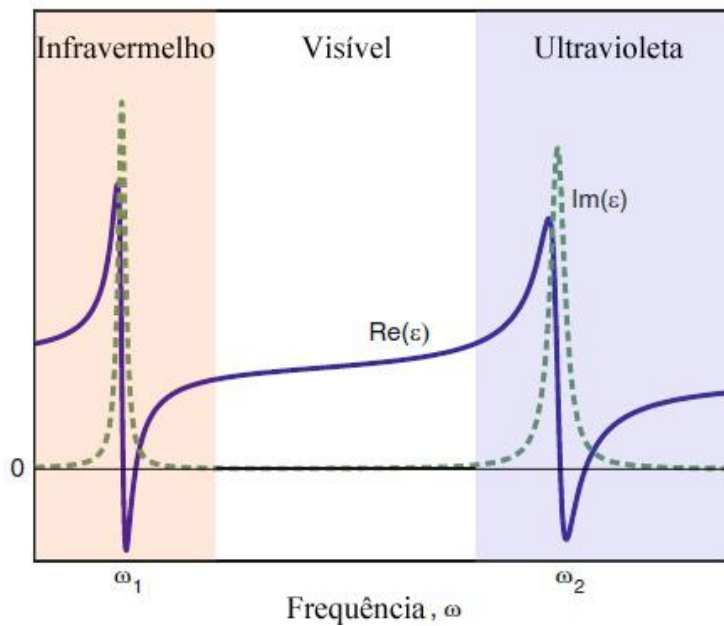


Figura 3.4 - A função dielétrica  $\varepsilon(\omega)$  para um material dielétrico típico com a ressonância associada à vibração da rede e a ressonância de transição de eletrônica marcada em  $\omega_1$  e  $\omega_2$ , respectivamente [43].

Materiais dielétricos têm funções dielétricas positivas na faixa do visível. Um valor negativo de  $\varepsilon'$  implica que a resposta do deslocamento elétrico  $D$  tem direção oposta ao campo elétrico  $E$ .

A relação entre o índice de refração no domínio da frequência pode ser escrito como uma raiz quadrada simples, assim como foi feito anteriormente, assim, podemos escrever que:

$$n(\omega) = n'(\omega) + in''(\omega) = \sqrt{\varepsilon(\omega)}. \quad (3.7)$$

Muitas vezes na literatura, a parte real de  $n(\omega)$  é conhecido como índice de refração e a parte imaginária é conhecida como índice de absorção, mas pode-se usar outra notação, (alguns autores usam  $k$  ou  $\kappa$  para a mesma quantidade). Usando um pouco de álgebra, podemos relacionar as partes real e imaginária do índice de refração com a função dielétrica:

$$\varepsilon' = n'^2 - n''^2; \quad \varepsilon'' = 2n'n'', \quad (3.8)$$

$$n'^2 = [\varepsilon' + \sqrt{\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2}] / 2; \quad n''^2 = [-\varepsilon' + \sqrt{\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2}] / 2. \quad (3.9)$$

Nas equações (3.8) e (3.9) foi omitido a dependência com  $\omega$  para simplificar as expressões matemáticas.

Se a parte imaginária de  $n''(\omega)$  é muito pequena a ponto de ser desprezível, para materiais dielétricos comuns no espectro visível, o índice de refração pode ser modelado utilizando a equação (3.7) sem envolver a parte imaginária e a constante de amortecimento. Nesse caso, a equação se reduz a chamada fórmula de dispersão de Sellmeier:

$$n(\lambda)^2 = 1 + \sum_j \frac{S_j \lambda_j^2}{\lambda^2 - \lambda_j^2}. \quad (3.10)$$

Há várias modificações na equação (3.10) que são encontradas na literatura [56].

Para meios fracamente absorptivos, o coeficiente de absorção  $\alpha$  é bastante utilizado para caracterizar atenuação do feixe de luz ao passar pelo material. O coeficiente de absorção é um índice exponencial que obedece a lei de Beer [57]. Uma vez que o campo elétrico  $E$  muda ao longo da direção de propagação a função

$\exp[2\pi i(n' + in'')z/\lambda_0]$  descreve a fase ganha pelo campo elétrico  $E$ , após propagar pela distância  $z$ . A intensidade é proporcional a  $E^2$ , e o coeficiente de absorção está ligado ao índice de refração da seguinte forma:

$$\alpha = 4\pi n''/\lambda_0. \quad (3.11)$$

O coeficiente de absorção  $\alpha$ , tem dimensões de comprimento recíproco, e é geralmente expresso nas unidades de  $\text{cm}^{-1}$ .

### 3.2.2 – Propriedades Ópticas dos Metais

A resposta óptica dos metais é originada principalmente dos elétrons de condução. O modelo de elétrons livres de Drude considera que os elétrons nos metais se comportam como as moléculas de um gás clássico. A interação entre os elétrons, é devido as colisões e o tempo médio entre as colisões é representado por  $\tau$ . Os elétrons livres dentro do metal são a principal razão pela qual o metal não é transparente e é altamente reflexivo à luz.

Assim, uma das principais aplicações dos metais em óptica são espelhos. Em metamateriais ópticos, entretanto, a maioria dos projetos em estudo incorporam metais na estrutura de dielétricos. O contraste nítido entre a resposta óptica dos metais e a dos dielétricos é essencial para a formação de meta-átomos de elementos funcionais. O nível de Fermi em metais encontra-se dentro dos níveis de energia e não há diferença entre a banda de valência e a banda de condução.

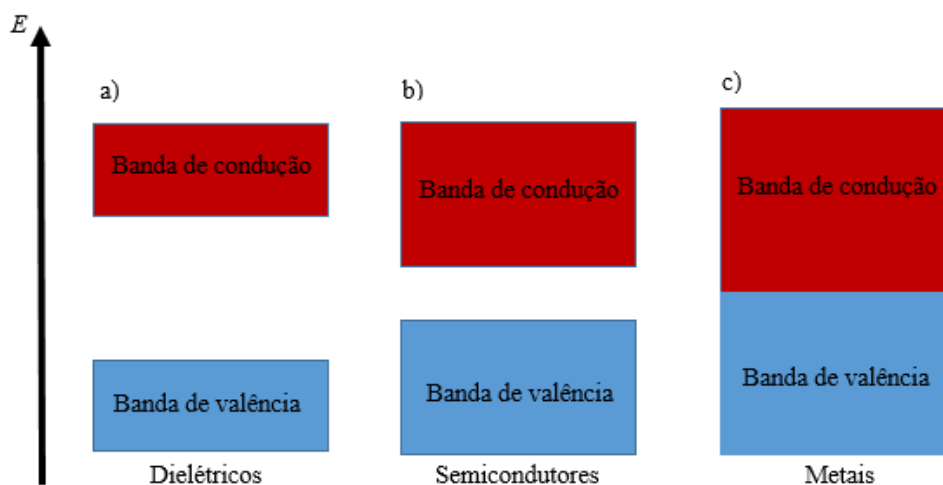


Figura 3.5 – Representação esquemática das bandas de valência e de condução em dielétricos, semicondutores e metais.

Alguns metais como ouro (Au) e cobre (Cu) são coloridos por que os componentes de luz de alta frequência não são bem refletidos. A maioria dos fenômenos que ocorrem em metais, como cor e reflexão podem ser explicados com auxílio da constante dielétrica do material. Como citado anteriormente, a resposta eletromagnética dos metais é ditada pelo movimento coletivos dos elétrons livres na estrutura cristalina desse tipo de material.

O modelo de Lorentz pode ser estendido para metais supondo que os elétrons podem se mover livremente na estrutura do material sem que haja a atuação de qualquer força restauradora. O modelo que é utilizado para a descrição do movimento de elétrons em metais é conhecido como modelo de Drude. Considerando a presença de um campo elétrico harmônico do tipo  $E_0 e^{-i\omega t}$  a equação do movimento para elétrons livres fica:

$$m \frac{\partial^2 \mathbf{r}(t)}{\partial t^2} + m\Gamma \frac{\partial \mathbf{r}(t)}{\partial t} = -e\mathbf{E}_0 e^{-i\omega t}, \quad (3.12)$$

em quem  $m$  é a massa efetiva,  $e$  a carga do elétron e  $\Gamma$  a constante de amortecimento. Resolvendo essa equação diferencial obtém-se o deslocamento  $\mathbf{r}$  do elétron:

$$\mathbf{r}(t) = \frac{\mathbf{E}_0 e^{-i\omega t}}{(\omega^2 + i\Gamma\omega)} \frac{e}{m}. \quad (3.13)$$

A densidade de polarização  $P$ , por definição é dada pelo momento de dipolo por unidade de volume, assim  $P$  pode ser escrita como  $P = ner$ , onde  $n = N/V$  é a densidade de elétrons no metal. Usando as equações (3.13) e (3.3) pode-se obter a dependência com a frequência da função dielétrica:

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega + i\Gamma\omega}, \quad (3.14)$$

onde  $\omega_p$  é a frequência de plasma com a qual o gás de elétrons está oscilando e vale:

$$\omega_p = \sqrt{\frac{ne^2}{\varepsilon_0 m}}. \quad (3.15)$$

A Tabela 3.1 mostra a frequência de plasma, a constante de amortecimento e a velocidade de Fermi de alguns metais [43].

| Metal    | $\omega_p$ (eV) | $\Gamma$ (eV) | $v_F$ ( $10^6$ m/s) |
|----------|-----------------|---------------|---------------------|
| Prata    | 9.2             | 0.021         | 1.4                 |
| Ouro     | 8.1             | 0.072         | 1.4                 |
| Cobre    | 8.8             | 0.092         | 1.6                 |
| Alumínio | 15.1            | 0.605         | 2                   |

Tabela 3.1 –Frequência de plasma  $\omega_p$ , constante de amortecimento  $\gamma$  e velocidade de Fermi para alguns metais. Adaptado de [43].

O tempo médio entre as colisões sucessivas dos elétrons é dada pelo inverso da taxa de amortecimento  $\tau = \Gamma^{-1}$  usada no modelo de Drude. Assim, a constante de amortecimento  $\Gamma$  pode ser relacionada com o livre caminho médio do elétron  $l$  e com a velocidade de Fermi  $v_F$  da seguinte forma:

$$\Gamma = v_F / l. \quad (3.16)$$

Apesar da velocidade de Fermi  $v_F$  não aparecer explicitamente no modelo de Drude em (3.15), ela é usada para avaliar a dependência de tamanho e efeito da função dielétrica. O modelo de Drude para a função dielétrica em (3.14) é um tratamento elegante e conciso para as propriedades ópticas de metais, mas ele não condiz exatamente com a realidade e deve ser modificado para refletir adequadamente o que acontece com a função dielétrica em metais. Uma observação comum que não é prevista pelo modelo de Drude é que o ouro e a prata, com frequências de plasma quase idênticas, parecem tão diferentes quando expostos à luz visível. Uma vez que o ouro é “dourado”, o que acontece com as porções verde e azul do espectro de luz branca quando o ouro é visto sob iluminação de luz branca?

O modelo de Drude não prevê algumas transições que ocorrem no ouro como por exemplo, transições do estado 5s ao estado hibridizado 6sp. Assim, para descrever a contribuição das transições dos elétrons ligados para a função dielétrica  $\varepsilon(\omega)$  temos que usar o modelo de Lorentz que pode ser escrito da seguinte forma:

$$\varepsilon_{ib}(\omega) = 1 + \frac{\omega_1^2}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega}, \quad (3.17)$$

em que  $\omega_0$  representa a frequência de oscilação dos elétrons ligados sujeitos à aplicação de um potencial externo;  $\omega_1$  e  $\gamma$  estão relacionados com a densidade de estados e com a relaxação dos níveis de energia dos elétrons ligados, respectivamente. Assim, a função dielétrica total do metal é dada por:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{ib}(\omega) + 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\Gamma\omega}, \quad (3.18)$$

ou seja, a função dielétrica total é a soma da função dielétrica do modelo de Drude, que está relacionada com os elétrons livres mais a contribuição dos elétrons de valência.

A Figura (3.6) mostra a contribuição das transições interbandas da função dielétrica dos metais  $\varepsilon_{ib}(\omega)$  para o ouro na região do visível baseada na equação (3.18).

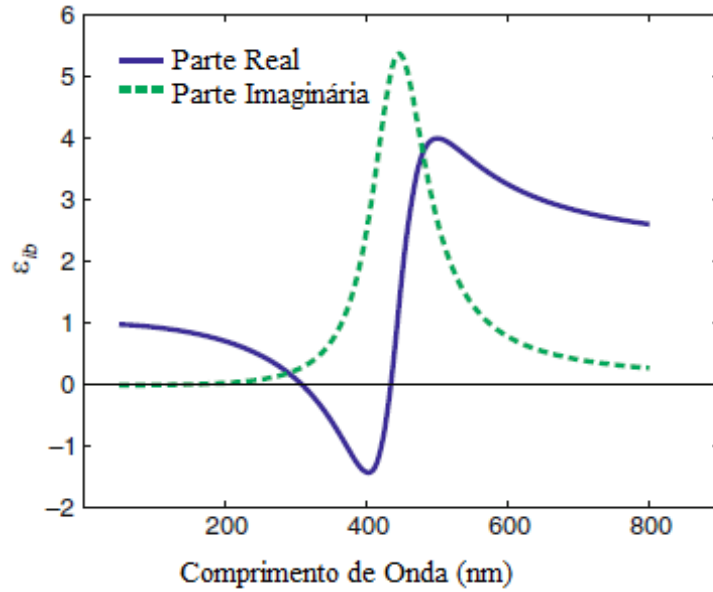


Figura 3.6 - Contribuição da transição de interbandas para a permissividade do ouro em frequências visíveis [43].

Neste caso temos que a frequência central  $\omega_0$  corresponde a um comprimento de onda de 450nm, e para os cálculos foram utilizados os valores de  $\omega_1 = 3 \text{ eV}$  e  $\gamma = 0.6 \text{ eV}$ . Para o ouro (Figura 3.6), transições interbandas dos elétrons ligados exercem uma influência nas propriedades do ouro em frequências na região do visível. Outro fato importante que ocorre nas transições interbandas é que essas transições tem uma contribuição não nula na função dielétrica do metal em uma região muito distante do comprimento de onda da ressonância. Para exemplificar isso, a Figura 3.7 mostra o comportamento da função dielétrica da prata (Ag), indo do visível até o infravermelho médio. Após levar em conta todas as transições pertinentes, faz-se uma soma dando um valor  $\varepsilon \rightarrow \infty$ , o modelo de Drude modificado pode ser reescrito da seguinte forma [43]:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon'(\omega) + i\varepsilon''(\omega) = \varepsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \Gamma^2} + i \frac{\omega_p^2 \Gamma}{(\omega^2 + \Gamma^2)\omega}. \quad (3.19)$$

O valor empírico para  $\varepsilon_\infty$  para a prata, por exemplo é 5. Os termos nos denominadores contendo  $\Gamma^2$  são negligenciados para cálculos aproximados, porque  $\Gamma$  é muito menor que  $\omega$  em comprimentos de onda ópticos.

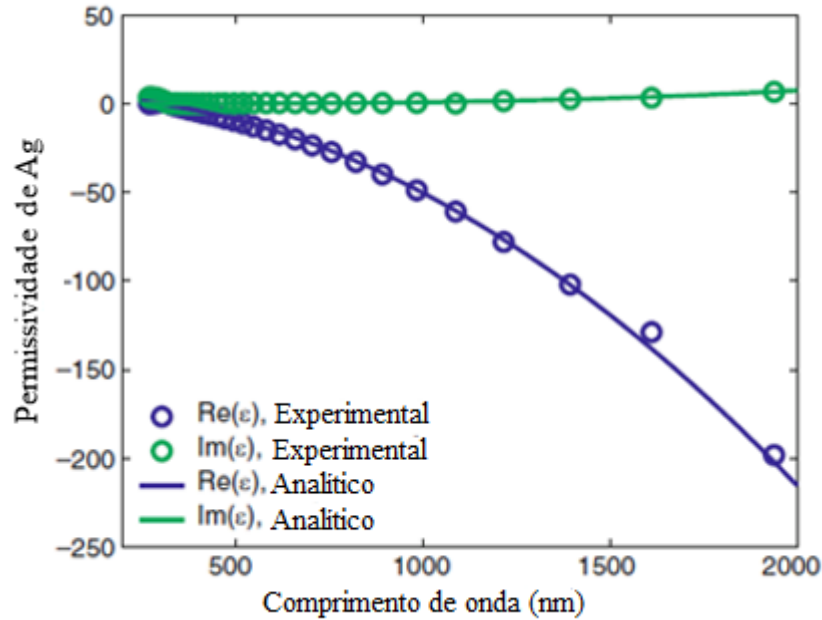


Figura 3.7 - Comparação entre os dados experimentais de [46] e o modelo de Drude modificado para a função dielétrica [43].

Diferentemente dos dielétricos, que tem uma permissividade positiva em frequências ópticas, a parte real da função dielétrica para metais nobres é negativa. Esse valor de permissividade negativo tem uma implicação importante, implicando em que os elétrons livres do metal estão oscilando fora de fase com relação ao campo elétrico que está incidindo sobre o material. A maioria dos fótons incidentes sobre um composto são refletidos na interface metal – dielétrico.

### 3.3 Metamateriais com Índice de Refração Negativo

Como vimos nas seções anteriores, o índice de refração é um dos parâmetros mais importantes no estudo de propriedades ópticas dos materiais. Sendo o índice complexo dado por:

$$n = n' + in'' \quad (3.20)$$

A parte imaginária define as perdas no material. Sabemos também que a partir da descrição eletromagnética dada pelas equações de Maxwell, o índice de refração é relacionado com a

permissividade elétrica  $\epsilon$  e pela permeabilidade magnética  $\mu$  através da relação  $n^2 = \mu\epsilon$ . Esta equação nos dá duas soluções para  $n$ :  $n = \pm\sqrt{\mu\epsilon}$ . Geralmente, nos materiais que são encontrados na natureza, a solução encontrada para  $n$  é sempre positiva. A solução negativa ocorre para alguns materiais que são fabricados em laboratório. Pelo princípio da causalidade, a parte imaginária do índice de refração deve ser obrigatoriamente negativa.

$$\begin{aligned}\epsilon_r &= \epsilon_r' - i\epsilon_r'', & \epsilon_r' < 0, & 0 < \epsilon_r'' \ll 1 \\ \mu_r &= \mu_r' - i\mu_r'', & \mu_r' < 0, & 0 < \mu_r'' \ll 1\end{aligned}\quad (3.21)$$

Podemos expandir  $\epsilon$  e  $\mu$  nas equações acima e ficamos com:

$$\sqrt{\epsilon_r} = \sqrt{\epsilon_r'} \sqrt{1 - i \frac{\epsilon_r''}{\epsilon_r'}} = \sqrt{\epsilon_r'} \left(1 - i \frac{\epsilon_r''}{\epsilon_r'}\right)^{1/2} = \sqrt{-|\epsilon_r'|} \left(1 + i \frac{\epsilon_r''}{2|\epsilon_r'|}\right) = i \left(\sqrt{|\epsilon_r'|} + i \frac{\epsilon_r''}{2\sqrt{|\epsilon_r'|}}\right) \quad (3.22)$$

Finalmente obtemos

$$n = \sqrt{\mu_r \epsilon_r} = i \left(\sqrt{|\epsilon_r'|} + i \frac{\epsilon_r''}{2\sqrt{|\epsilon_r'|}}\right) i \left(\sqrt{|\mu_r'|} + i \frac{\mu_r''}{2\sqrt{|\mu_r'|}}\right) = -\sqrt{|\epsilon_r'|} \sqrt{|\mu_r'|} \left[1 + \frac{i}{2} \left(\frac{\epsilon_r''}{\sqrt{|\epsilon_r'|}} + \frac{\mu_r''}{\sqrt{|\mu_r'|}}\right)\right] \quad (3.23)$$

Assim, pode-se concluir que o índice de refração tem a partes reais e imaginária negativas. Os metamateriais que tem índice de refração negativo exibem propriedades eletromagnéticas não usuais, como por exemplo, o vetor de Poynting é oposto ao vetor de onda. Quando uma onda eletromagnética plana propaga em um material com índice de refração negativo. Para os vetores  $\mathbf{E}$ ,  $\mathbf{H}$  e  $\mathbf{k}$  temos as seguintes relações:

$$\begin{aligned}c(\nabla \times \mathbf{E}) &= i\omega\mu(\omega)\mathbf{H} = -ic[\mathbf{k} \times \mathbf{E}] \\ c(\nabla \times \mathbf{H}) &= -i\omega\epsilon(\omega)\mathbf{E} = -ic[\mathbf{k} \times \mathbf{H}]\end{aligned}\quad (3.24)$$

Assim para os materiais com  $\epsilon$  e  $\mu$  positivos, os vetores  $\mathbf{E}$ ,  $\mathbf{H}$  e  $\mathbf{k}$  formam um sistema de vetores (“*right-handed*”) levogero e o vetor de onda é no mesmo sentido do vetor de Poynting. Já nos metamaterias com índice de refração negativo  $\mathbf{E}$ ,  $\mathbf{H}$  e  $\mathbf{k}$  formam um sistema de vetores (“*left-handed*”), destrogero, e o vetor de onda é no sentido oposto do vetor de Poynting. Resumindo, em materiais duplamente positivos o transporte de energia é no mesmo sentido da propagação da onda eletromagnética, já nos materiais duplamente negativos, o transporte de energia se dá no sentido contrário ao sentido de propagação da onda eletromagnética. A equação (3.25) mostra o que foi descrito acima em termos matemáticos.

$$\mathbf{S} = \frac{c}{4\pi} (\mathbf{E} \times \mathbf{H}) = -\frac{c\sqrt{\varepsilon}}{4\pi\sqrt{\mu}} (\mathbf{E} \cdot \mathbf{E}) \frac{\mathbf{k}}{|\mathbf{k}|}. \quad (3.25)$$

O sinal negativo na equação acima, indica o que foi descrito anteriormente. A Figura (3.9) mostra os sistemas “right-handed” e “left-handed”.

a) b)



Figura 3.8 – Sistemas a) “right-handed” e b) “left-handed”.

A lei de Snell não é modificada para este tipo de material. Considerando um diagrama de raios, a lei de Snell para materiais comuns é dada por  $n_1 \sin \theta_1 = n_2 \sin \theta_2$  em que  $n_1$  e  $n_2$  são os índices de refração do meio 1 e do meio 2 respectivamente e  $\theta_1$  e  $\theta_2$  são os ângulos de incidência e refração respectivamente. Nos metamateriais, a lei de Snell muda somente o sinal, ou seja  $n_1 \sin \theta_1 = -|n_2| \sin \theta_2$ .

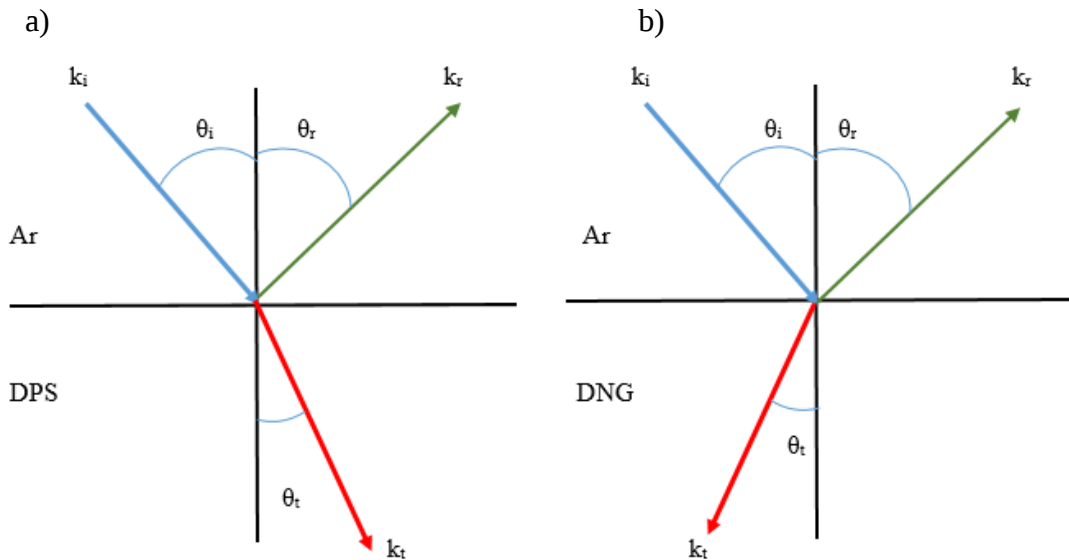


Figura 3.9 – Diagrama de raios em a) material comuns e b) metamateriais. Onde  $\theta_i$ ,  $\theta_r$  e  $\theta_t$  são os ângulos de incidência, reflexão e transmissão respectivamente  $k_i$ ,  $k_r$  e  $k_t$  são as ondas incidentes, refletidas e transmitidas, respectivamente.

A Figura 3.10 mostra o diagrama de raios para um meio *right-handed* (ou duplamente positivo, DPS) (a) e *left-handed* (ou duplamente negativo, DNG) (b), observando esses esquemas, podemos constatar que ao passar um raio de luz pelo metamaterial, a refração

ocorre de maneira invertida. Uma das consequências da refração negativa e consequentemente dos vetores  $\mathbf{S}$  e  $\mathbf{k}$  serem invertidos é que o efeito Doppler também se torna invertido, como foi proposto por Veserlago [41] e mostrado experimentalmente por [58]. O efeito Doppler ocorre quando uma mudança aparente na frequência de uma onda percebida por um observador que está em movimento relativo em relação à fonte da onda, em materiais *right-handed* essa mudança ocorre com um acréscimo na frequência da onda como mostrado em (3.11a). Já em metamateriais com índice de refração negativo, ao invés de ocorrer um aumento na frequência, há uma diminuição na frequência da onda percebida por um observador em movimento relativo como mostrado em (3.11b).

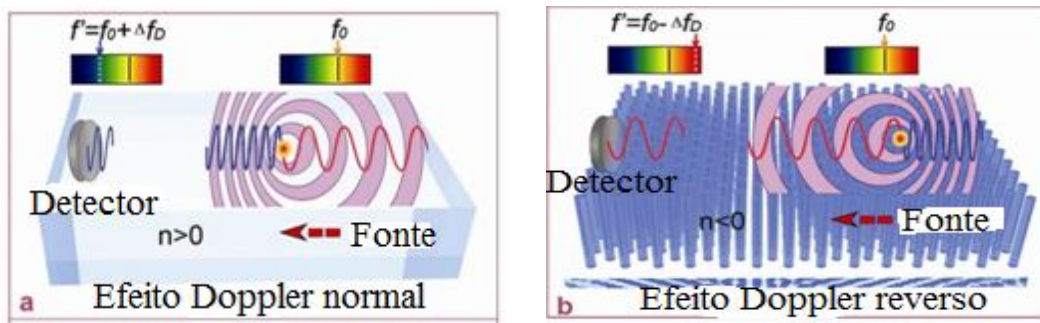


Figura 3.10 – Representação esquemática do efeito Doppler em a) materiais comuns e b) metamateriais com índice de refração negativo [58]

Outro fenômeno que pode ocorrer em metamateriais é o de lentes perfeitas, proposto por Pendry [49]. Se considerarmos uma lente comum, a resolução espacial máxima é dada por  $\Delta \approx 2\pi/k = 2\pi/\omega = \lambda$ . O princípio de Fermat afirma que a luz sempre leva o caminho óptico mais curto entre dois pontos. Para uma lente o caminho mais curto entre a imagem e o objeto é

$$n_1 d_1 + n_2 d_2 + n_1 d_3 = n_1 d'_1 + n_2 d'_2 + n_1 d'_3 \quad (3.26)$$

Ambos os raios convergem no mesmo ponto porque ambos correspondem a um mínimo. Se o índice de refração é menor que zero, o raio atravessa o espaço óptico negativo. Para uma lente perfeita  $n_2 = -n_1$  a distância óptica mais curta entre objeto e imagem é zero.

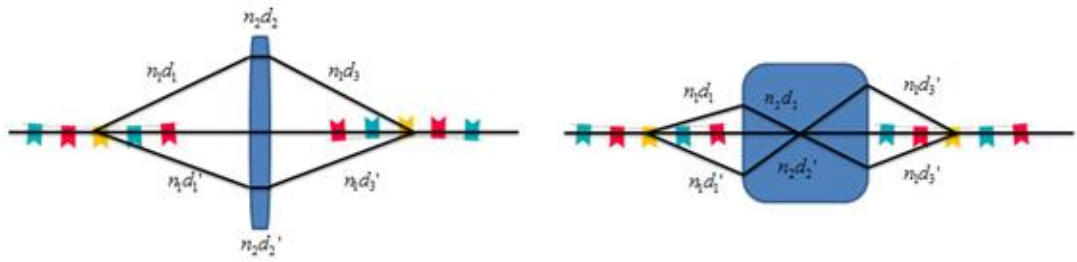


Figura 3.11 – Representação esquemática de a) lentes comuns b) e lentes perfeitas.

Em uma lente perfeita a imagem é o objeto.

$$\begin{aligned} 0 &= n_1 d_1 + n_2 d_2 + n_1 d_3 \\ 0 &= n_1 d_1' + n_2 d_2' + n_1 d_3' \end{aligned} \quad (3.27)$$

Essa propriedade dos metamateriais já foi demonstrada experimentalmente em [53], iluminando um metamaterial com luz ultravioleta obteve-se o resultado descrito acima.

### 3.4 Metamateriais com Dispersão Hiperbólica

Materiais com dispersão hiperbólica possuem permissividade e/ou permeabilidade indefinida, isto é, cujos componentes tensoriais são de sinais opostos entre si. À medida que nos materiais anisotrópicos comumente encontrados na natureza uma superfície de dispersão  $\omega(\bar{K})$  na forma de um elipsoide, meios indefinidos possuem um hiperboloide.

$$\hat{\epsilon} = \begin{pmatrix} \epsilon_{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_{\parallel} \end{pmatrix}, \quad \hat{\mu} = \begin{pmatrix} \hat{\mu}_{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & \hat{\mu}_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & \hat{\mu}_{\parallel} \end{pmatrix} \quad (3.28)$$

Os símbolos  $\perp$  e  $\parallel$  representam as componentes perpendiculares e paralelas respectivamente. Em materiais comuns as superfícies de isofrequências são dadas simplesmente por  $k_x^2 + k_y^2 + k_z^2 = (\omega/c)^2$ , já em metamateriais com dispersão hiperbólica a superfície de isofrequência é dada por [62]:

$$\frac{k_x^2 + k_y^2}{\epsilon_{\perp}} + \frac{k_z^2}{\epsilon_{\parallel}} = \left( \frac{\omega}{c} \right)^2 \quad (3.29)$$

Essas superfícies de isofrequências mostradas na Figura 3.13 são as responsáveis por propriedades extraordinárias que esse tipo de metamaterial pode apresentar.

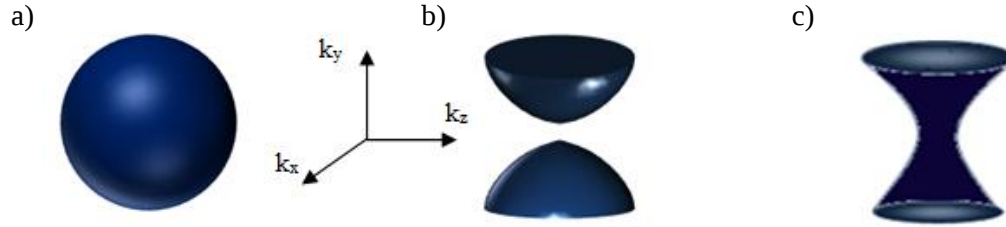


Figura 3.12 – Representação esquemática das superfícies de isofrequência em a) dielétricos comuns b) metamateriais com  $\epsilon_{zz} < 0; \epsilon_{xx}; \epsilon_{yy} > 0$  e c)  $\epsilon_{zz} > 0; \epsilon_{xx}; \epsilon_{yy} < 0$ .

A Figura 3.13a mostra a superfície de isofrequência para um dielétrico, isso ocorre quando  $\vec{\epsilon} = [\epsilon_{xx}, \epsilon_{yy}, \epsilon_{zz}]$  em que as componentes isotrópicas no plano são dadas por  $\epsilon_{xx} = \epsilon_{yy} = \epsilon_{//}$  e a componente fora do plano  $\epsilon_{zz} = \epsilon_{\perp}$ . Nas Figuras 3.13b e 3.13c mostram as superfícies de isofrequência para  $\epsilon_{zz} < 0; \epsilon_{xx}; \epsilon_{yy} > 0$  e  $\epsilon_{zz} > 0; \epsilon_{xx}; \epsilon_{yy} < 0$  respectivamente.

Arranjos de nanofios é um bom exemplo de metamateriais com dispersão hiperbólica, estes são formados por fios paralelos metálicos dentro de uma matriz dielétrica. No modelo de fios no vácuo, as componentes do tensor dielétrico efetivo do fio tem a forma [62,63]:

$$\epsilon_{\perp} = 1; \epsilon_{//} = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 - \delta^2 - c^2 k_z^2}. \quad (3.30)$$

Em que  $\omega_p$  é a frequência de plasma efetiva. Para fios perfeitamente condutores a equação (3.30) se reduz a fórmula de Drude (equação 3.14) o que sugere que o metamaterial de fio poderia atingir o regime hiperbólico abaixo da frequência de plasma  $\omega_p$ . Uma descrição apropriada da estrutura do modo metamaterial em que  $\epsilon_{//}$  depende da  $k_z$  (isto é, a descrição inclui a dispersão espacial), produz novos modos ópticos do metamaterial do fio além dos modos transversais elétricos (TE) e transversais magnéticos (TM) de um meio uniaxial convencional [59,60]. Esses modos extras têm uma superfície de isofrequência plana  $kz = \pm \omega/c$  para fios perfeitamente condutores, e eles são especialmente importantes na faixa de frequência de microondas. Embora os efeitos de dispersão espacial estejam presentes na

faixa óptica, eles são extintos pelas grandes perdas [63], permitindo que as aproximações locais de Maxwell-Garnett sejam usadas em vez da equação (3.30)

## 4 SÍNTESE DAS AMOSTRAS

### 4.1 Revisão Bibliográfica

Óxido de alumínio anódico (AAO) com matrizes hexagonais auto-organizadas de nano-canais paralelos uniformes tem sido intensamente utilizados como o material de partida para fabricação de várias nanoestruturas funcionais, para aplicação em diversas áreas como magnetismo, optoeletrônica, biossensores e fotônica [64-67] como ilustrado na Figura 4.1.

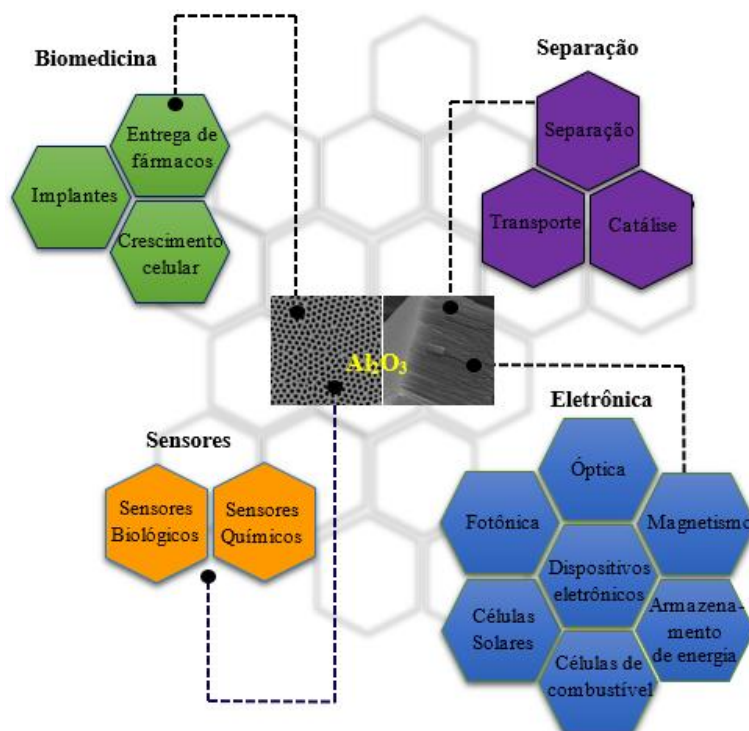


Figura 4.1 – Aplicações de membranas porosas de alumina anodizado em diferentes áreas [66].

A síntese das amostras utilizadas neste trabalho foi feita através de técnicas eletroquímicas e foi realizada no Laboratório de Magnetismo e Materiais Magnéticos do DF – UFPE. Sínteses de membranas porosas de alumina já são reportadas na literatura através de métodos eletroquímicos [68] e litografia [69], por exemplo.

A Figura 4.2 representa uma membrana de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  com o diâmetro dos poros,  $D$ , muitos estreitos e com pequenos espaçamentos entre esses poros. Os poros podem se auto-organizar de maneira hexagonal com uma distância entre os centros  $d$ . No fundo dos poros há uma camada de barreira que, separa o fundo dos poros do alumínio que não foi anodizado, e tem

uma espessura  $z$ . O diâmetro dos poros depende da voltagem da anodização e do ácido que está sendo utilizado [70].

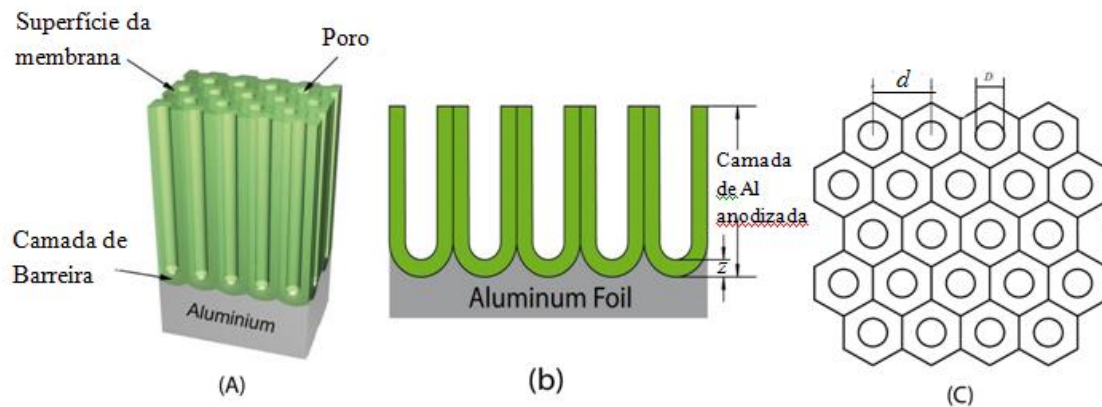
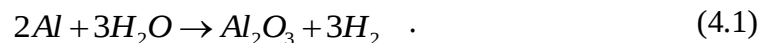


Figura 4.2 – a) Representação esquemática da membrana de alumina sobre a placa de alumínio originária. b) Vista lateral da membrana. c) Vista superior da membrana.

A membrana de alumina é formada quando há a anodização do alumínio, processo realizado em uma célula eletrolítica, quando dois eletrodos são submersos em solução eletrolítica e submetidos a uma diferença de potencial. Para realizar a anodização do alumínio, um pequeno pedaço de uma folha metálica de alumínio é conectada ao ânodo de uma fonte de tensão DC. Uma solução ácida é normalmente usada como eletrólito. Como cátodo é colocado um pedaço de grafite. Sob a ação de uma voltagem o alumínio é oxidado em cátions  $Al^{3+}$  e íons de hidrogênio são reduzidos para produzir hidrogênio molecular, no cátodo. Parte dos cátions de  $Al^{3+}$  são dissolvidos no eletrólito e outra parte forma uma camada de óxido de alumínio na superfície do metal. Íons contendo oxigênio são fornecidos pelo eletrólito.

A equação da reação química geral utilizada para a anodização do alumínio pode ser escrita como:



A equação (4.1) descreve como ocorre a quebra da molécula de água para a formação da alumina. Essa reação descreve apenas essa quebra da molécula de água, mas não a formação dos poros. Para uma melhor compreensão da formação da membrana porosa é necessário entender o que ocorre na interface entre os eletrodos e a solução eletrolítica.

Quando um campo elétrico é aplicado no  $Al$ , ocorre a oxidação do mesmo (perda de elétrons), formando cátions do tipo  $Al^{3+}$ . Assim a reação de redução do alumínio fica da seguinte forma:



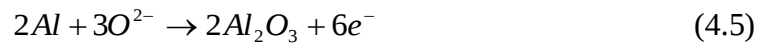
Já os ânions são gerados a partir da dissociação da água na interface óxido/eletrólito. As reações de dissociação da água são as seguintes:



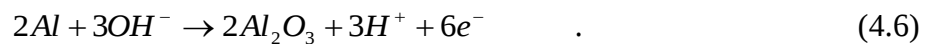
e



Para a formação da alumina os íons  $O^{2-}$  e  $OH^{-}$  contribuem seguindo as seguintes reações:



e



Os íons  $H^{+}$  são consumidos durante a reação de evolução de hidrogênio, que é descrita pela equação abaixo:



Podem se formar dois tipos de morfologia:

- 1- Pode ser formada somente uma camada de óxido se for utilizado uma solução eletrolítica com pH entre 5 e 7.
- 2- Pode ser formada a membrana porosa se for usada uma solução eletrolítica com pH < 5.

Ao contrário do filme de óxido de barreira, a espessura de óxido de alumínio poroso é dependente do tempo de anodização, tensão, densidade de corrente, temperatura do eletrólito, tipo e concentração.

A tabela abaixo mostra uma comparação entre um filme formado apenas pela camada de barreira e um filme de alumina porosa:

| Propriedade                       | Óxido tipo camada de barreira | Membrana de alumina porosa                                                                         |
|-----------------------------------|-------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Estrutura                         | Fino, compacto, não poroso    | Camada de barreira interna, fina e compacta                                                        |
| Espessura                         | 1.4 nm/V                      | Camada interna - 1 nm / V<br>Variável com densidade / tensão de corrente, pH e tipo de eletrólito. |
| Conteúdo de impurezas aniônicas.  | 1-2%                          | Até 17%; Varia com pH, eletrólito, temperatura e densidade de corrente / tensão.                   |
| Teor de água                      | 2.5%                          | Até 15%; Varia com pH e eletrólito.                                                                |
| Eficiência na formação de óxidos. | >90%                          | < 70-80%                                                                                           |
| Eficiência para a dissolução.     | < 10%                         | > 20-30 %                                                                                          |

Tabela 4.1 – Comparação entre barreira de alumínio e óxido poroso [71].

Há vários parâmetros na membrana porosa que podem ser quantificados, como por exemplo, diâmetro do poro ( $D_p$ ), distância entre poros ( $d$ ), espessura da parede ( $W$ ), porosidade ( $P$ ) e densidade de poros ( $n$ ) [8].

$$D_p = \lambda_p V, \quad (4.8)$$

$$d = \lambda_c V, \quad (4.9)$$

$$W = 1/2(D_p - d), \quad (4.10)$$

$$P = \frac{\pi}{2\sqrt{3}} \left( \frac{D_p}{d} \right), \quad (4.11)$$

$$n = \frac{2 \times 10^6}{\sqrt{3}d^2}, \quad (4.12)$$

As equações acima mostram como obter cada um dos parâmetros citados anteriormente. As constantes  $\lambda_p$  e  $\lambda_c$  valem respectivamente, 0.9nm/V [9] e 2.5 nm/V[73].

O diâmetro e a distância entre os poros podem ser controlados escolhendo o tipo de ácido adequado. A Figura 4.3 mostra a distância entre os poros em função do potencial, evidenciando cada ácido utilizado.

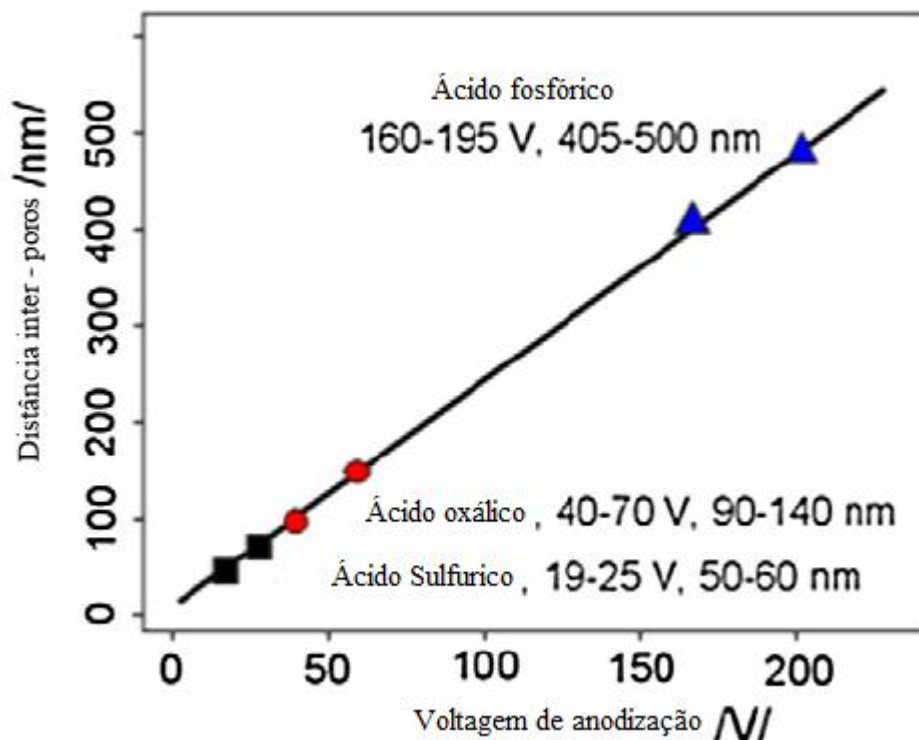


Figura 4.3 – Distância interporos em função do potencial aplicado para os ácidos sulfúrico, oxálico e fosfórico [71].

Analisando o gráfico acima percebe-se que ele está de acordo com a equação (4.9), ou seja, o diâmetro do poro é função linear que varia de acordo com o potencial e o ácido aplicado.

Já na tabela 4.2 é mostrada a variação no tamanho do poro em relação ao ácido utilizado.

| Eletrólito                                   | Voltagem (V) | Diâmetro do poro(nm) |
|----------------------------------------------|--------------|----------------------|
| H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>               | 30-80        | 30-80                |
| H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> | 40-100       | 40-100               |
| H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>               | 80-200       | 80-200               |

Tabela 4.2 – Variação no tamanho do poro em relação ao ácido utilizado [71].

Utilizando o mesmo raciocínio que foi utilizado em relação à distância interporos, a tabela 4.2 está de acordo com a equação (4.8).

## 4.2 Preparação das Membranas

Para a síntese da membrana de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  foram utilizados os seguintes materiais:

- 1 - Folha de Alumínio de espessura 0,25mm com alta pureza (99.9995%) [Aldrich].
- 2 - Grafite como contra eletrodo.
- 3 – Potenciostato [Iviumstat]
- 4 – Acetona
- 5 – Solução para polimento de  $\text{H}_2\text{O}:\text{H}_3\text{PO}_4:\text{H}_2\text{SO}_4$  (Água: Ácido fosfórico: Ácido sulfúrico ) na proporção 2:4:4 em massa.
- 6 – Solução para anodização 0.3 mol / L  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ (Ácido Oxálico Aldrich)
- 7 – Solução para limpeza 0.3 mol / L  $\text{CrO}_3$  (Ácido Crômico Merck) + 0.4mol / L  $\text{H}_3\text{PO}_4$ (Ácido fosfórico Merck)
- 8 – Chapa aquecedora Quirmis com agitador magnético Modelo 2612-22
- 9 – Lavadora ultrassônica Fisher Scientific Modelo FS 14.
- 10 – Béquers
- 11 – Eletrodos tipo jacaré
- 12 – Termômetro

A Figura4.4 mostra um esquema da montagem experimental utilizada para a preparação da membrana:

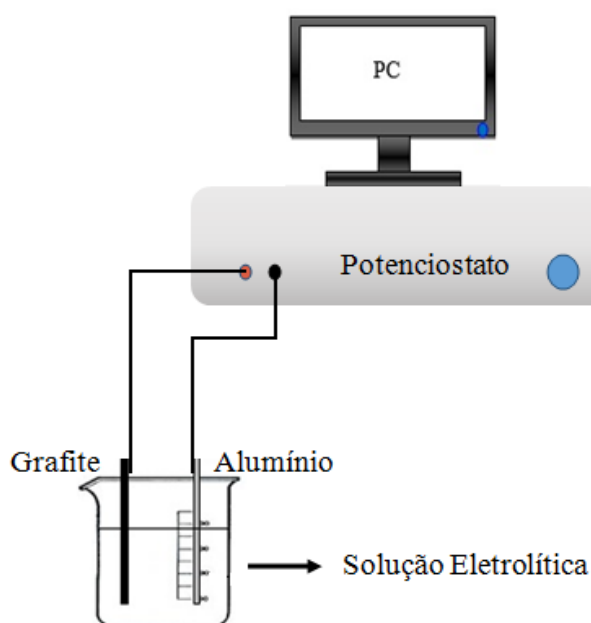


Figura 4.4 – Esquema da montagem experimental utilizado na preparação da membrana.

Esse esquema experimental foi utilizado tanto nas partes de limpeza com  $\text{H}_2\text{O}:\text{H}_3\text{PO}_4:\text{H}_2\text{SO}_4$  como também para a anodização do alumínio e deposição dos nanofios.

A Figura 4.5 mostra uma imagem da folha de alumínio obtida usando um microscópio eletrônico de varredura (MEV) antes dos processos descritos a seguir;

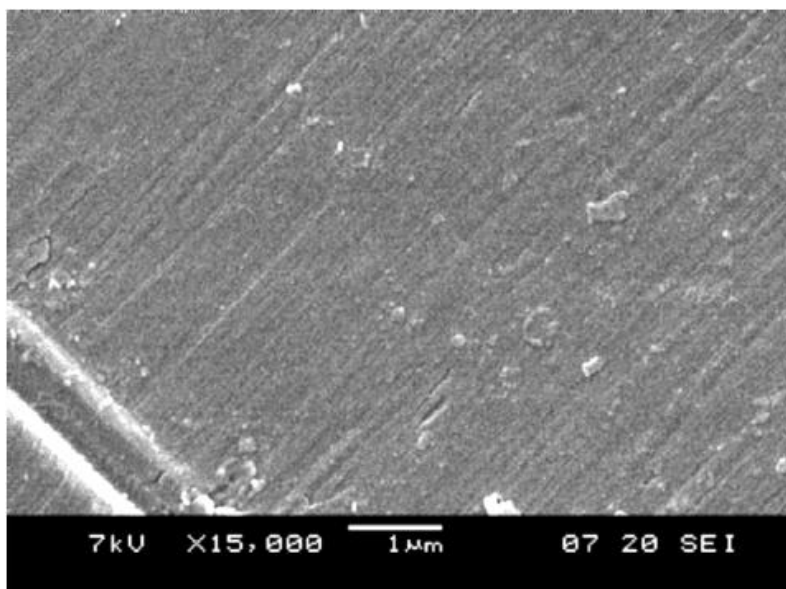


Figura 4.5 – Folha de alumínio antes do polimento eletroquímico [70].

A descrição de toda a preparação da membrana é feita abaixo:

1 – Lavagem da folha de alumínio com dimensões 1 cm x 1 cm x 0.25 mm em acetona por 20 minutos. A lavagem foi feita em uma cuba ultrassônica. Esse primeiro passo é de extrema importância para retirar gorduras que ficam presas no alumínio durante o processo de manuseio.

2 – Após essa primeira lavagem é feito o polimento eletroquímico em  $\text{H}_2\text{O}:\text{H}_3\text{PO}_4:\text{H}_2\text{SO}_4$  na proporção 2:4:4 em corrente constante de 100 mA durante 10 minutos até o alumínio ter uma aparência espelhada. Neste processo, é interessante que não haja aquecimento da placa de alumínio para não formar uma camada de óxido sobre a mesma [70]; para que isso não ocorra a densidade de corrente não pode exceder  $500\text{mA}/\text{cm}^2$ .

A Figura 4.5 mostra o comportamento típico do potencial elétrico em função do tempo ao decorrer os dez minutos em que o alumínio foi colocado para o polimento eletroquímico. Podemos perceber pela Figura que há um aumento brusco na corrente quando o potenciostato é ligado, e logo depois uma queda brusca; após essa queda há um aumento da corrente durante

30 segundos e após pouco mais de 40 segundos a corrente permanece constante durante todo o processo.

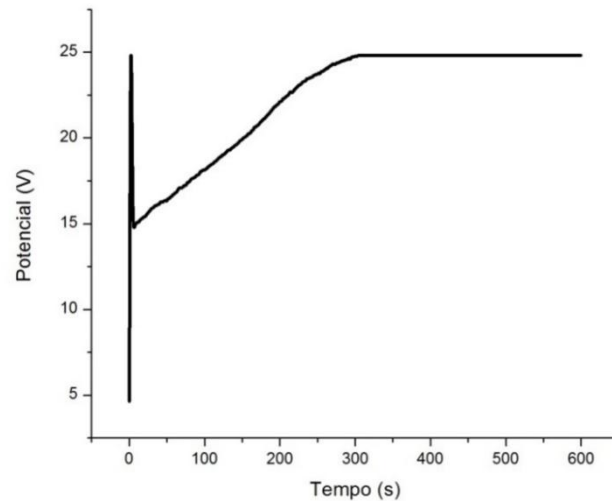


Figura 4.6 – Comportamento do potencial elétrico em função do tempo durante o polimento eletroquímico.

Após o polimento eletroquímico, a folha de alumínio vista a olho nu, mostra uma aparência espelhada. A Figura 4.7 mostra uma imagem de MEV feita após o polimento eletroquímico. Nessa imagem pode-se ver um aspecto rugoso da superfície, sendo esse um fator importantíssimo para a formação dos poros.

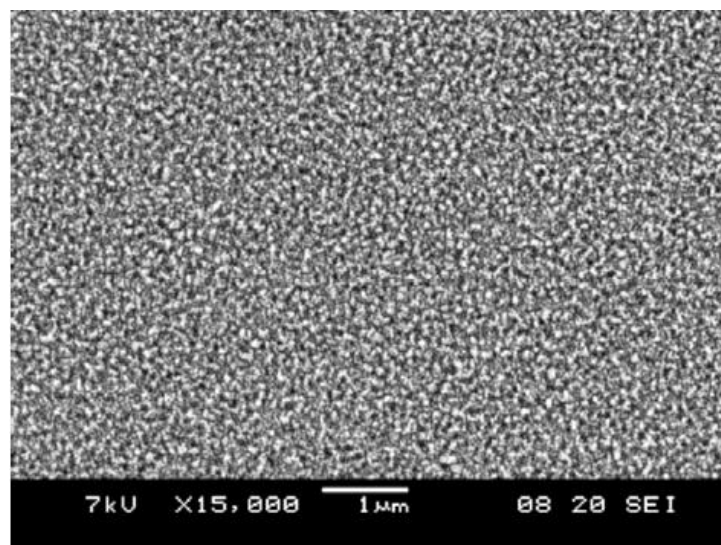


Figura 4.7 – Folha de Alumínio após o polimento eletroquímico [70].

3 – Após o polimento eletroquímico é feita a primeira anodização em 0.3 mol / L de  $C_2H_2O_4$ , durante 10 minutos, com potencial elétrico constante. Essa primeira anodização faz com que ocorra a nucleação dos poros. A voltagem escolhida para esse trabalho foi de 40V, mas esse valor depende do diâmetro requerido dos poros.

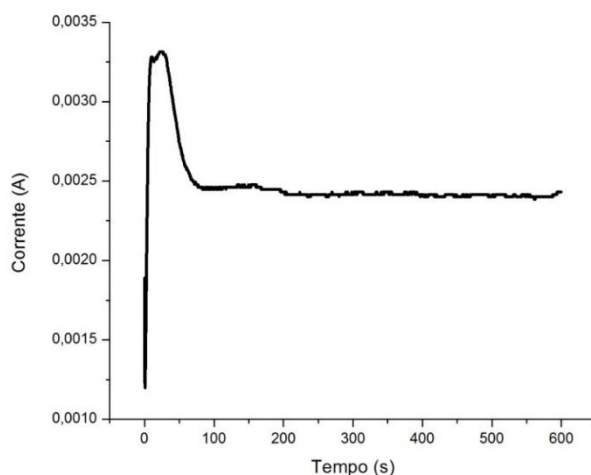


Figura 4.8 – Comportamento da corrente elétrica em função do tempo durante a primeira anodização.

A Figura 4.8 mostra o comportamento da corrente elétrica ao decorrer do tempo durante a primeira anodização: primeiro há uma diminuição drástica da corrente, depois um aumento rápido, uma pequena queda e logo depois a corrente permanece constante durante todo o tempo de anodização.

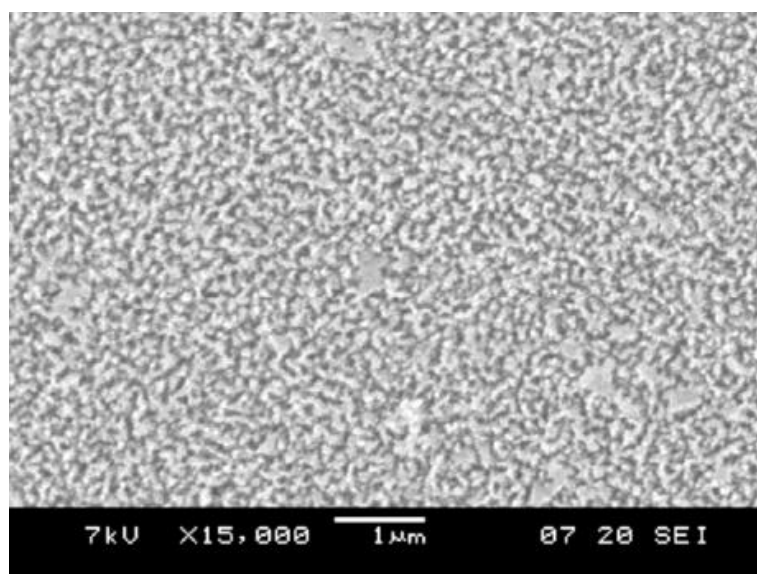


Figura4.9 - Folha de Alumínio após o a primeira anodização [70].

4 - Após a primeira anodização, é feita uma lavagem em  $0.3\text{mol / L CrO}_3 + 0.4\text{mol / L H}_3\text{PO}_4$  em banho maria a  $60\text{ }^\circ\text{C}$  durante 10 minutos.

Essa lavagem é de suma importância para retirar a camada de óxido, deixando sobre a superfície do alumínio um relevo desejável para a nucleação dos poros na segunda anodização.

5 – Em seguida, é feita a segunda anodização seguindo os mesmos passos da primeira, variando de 1 a 4 horas a um potencial que nos interessa. O valor do potencial irá determinar o diâmetro do poro, e o tempo irá determinar a espessura da membrana. O comportamento do potencial elétrico em função do tempo durante a segunda anodização tem o mesmo comportamento mostrado na Figura 4.8.

6 – Lavagem em solução de  $0.3\text{mol / L CrO}_3 + 0.4\text{mol / L H}_3\text{PO}_4$  a  $60^\circ\text{C}$  durante 3 minutos. Essa lavagem irá remover apenas a parte amorfa de óxido de alumínio dentro dos poros.

7 – Lavagem com  $\text{H}_2\text{O}$  a  $60\text{ }^\circ\text{C}$  durante 10 minutos em lavadora ultrassônica. Essa lavagem tem um papel importante para condicionar a membrana para depositar o metal nobre desejado por meio de eletrodeposição.

### **4.3 Eletrodeposição dos Nanofios de Prata**

A deposição de nanofios metálicos em AAO's bem como o estudo de propriedades desses materiais vem sendo explorada há muito tempo. Nesse sentido pode-se citar estudos de propriedades magnéticas [74], propriedades ópticas lineares [75], bem como aplicações nas mais variadas áreas, como por exemplo, biociências [73] e células solares [76].

Quando ocorre a formação da membrana, é formada também uma camada de barreira entre o poro e o alumínio restante da placa, como é mostrado na Figura 4.2. Esta camada tem um papel importantíssimo na escolha do tipo de eletrodeposição que vai ser feita que podem ser de vários tipos:

- Eletrodeposição AC: Nesse método, é aplicado um potencial elétrico que varia no tempo em uma solução eletrolítica que contém o metal desejado. Nesse tipo de eletrodeposição não é necessário retirar a camada de barreira.

- Eletrodeposição DC: Nesse tipo de deposição a solução eletrolítica é submetida a um potencial elétrico constante. Nesse tipo de eletrodeposição é necessário retirar a camada de barreira do material.
- Eletrodeposição Cíclica: Aqui, um potencial elétrico é aplicado em ciclos, variando entre dois valores pré-selecionados.

Nesse trabalho a eletrodeposição foi do tipo AC. Para a obtenção dos nanofios foi usada 10 V durante aproximadamente uma hora. A solução utilizada foi 0.2 mol/L de  $\text{AgNO}_3$  + 0.05 mol/L de  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , o pH da solução foi controlado entre 2 e 3 utilizando 1mol / L de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

## 5 RESULTADOS OBTIDOS

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos neste trabalho até o momento. Estes resultados são baseados em imagens de microscopia eletrônica de varredura, para a caracterização morfológica da amostra, Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS), para a confirmação dos elementos químicos presentes nas amostras e absorção óptica linear e não linear.

### 5.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

As imagens de MEV e EDS foram obtidas com o microscópio MIRA 3 da TESCAN e as medidas de absorção foram feitas no espectrofotômetro Cary 5000 UV – VIS da Agilent Technologies, ambos pertencentes do Departamento de Física – UFPE.

A Figura 5.1 mostra os poros criados na membrana por anodização, após todos os processos citados no capítulo 4, percebe-se que esses poros formam um arranjo quase hexagonal, muitos trabalhos utilizam anodização a baixas temperaturas ( $\sim 0^\circ\text{C}$ ) para que o arranjo dos nanoporos fique o mais hexagonal possível.

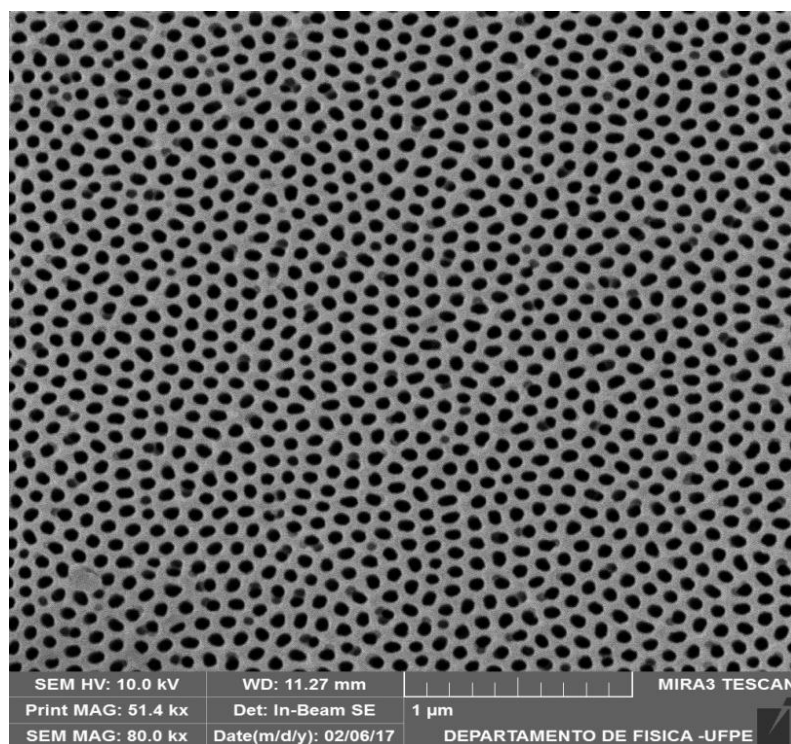


Figura 5.1- Poros criados na folha de alumínio após todos os processos citados no capítulo 4.

Como citado anteriormente, em uma pequena região da membrana, os poros se organizam de forma quase hexagonal. Para uma melhor visualização desse efeito foi feito um *plot* do contraste da superfície da membrana. Na Figura 5.2, mostra-se a imagem de um *plot* da imagem da membrana.

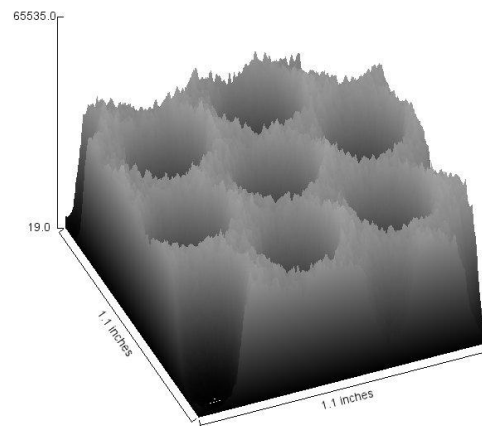


Figura 5.2 –Plot da superfície da membrana de alumina.

A imagem a seguir mostra a visão transversal da membrana de alumina. Nessa imagem é possível estimar o tamanho da membrana, neste caso aproximadamente 6  $\mu\text{m}$ .

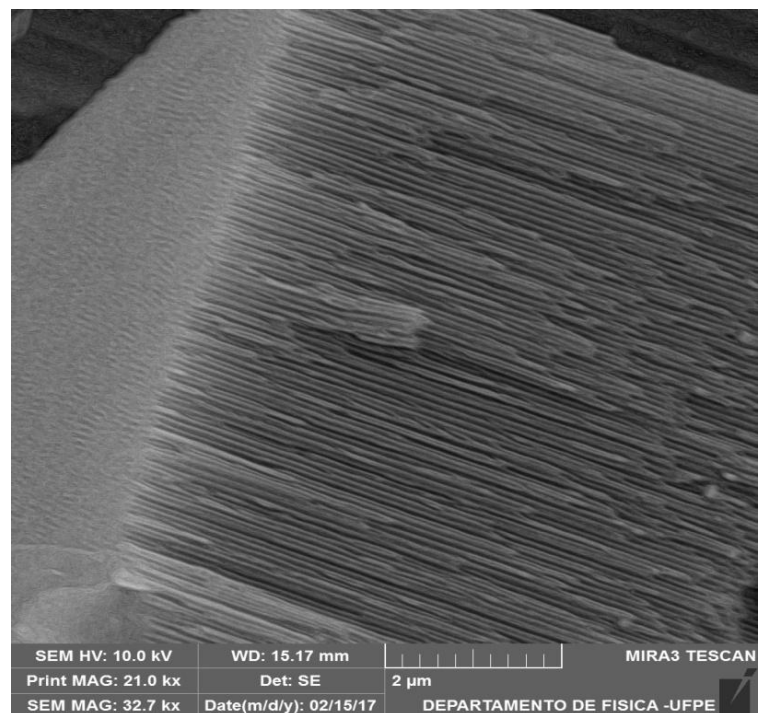


Figura 5.3 –Visão transversal da membrana de alumina.

Nesta Figura, observa-se como os poros são retos, o que é importantíssimo para que o nanofio metálico cresça sem deformação.

Para a eletrodeposição dos nanofios de prata foi utilizado o método citado no capítulo 4. A Figura 5.4 mostra uma imagem de microscopia eletrônica de varredura da vista superior do arranjo dos nanofios de Ag depositados no interior da membrana porosa.

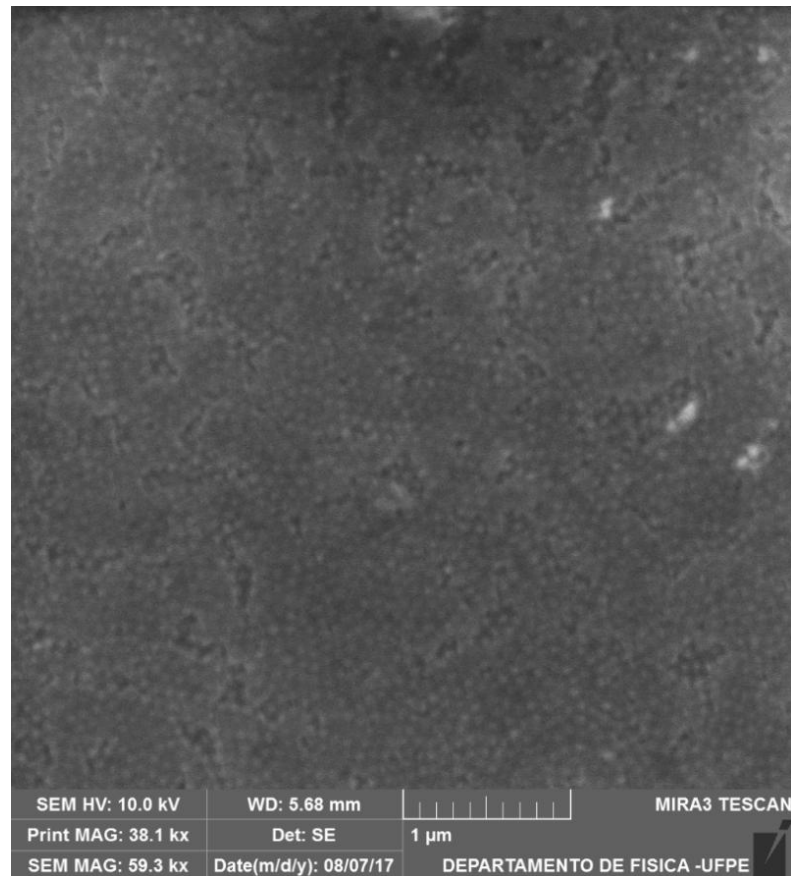


Figura 5.4 – Nanofios de Ag depositados em AAO.

Foi tomado também um plot superficial da membrana após a eletrodeposição dos nanofios, esse plot é mostrado na Figura 5.5.

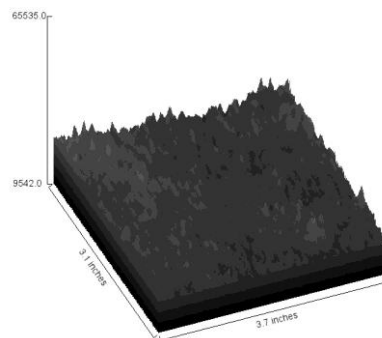


Figura 5.5 – Plot da superfície da membrana após a deposição da prata.

Fazendo uma comparação com o plot superficial somente da membrana (Figura 5.2) e da membrana com os fios de prata depositados (Figura 5.5), percebe-se uma nítida diferença no contraste das duas Figuras.

A Figura 5.6 mostra as fotos da membrana.

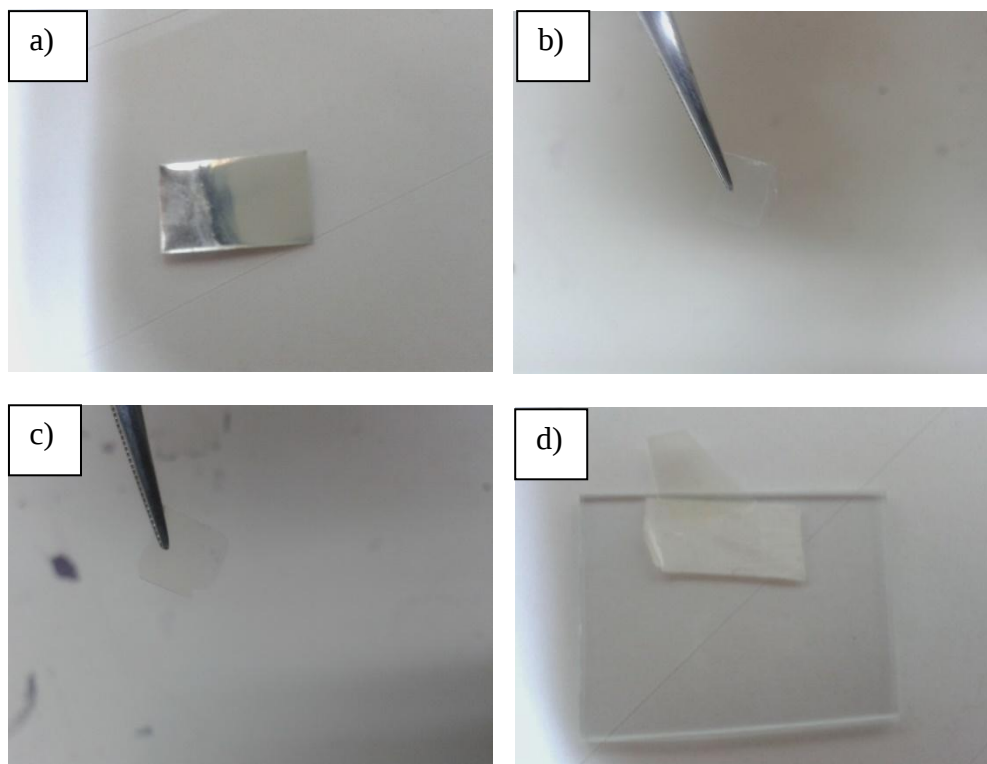


Figura 5.6 – Fotos da membrana de alumina: a) Membrana de alumina presa ao substrato de alumínio. b) Membrana de alumina após a retirada do substrato de alumínio sem a deposição de prata nos poros. c) Membrana de alumina após a retirada do substrato de alumínio com a deposição de prata nos poros. d) Membrana de alumínio presa a um suporte para as medidas de UV – VIS e limitação óptica.

Na Figura 5.6 a) temos a membrana de alumina anódica logo após ser sintetizada e ainda presa ao substrato de alumínio restante no fundo dos poros, este substrato é importante para a eletrodeposição de prata no fundo dos poros, pois ele servirá como condutor de eletricidade. Já em 5.6 b) foi retirada a camada de alumínio e temos a membrana de alumina anódica pura. A membrana pura foi utilizada para fazer medidas de absorção linear (UV-VIS) e de limitação óptica, e, estes resultados que são mostrados mais adiantes servem de referência para quando as medidas forem feitas com a membrana de alumina anódica preenchida com prata. Em 5.6 c) têm-se a imagem da membrana de alumina anódica com os nanofios de prata dentro dos poros da membrana, comparando-se com a imagem 5.6 b) percebe-se que a membrana de alumina fica mais escura devido à presença de prata em seus

poros. Já em 5.6 d) é mostrada a imagem da membrana de alumina anódica com os nanofios de prata eletrodepositados presa a um suporte de vidro para as medidas de limitação óptica.

Para a obtenção de imagens de MEV de nanofios individuais, se fez necessário diluir a membrana em uma solução de NaOH a 5 mol/L. A Figura 5.7 mostra um MEV de um nanofio de prata obtido por eletrodeposição. Analisando essa imagem, percebe-se que o tamanho do nanofio é aproximadamente  $1.3\ \mu\text{m}$  e seu diâmetro aproximadamente 40 nm, dando uma razão de aspecto de aproximadamente 22.

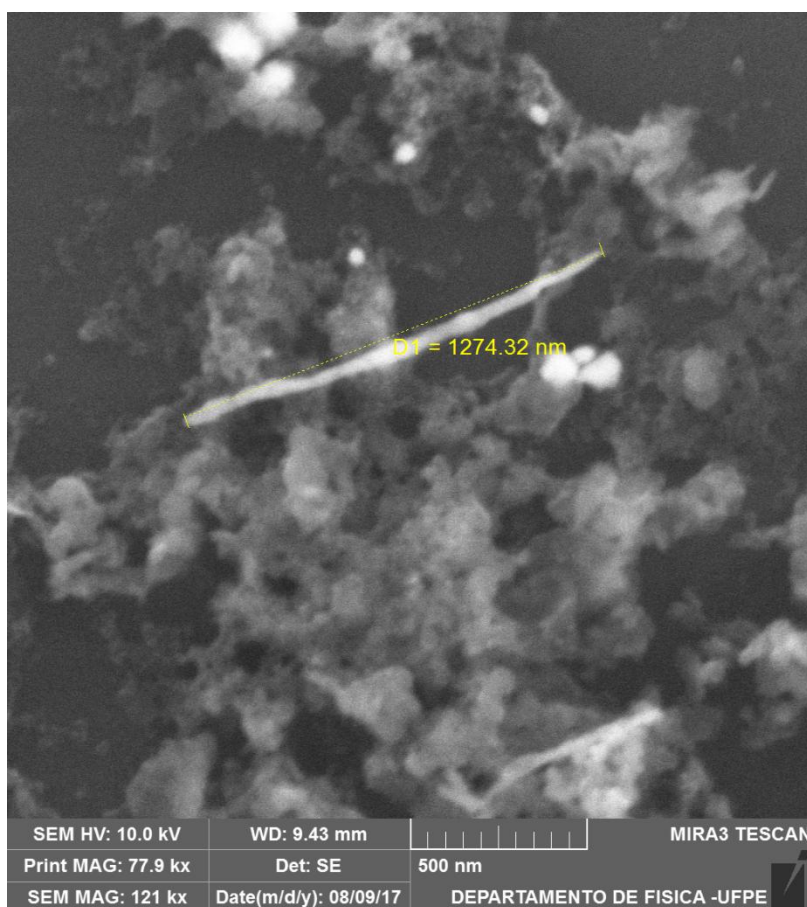


Figura 5.7 – Nanofio de prata individual.

Para a confirmação de que os nanofios são realmente de prata, foi feito um EDS da superfície da membrana. O gráfico abaixo mostra um espectro de EDS de uma região da membrana onde nanofios foram depositados. A pequena quantidade de prata presente no espectro deve-se à distância entre feixe de elétrons e o detector e também ao pequeno diâmetro do nanofio.

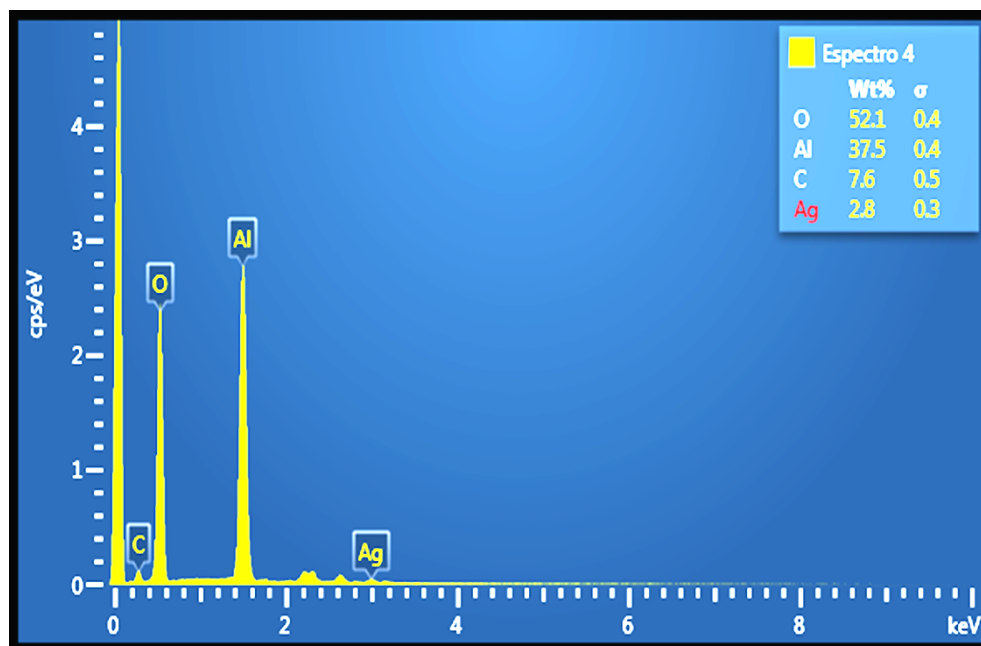


Figura 5.8 – a) EDS da superfície da membrana após a deposição dos nanofios.

Já na Figura 5.9, é feito um espectro de EDS do nanofio individual, neste caso foi necessário fazer a diluição da membrana em uma solução de NaOH com uma concentração de 5 mol / L. Neste segundo espectro de EDS percebe-se que há uma maior quantidade de prata, isso ocorre por que, na região onde feito o espectro há uma maior concentração de nanofios de prata.

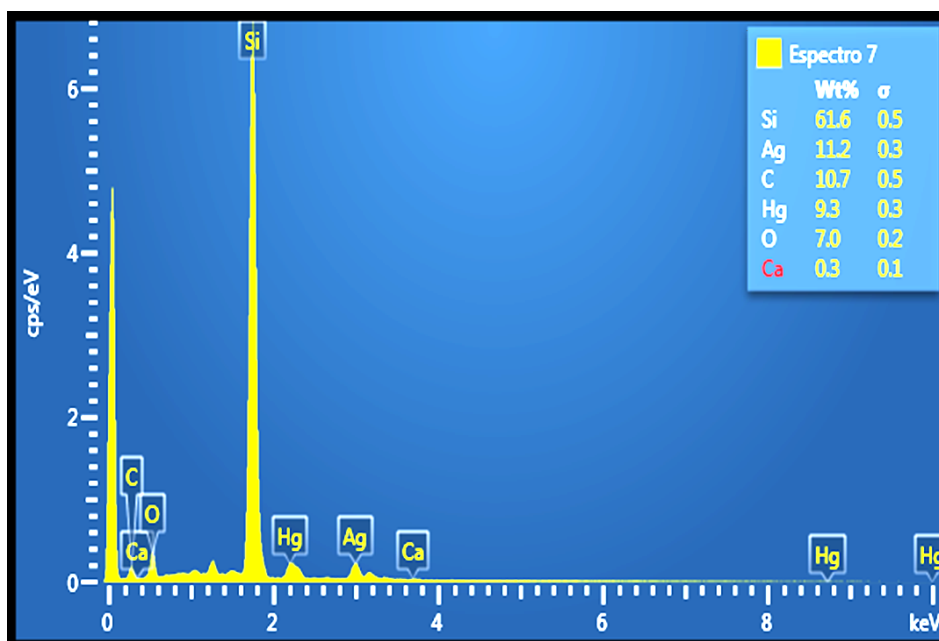


Figura 5.9– a) EDS do nanofio individual

Os outros elementos que são mostrados na imagem são devidos aos resíduos da membrana de alumina diluída, do NaOH restante na mesma e do substrato de Silício onde foi depositada a amostra para fazer as medidas.

Para confirmar que o elemento presente no nanofio é realmente prata foi feita o mapa de raio – X da amostra.

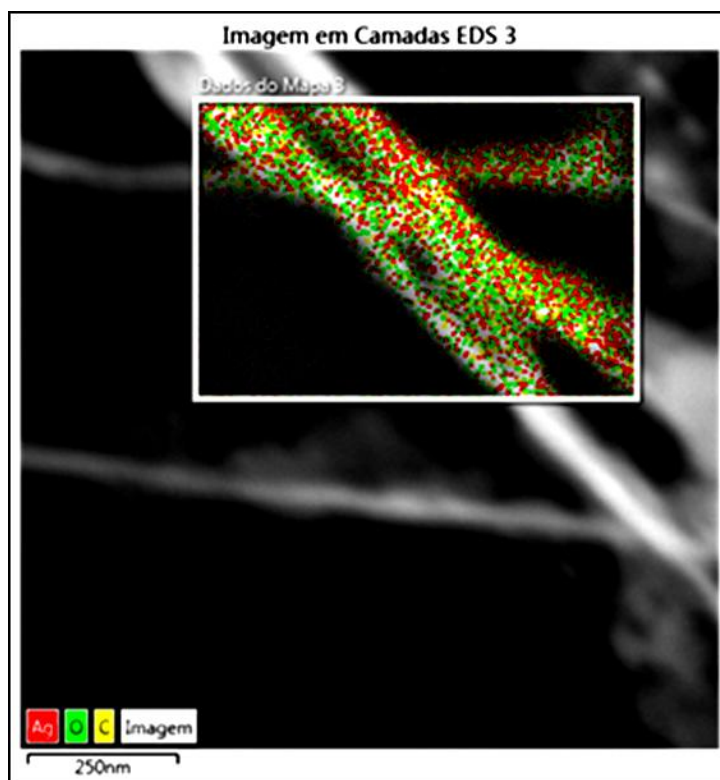


Figura 5.10 – Mapa de Raios – X dos nanofios de prata individuais

A Figura 5.10 mostra o mapa de raios – X dos nanofios de prata individuais. Os elementos químicos presentes são Prata (Ag) em vermelho, Oxigênio (O) em verde e Carbono (C) em amarelo. Pelas cores percebe-se que há uma maior abundância de prata, os outros dois elementos são provenientes do óxido restante e da queima de material presente no substrato.

## 5.2 Absorção Óptica Linear

Outra importante medida feita para a caracterização de materiais é a de absorção óptica linear. A espectroscopia de UV-VIS foi feita para determinar o coeficiente de absorção óptica linear do material. Este valor é importante para determinarmos os parâmetros utilizados para ajustar as curvas de absorção não linear das amostras. Nessa medida primeiro foi obtida a referência com ar, ou seja, sem nenhuma amostra no equipamento. Logo após foi feita uma

medida com a membrana de alumina anódica pura, e finalmente a membrana com os nanofios depositados em seu interior.

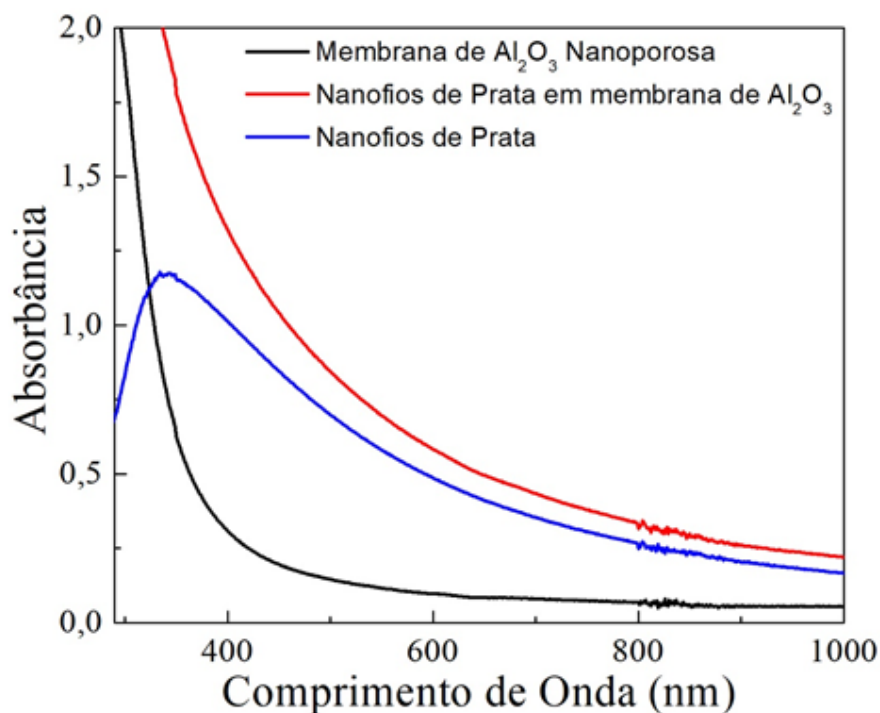


Figura 5.11 – Em preto o espectro de absorção da alumina, em vermelho da alumina com os nanofios de prata e em azul o espectro de absorção dos nanofios.

A Figura 5.11 mostra o espectro de absorção da alumina nanoporosa a linha preta; nela observa-se que a alumina é quase totalmente transparente no espectro visível com aumento na absorção próximo dos 400 nm. Em vermelho encontra-se o espectro de absorção da alumina preenchida com os nanofios de prata. Nele é possível perceber que há um aumento na absorção, e finalmente em azul o espectro de absorção somente dos nanofios de prata, mostrando a banda característica da prata próxima dos 400 nm. A curva azul foi obtida por subtração das outras duas curvas.

| Comprimento de onda<br>/Amostra           | 532 nm                 | 800 nm                 |
|-------------------------------------------|------------------------|------------------------|
| Membrana de alumina pura                  | 0,125 cm <sup>-1</sup> | 0,067 cm <sup>-1</sup> |
| Membrana de alumina com nanofios de prata | 0,75 cm <sup>-1</sup>  | 0,32 cm <sup>-1</sup>  |
| Somente nanofios de prata                 | 0,62 cm <sup>-1</sup>  | 0,249 cm <sup>-1</sup> |

Tabela 5.1 – Coeficiente de absorção linear da membrana de alumina pura, a membrana de alumina com os nanofios de prata e somente os nanofios de prata.

A tabela 5.1 mostra os coeficientes de absorção linear da membrana pura, da membrana com os nanofios de prata e apenas dos nanofios de prata.

### 5.3 Absorção Não Linear em Metamateriais Plasmônicos

A técnica descrita abaixo foi utilizada para estudar a absorção de dois fótons e absorção saturada no metamaterial cuja síntese foi descrita no capítulo 4.

#### 5.3.1 Técnica de limitação óptica

Como dito no capítulo 2, quando um feixe de luz de intensidade elevada passa através de um material o mesmo pode modificar suas propriedades. No estudo das propriedades ópticas não lineares propostas neste trabalho, a que mais se sobressai é a absorção não linear. Neste efeito, é estudada a mudança da transmitância com o aumento da intensidade do laser. Definimos o coeficiente de absorção não linear através da expressão:

$$\alpha = \alpha_0 + \alpha_2 I + \alpha_4 I^2 + \alpha_6 I^3 + \alpha_8 I^4 \quad , \quad (5.1)$$

sendo  $\alpha_0$  o coeficiente de absorção linear e  $\alpha_2$  o coeficiente de absorção não linear de segunda ordem e  $\alpha_4$  o coeficiente de absorção de 3ª ordem, etc. Partindo da equação que define as perdas ópticas de um meio:

$$dI/dz = -\alpha I \quad , \quad (5.2)$$

e utilizando a equação (5.1) considerando apenas o termo  $\alpha_2 I$  correspondente à absorção de dois fótons ficamos com:

$$dI/dz = -\alpha_0 I - \alpha_2 I^2 \quad . \quad (5.3)$$

Uma das formas de resolver a equação acima é integrando por partes, utilizando esta técnica de integração chegamos a seguinte equação:

$$I = \frac{(1-R)^2 I_0 e^{-\alpha_0 L}}{1 + (1-R) I_0 \alpha_2 L_{eff}} \quad , \quad (5.4)$$

onde  $R$  é a reflectância da amostra.

A Figura 5.11 mostra o esquema utilizado para técnica de limitação óptica.

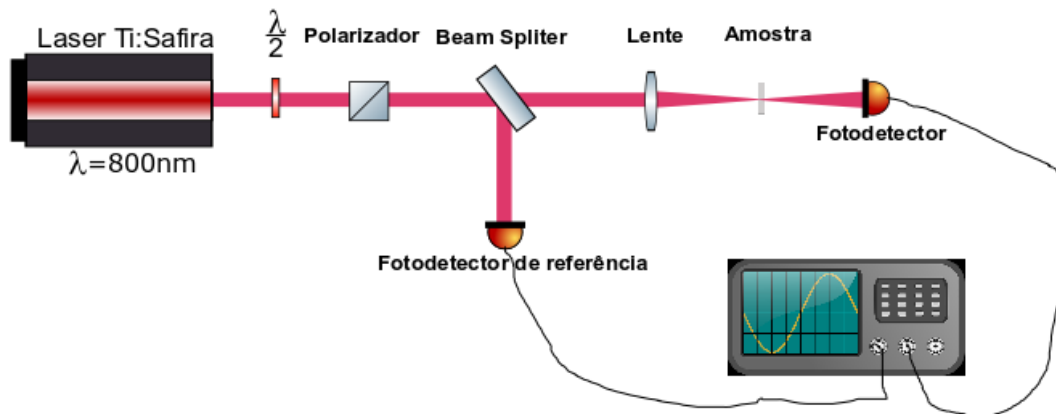


Figura 5.12 - Representação esquemática da montagem para as medidas de limitação óptica em 800 nm.

### 5.3.2 Absorção de dois fótons em 800 nm.

O primeiro estudo foi feito utilizando um laser de Ti:Safira bombeado por um Nd:YAG no comprimento de onda de 800 nm com uma taxa de repetição de 1 kHz e largura temporal do pulso de 100 fs. Foram utilizados também fotodetectores conectados a um osciloscópio; o primeiro fotodetector dá a informação da luz que vem direto do laser e que não interage com a amostra; já o segundo fotodetector é utilizado para analisar a luz que é transmitida pela amostra. Uma lente de distância focal 10 cm é colocada para a focalização da luz na amostra. A Figura 5.12 mostra o esquema de montagem do experimento. Para a calibração do experimento foi utilizado *dissulfeto de carbono* ( $CS_2$ ).

A Figura 5.13 mostra a intensidade de entrada em função da intensidade de saída. Os resultados mostram o comportamento da absorção linear (curva em preto), absorção linear mais absorção não linear (curva em vermelho) e os pontos experimentais em azul.

Assim, observa-se que a curva que se ajusta melhor aos pontos experimentais é soma da absorção linear com a absorção não linear. Neste experimento foi encontrado um valor de 2.2 cm/GW para o coeficiente de absorção não linear  $\alpha_2$  de segunda ordem, que está relacionado com a absorção de dois fótons, descrita na seção 2.4. A absorção de dois fótons é consequência da susceptibilidade não linear de 3ª ordem  $\chi^{(3)}$ . O valor de  $\alpha_2$  foi encontrado resolvendo as equações (5.3) e (5.4).

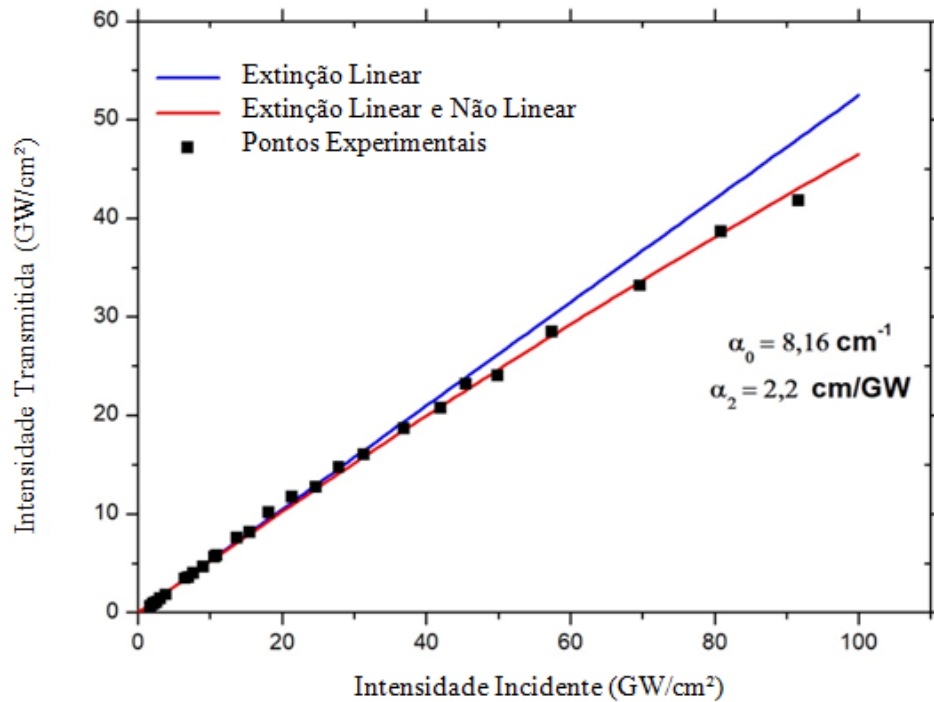


Figura 5.13 - Intensidade incidente x Intensidade de saída no laser de Ti: Safira

### 5.3.3 Absorção Multifotônica em 532 nm

Em 532 nm também foi feito o experimento de limitação óptica. O esquema utilizado é o mesmo que é mostrado na Figura 5.11 (esquema do 800 nm). A Figura abaixo mostra o resultado das medidas de limitação com o laser de 532 nm.

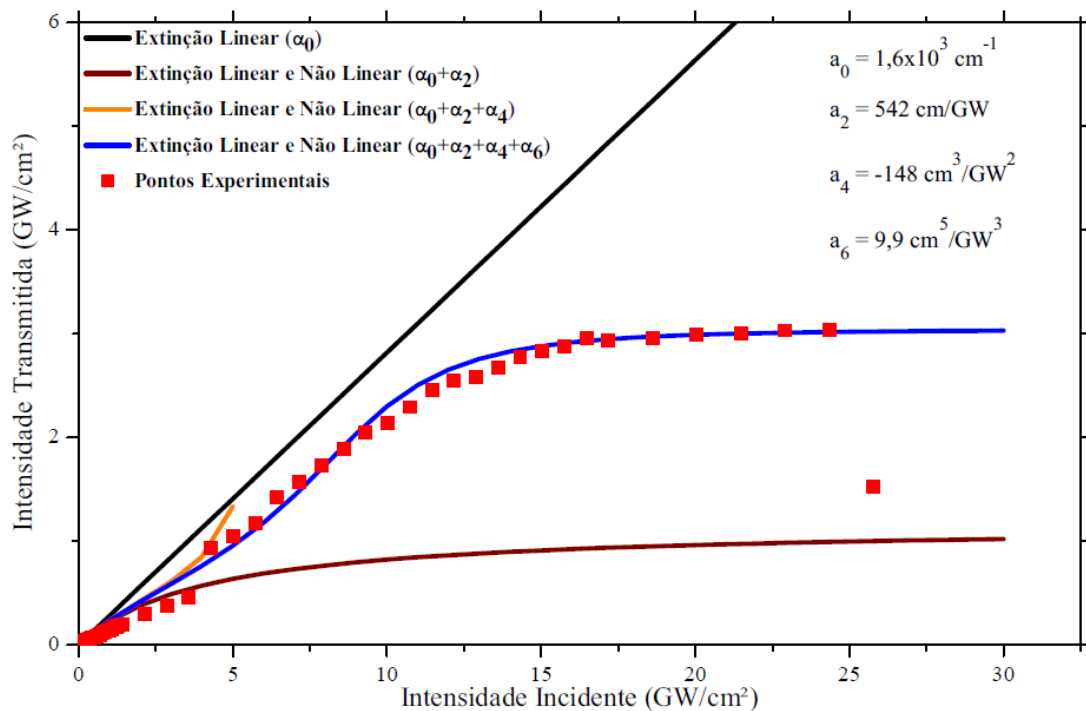


Figura 5.14 – Intensidade de entrada x Intensidade de saída para 532 nm.

Observando o gráfico acima percebe-se que a curva melhor se ajusta quando  $\alpha_2$ ,  $\alpha_4$  e  $\alpha_6$  são diferentes de zero. A curva preta na Figura 5.13 está relacionada apenas com o coeficiente com a absorção linear  $\alpha_0$ . Percebe-se que os pontos experimentais não se ajustam bem a esta curva. Já a curva em marrom inclui a absorção linear e o coeficiente de absorção de terceira ordem ( $\alpha_0 + \alpha_2$ ). Como pode – se observar, esta curva também não ajusta os pontos experimentais. A curva em laranja é a tentativa de ajuste para o coeficiente de absorção linear  $\alpha_0$  mais os coeficientes de absorção não linear de terceira e quinta ordem ( $\alpha_0 + \alpha_2 + \alpha_4$ ) estão presentes, neste caso os dados experimentais também não são ajustados. A linha em azul mostra o ajuste quando o coeficiente linear mais os coeficientes de terceira, quinta e sétima ordem ( $\alpha_0 + \alpha_2 + \alpha_4 + \alpha_6$ ) são diferentes de zero, sendo este o melhor ajuste encontrado para os pontos experimentais. Para encontrarmos os valores de  $\alpha_0$ ,  $\alpha_2$ ,  $\alpha_4$  e  $\alpha_6$  foi necessário resolver numericamente a equação 5.2 incluindo os termos de quinta e sétima ordem, encontrando os valores de  $\alpha_0 = 1.6 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\alpha_2 = 542 \text{ cm/GW}$ ,  $\alpha_4 = -148 \text{ cm}^3/\text{GW}^2$  e  $\alpha_6 = 9.9 \text{ cm}^5/\text{GW}^3$  como valores que melhores ajustaram a curva da Figura 5.13. Os efeitos não lineares de alta ordem que são demonstrados acima podem ser decorrentes de um efeito não linear em cascata. Os termos não lineares  $\alpha_2$ ,  $\alpha_4$ ,  $\alpha_6$  estão relacionados com o tensor de susceptibilidade não linear de terceira ordem ( $\chi^{(3)}$ ) de quinta ordem ( $\chi^{(5)}$ ) e de sétima ordem ( $\chi^{(7)}$ ).

## 6 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS

Neste trabalho foi proposto sintetizar e caracterizar a absorção não linear de uma metaestrutura composta de nanofios de prata embebidos em uma membrana de alumina. Os resultados obtidos são mostrados no capítulo anterior. Imagens de MEV mostraram que a amostra foi sintetizada de acordo com a proposta inicial e espectros de EDS e Mapas de Raios – X mostraram a composição da amostra. Foi feito um espectro de absorção UV-VIS que é compatível com o que se encontra na literatura.

Para a caracterização da absorção não linear foi feito um experimento de limitação óptica utilizando lasers em 800 nm e 532 nm. Os resultados obtidos são mostrados no capítulo 5. No experimento utilizando um laser de Ti:Safira em 800 nm percebe-se que a curva não se ajusta bem apenas com absorção linear, sendo necessário introduzir um termo de absorção não linear de terceira ordem. Já no experimento de utilizando um laser de Nd:YAG em 532 nm foi demonstrado que é necessário incluir termos de até sétima ordem para que se obtenha um bom ajuste na curva.

Como perspectivas futuras serão feitas medidas de  $z$  – scan ou  $D4\sigma$  na amostra para uma melhor caracterização da absorção não linear. Também pretende-se fazer experimentos de pump – probe neste tipo de amostra para obter uma caracterização mais completa da amostra. Também serão desenvolvidas outras metaestruturas e serão estudados efeitos não lineares utilizando as técnicas descritas acima.

## REFERÊNCIAS

- [1] D.K. Gramotnev and S.I. Bozhevolnyi. *Plasmonics beyond the diffraction limit*. Nat. Photonics, 4(2):83–91, 2010.
- [2] R. Zia, J.A. Schuller, A. Chandran, and M.L. Brongersma. *Plasmonics: the next chip-scale technology*. Mater. Today, 9(7):20–27, 2006.
- [3] D. Peyrade, Y. Chen, L. Manin-Ferlazzo, A. Lebib, N. Grandjean, D. Coquillat, R. Legros, and J.P. Lascaray. *Fabrication of gan photonic crystals for 400 nm wavelength*. Microelectron. Eng., 57:843–849, 2001.
- [4] J.D. Joannopoulos, P.R. Villeneuve, and S. Fan. *Photonic crystals: putting a new twist on light*. Nature, 386(6621):143–149, 1997.
- [5] M.P. Bernal, J. Amet, J. Safioui, F. Devaux, M. Chauvet, J. Salvi, and FI Baida. *Pyroelectric control of the superprism effect in a lithium niobate photonic Crystal in slow light conFiguration*. Appl. Phys. Lett., 98:071101, 2011.
- [6] M. Roussey, M.P. Bernal, N. Courjal, D. Van Labeke, FI Baida, and R. Salut. *Electro-optic effect exaltation on lithium niobate photonic crystals due to slow photons*. Appl. Phys. Lett., 89:241110, 2006.
- [7] J. Amet, FI Baida, GWBurr, and M.P. Bernal. *The superprism effect in lithium niobate photonic crystals for ultra-fast, ultra-compact electro-optical switching*. Photonics and Nanostructures-Fundamentals and Applications, 6(1):47–59, 2008.
- [8] B.E.A. Saleh, M.C. Teich, and B.E. Saleh. *Fundamentals of photonics*, volume 22. Wiley Online Library, 1991.
- [9] S.A. Maier, M.L. Brongersma, P.G. Kik, S. Meltzer, A.A.G. Requicha, B.E. Koel, and H.A. Atwater. *Plasmonics-a route to nanoscale optical devices*. Adv. Mater., 15(7-8):1501–1505, 2001.
- [10] J.R. Krenn, B. Lamprecht, H. Ditlbacher, G. Schider, M. Salerno, A. Leitner, and F.R. Aussenegg. *Non-diffraction-limited light transport by gold nanowires*. Mater. Today, 60(5):663–669, 2002.
- [11] H. Raether. *Surface plásmos*. Springer-Verlag Berlin, 1988.
- [12] M. Dragoman and D. Dragoman. *Plasmonics: Applications to nanoscale terahertz and optical devices*. Prog. Quantum Electron., 32(1):1–41, 2008.
- [13] G. Schider A. Hohenau A. Leitner F. R. Aussenegg J. R. Krenn, H. Ditlbacher. *Surface plasmon micro- and nano-optics*. J. Microscopy, 209(3):167–172, 2003.
- [14] R.H. Ritchie. *Plasma losses by fast electrons in thin films*. Phys. Rev., 106:874–881, Jun 1957.

- [18] DL Mills and E. Burstein. *Polaritons: the electromagnetic modes of media*. Reports on Progress in Physics, 37:817, 1974.
- [19] S.A. Maier. *Plasmonics-towards subwavelength optical devices*. Current Nanoscience, 1(1):17–22, 2005.
- [20] E. Ozbay. *Plasmonics: Merging photonics and electronics at nanoscale dimensions*. Science, 311(5758):189–193, 2006.
- [21] W.L. Barnes, A. Dereux, and T.W. Ebbesen. *Surface plasmon subwavelength optics*. Nature, 424(14):824–830, 2003.
- [22] M. Mansuripur, A.R. Zakharian, A. Lesuffleur, S.H. Oh, R.J. Jones, N.C. Lindquist, H. Im, A. Kobayakov, and J.V. Moloney. *Plasmonic nano-structures for optical data storage*. Opt. Express, 7505:14001–14014, 2009.
- [23] K. Kneipp, M. Moskovits, and H. Kneipp. *Surface-enhanced raman scattering*. Phys. Today, 60(11):40–46, 2007.
- [24] F. Keilmann. *Surface-polariton propagation for scanning near-field optical microscopy application*. J. Microscopy, 194(2-3):567–570, 1999.
- [25] J. Homola, S.S. Yee, and G. Gauglitz. *Surface plasmon resonance sensors: review*. Sens. Actuators, B, 54(1-2):3–15, 1999.
- [26] H.A. Atwater and A. Polman. *Plasmonics for improved photovoltaic devices*. Nat. Mater., 9(3):205–213, 2010.
- [27] M.L. Brongersma, J.W. Hartman, and H.H. Atwater. *Plasmonics: Electromagnetic energy transfer and switching in nanoparticle chain-arrays below the diffraction limit*. Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 582:H10.5, 1999.
- [28] S.I. Bozhevolnyi. *Plasmonic Nano-Guides and Circuits*. 2008.
- [29] K. Hassan, J.C. Weeber, L. Markey, A. Dereux, A. Pitilakis, O. Tsilipakos, and E.E. Kriezis. *Thermo-optic plasmo-photonic mode interference switches based on dielectric loaded waveguides*. Appl. Phys. Lett., 99(24):241110–241110, 2011.
- [30] J.R. Salgueiro and Y.S. Kivshar. *Nonlinear couplers with tapered plasmonic waveguides*. Opt. Express, 20(9):9403–9408, 2012.
- [31] A. Boltasseva, V.M. Shalaev, *Fabrication of optical negative-index metamaterials: Recent advances and outlook*, In *Metamaterials*, Volume 2, Issue 1, 2008, Pages 1-17.
- [32] V.M. Agranovich, Y.R. Shen, R.H. Baughman, A.A. Zakhidov. *Linear and nonlinear wave propagation in negative refraction metamaterials*. Phys Rev B 69:165112 (2004)
- [33] A.K. Popov, V.M. Shalaev. *Negative-index metamaterials: second-harmonic generation, Manley–Rowe relations and parametric amplification*. Appl Phys B 84:131–137, (2006).

- [34] S.C. Zilio, *Óptica Moderna*. Instituto de Física de São Carlos. Universidade de São Paulo. 2009.
- [35] J. D. Jackson, *Classical Electrodynamics* (3rd ed.). New York: Wiley (1998).
- [36] S. Bhagavantam and P.V. Pantulu. *Generalized symmetry and Neumann's Principle*. Proceedings - Mathematical Sciences. 1967. Vol. 1, pp 33–39.
- [37] R. W. Boyd. *Nonlinear Optics*. Academic Press, 2008.
- [38] A. S. Reyna Ocas. *Investigação de efeitos ópticos não lineares de terceira e quinta ordens em colóides metálicos*. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Pernambuco. CCEN. Física, 2013.
- [39] A. Yu. L. V. Keldysh Il'inskii. *Electromagnetic Response of Material Media*. Springer, 1994.
- [40] D.R. Smith, W.J Padilla, D.C Vier, S.C Nemat-Nasser, S. Schultz (2000) *Composite medium with simultaneously negative permeability and permittivity*. Phys Rev Lett 84:4184–4187.
- [41] V.G Veselago (1968) *Electrodynamics of substances with simultaneously negative values of  $\epsilon$  and  $\mu$* . Sov Phys Usp 10:509–51.
- [42] A.L. Rakhmanov, A.M. Zagoskin, S. Savel'ev, F. Nori Phys. Rev. B, 77 (2008), Article 144507.
- [43] W. Cai, and V. Shalaev, *Optical Metamaterials: Fundamentals and Applications* Springer, New York. (2009).
- [44] K. Bertoldi, P.M. Reis, S. Willshaw and T. Mullin. *Negative Poisson's Ratio Behavior Induced by an Elastic Instability*. Advanced Materials, 22: 361-366, 2010.
- [45] C. Christophe. *Electromagnetic metamaterials : transmission line theory and microwave applications: the engineering approach*. Wiley-Interscience publication, 1969.

- [46] Metamorphose <http://www.metamorphose-vi.org>. acesso em Maio, 2017.
- [47] A.Lakhtakia, T.G Mackay (2007) *Meet the metamaterials*. Opt Photon News 18:32–39.
- [48] D.J Barber, I.C Freestone (1990) *An investigation of the origin of the color of the Lycurgus cup by analytical transmission electron-microscopy*. Archaeometry 32:33–45.
- [49] J. B. Pendry, (2000). "Negative Refraction Makes a Perfect Lens". Physical Review Letters. **85** (18): 3966–3969.
- [50] V. G. Kravets, F. Schedin, S. Taylor, D.Viita, and A.N. Grigorenko, *Plasmonic resonances in optomagnetic metamaterials based on double dot arrays*, Opt. Express 18, 9780-9790 (2010).
- [51] Shi, J. H. et al. *Dual-polarity metamaterial circular polarizer based on giant extrinsic chirality*. Sci. Rep. 5, (2015).
- [52] S. Tang, D. J. Cho, H. Xu, W. Wu, Y. R. Shen, and L. Zhou, *Nonlinear responses in optical metamaterials: theory and experiment*, Opt. Express 19, 18283-18293 (2011).
- [53] N. Fang et al. *Sub-diffraction-limited optical imaging with a silver superlens*. Science 308 5721 (2005): 534-7.
- [54] A. J. Danner, *Visualizing invisibility: Metamaterials-based optical devices in natural environments*, Opt. Express 18, 3332-3337 (2010).
- [55] J. D. Jackson, *Classical Electrodynamics* (3rd ed.). New York: Wiley (1998).
- [56] K. Kato ; N. Umemura ; T. Okamoto ; T. Mikami; *Modified Sellmeier equations for ZnGeP<sub>2</sub> in the 0.97-1640 $\mu$ m range*. Proc. SPIE 7917 (2011).
- [57] M. Fox, *Optical Properties of Solids* Oxford University Press, New York, (2001).

- [58] S.H.Lee, C.M.Park, Y.M.Seo, and C.K.Kim. *Reversed Doppler effect in double negative metamaterials* Phys. Rev. B 81, 241102 (2010).
- [59] C. R. Simovski, P. A. Belov, A. V. Atrashchenko, & Y. S. Kivshar. *Wire metamaterials: physics and applications*. Adv. Mater. 24, 4229–4248 (2012).
- [60] P. A. Belov, et al. *Strong spatial dispersion in wire media in the very large wavelength limit*. Phys. Rev. B 67, 113103 (2003).
- [61] B. M. Wells, A. V. Zayats, & V. A. Podolskiy, *Nonlocal response of plasmonic nanorod metamaterials*. Paper JTh2A.81 in CLEO: QELS-Fundamental Science (OSA, 2012).
- [62] M. G. Silveirinha. *Nonlocal homogenization model for a periodic array of  $\epsilon$ -negative rods*. Phys. Rev. E 73, 046612 (2006).
- [63] B. M. Wells, A. V. Zayats, & V. A. Podolskiy, *Nonlocal response of plasmonic nanorod metamaterials*. Paper JTh2A.81 in CLEO: QELS-Fundamental Science (OSA, 2012).
- [64] I. L. Soroka, et al. *Template-based multiwalled TiO<sub>2</sub>/iron oxides nanotubes: structure and magnetic properties*. J Appl Phys, 106 (8) (2009), pp. 084313-084317
- [65] Haberkorn, N., Lechmann, M. C., Sohn, B. H., Char, K., Gutmann, J. S. and Theato, P. (2009), *Templated Organic and Hybrid Materials for Optoelectronic Applications*. Macromol. Rapid Commun., 30: 1146–1166.
- [66] Pan S, Rothberg LJ. *Interferometric sensing of biomolecular binding using nanoporous aluminum oxide templates*. Nano Lett 2003;3(6):811–4.
- [67] Biao Wei et al. *Preparation of photonic crystals made of air pores in anodic alumina*. Nanotechnology 2007;18(36):365601.
- [68] Masuda, H. & Fukuda, K. *Ordered Metal Nanohole Arrays Made by a Two-Step Replication of Honeycomb Structures of Anodic Alumina*. Science, American Association for the Advancement of Science, 1995, 268, 1466-1468

- [69] Storm J., Chen J. H., Ling X. S., Zandergen H.W. and Dekker C., *Fabrication of solid-state nanopores with single-nanometre precision*, nature materials, Vol. 2, 2003, pp.537-540.
- [70] E. Padrón Hernández. *Características microestruturais e propriedades magnéticas de arranjos de nanofios magnéticos*. Tese de doutorado, Universidade Federal de Pernambuco(2009).
- [71] Ebothé J., Ahmed W., *Nanofabrication using Nanomaterials*, One Central Press, Reino Unido, 1 Ed. 2014
- [72] Shimizu K., Habazaki H., Skeldon P., Thompson G. E., Wood, G. C., *Comparison of depth profiling analysis of a thick, electrolytically-colored porous alumina film by EPMA and GDOES*, Surface and Interface Analysis, Vol. 27, No.12, 1999, pp. 1046 – 1049.
- [73] Santos A., Kumeria T., Losic D., *Nanoporous anodic alumina: A versatile platform for optical biosensors*, Materials, Vol. 7, No. 6, 2014, pp. 4297 – 4320.
- [74] Shaoguang Yang, Hao Zhu, Dongliang Yu, Zhiqiang Jin, Shaolong Tang, Youwei Du, *Preparation and magnetic property of Fe nanowire array*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, Volume 222, Issue 1, 2000, Pages 97-100.
- [75] R. L. Zong, J. Zhou, Q. Li, B. Du et al., *Synthesis and Optical Properties of Silver Nanowire Arrays Embedded in Anodic Alumina Membrane* J. Phys. Chem. B 108, 16713 (2004).
- [76] H. Dang and V. P. Singh, *Nanowire CdS-CdTe Solar Cells with Molybdenum Oxide as Contact*. Sci. Rep. 5, 14859 (2015).